

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS DE
CARBONO COM RECURSO A VÁRIOS ADSORTIVOS**

Isabel Pestana da Paixão Cansado

Sob a orientação do Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott



143 806

**Grupo de Química de Superfícies
Departamento de Química**

2003

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri

521.1



Departamento de Química

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS DE
CARBONO COM RECURSO A VÁRIOS ADSORTIVOS

Dissertação apresentada à Universidade de Évora
Para obtenção do grau de Doutor em Química

Isabel Pestana da Paixão Cansado

Sob orientação de:

Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott

Évora

2003

(Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri)

AGRADECIMENTOS

Ao terminar este trabalho, gostaria de deixar aqui expresso o meu agradecimento a todas as pessoas e entidades que de formas bem diferentes contribuíram para a sua realização.

Embora saiba que, por muito que escreva, nunca poderei expressar a minha profunda gratidão, quero contudo registar algumas palavras de apreço.

Ao meu orientador, Professor Doutor Peter Carrott, *quero agradecer* pela confiança que depositou em mim permitindo que eu fizesse parte do grupo de Química das Superfícies, pela sua orientação contínua e pela disponibilidade manifestada, pelas longas e frutíferas discussões científicas, pela serenidade com que ouvia as minhas dúvidas e preocupações e por todos os esclarecimentos e sugestões transmitidos no decorrer do trabalho.

À Professora Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott, *agradeço* pelo carinho com que sempre me acolheu, pelos seus ensinamentos, pela garra com que procura a solução para os mais diversos problemas e pelo seu dinamismo contagiante e por fim pela ajuda preciosa com a leitura atenciosa desta tese.

À Universidade de Évora, ao Departamento de Química da Universidade de Évora e ao Centro de Geofísica da Universidade de Évora agradeço a disponibilidade dos equipamentos e de todas as condições imprescindíveis na realização das diferentes etapas deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional (FEDER) *agradeço* a bolsa de doutoramento BD 4176/96 que me foi concedida no âmbito do programa PRAXIS XXI, projecto nº PRAXIS/3/3.1/MMA/ 1781/ 95, *agradeço* também ao *Fundo Social Europeu*, o *apoio financeiro concedido no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio*.

Aos meus amigos e colegas, Cristina Galacho, António Candeias, João Nabais e Paulo Mourão *quero agradecer* pelo excelente companheirismo que reina no laboratório de investigação, pela alegria que anima os nossos dias de trabalho, por todo o apoio disponibilizado e pelos momentos de reflexão e discussão científica.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Química da Universidade de Évora *agradeço* o apoio que sempre me disponibilizaram.

À Ana e à Cristina *agradeço* a ajuda, a boa disposição e a companhia nos dias mais longos passados no laboratório de Química das Superfícies.

À minha família *quero agradecer* todo o carinho, apoio e incentivo que me transmitiram durante a realização deste trabalho.

Ao meu marido *agradeço* o seu incentivo, a sua compreensão, a tranquilidade com que escutou os meus desabafos, enfim, o apoio incondicional....

RESUMO

O trabalho apresentado nesta tese consiste na obtenção, validação e disponibilização de dados padrão para a adsorção de benzeno, metanol e diclorometano a 298 K e de neopentano a 273 K em materiais de carbono. Os dados padrão foram obtidos em negros de fumo e utilizados para analisar as isotérmicas obtidas em materiais microporos. A adsorção dos vários adsorvivos põe em evidência a presença de efeito de peneiro molecular, que alguns adsorventes exibem, face à adsorção dos mesmos. A identificação do efeito de peneiro molecular reveste-se de grande importância no que se refere à determinação dos tamanhos de poros e de distribuições de tamanhos de poros (PSD). Complementa-se, o trabalho, com a preparação de uma série de carvões activados (AC) com graus de queima que variam de 4 a 90%, obtidos a partir de fibras de poli (tereftalato de etileno) (PET) por activação física com o dióxido de carbono a 1073 K. Adicionalmente e visando o aumento da selectividade dos AC preparados, procedeu-se à modificação textural por deposição de carbono com recurso à pirólise de benzeno a elevadas temperaturas (CVD).

Os vários adsorventes foram caracterizados quimicamente por análise elementar (AE) e foram ainda realizados estudos cinéticos de adsorção de gases, nomeadamente N_2 , O_2 , CH_4 e CO_2 , que permitiram identificar a presença de propriedades selectivas. A caracterização estrutural dos mesmos foi inferida por adsorção de azoto a 77 K, benzeno, metanol e diclorometano a 298 K e neopentano a 273 K. A interpretação e análise das respectivas isotérmicas foram efectuadas recorrendo aos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e α_s e às equações de Frenkel-Halsey-Hill (FHH), Dubinin-Radushkevich (DR) e Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK). A utilização conjunta dos vários métodos e equações permitiu a complementaridade da informação possibilitando a caracterização mais abrangente dos vários adsorventes.

Na caracterização estrutural de materiais de carbono, com recurso a medidas de adsorção, o azoto é, sem dúvida, o adsorvivo mais utilizado. Refira-se, que já foram publicados vários trabalhos com base na adsorção de adsorvivos orgânicos e que recomendam a sua utilização. Mas, apesar destas recomendações e das vantagens amplamente reconhecidas do método α_s para a interpretação das referidas isotérmicas, até à realização deste trabalho, não era viável a aplicação do método supracitado à adsorção de moléculas orgânicas, devido à quase inexistência de dados padrão.

Na definição de dados padrão, a representação das isotérmicas de adsorção de C_6H_6 , CH_3OH e CH_2Cl_2 nos negros de fumo sob uma forma normalizada não permitiu a obtenção de uma curva única. Assim, foram disponibilizadas, para cada adsorativo, duas séries de dados padrão, uma com base na adsorção no Elftex 120 e outra com base no N375. Os dados assim obtidos foram designados de *dados de referência*.

A validação dos dados de referência foi efectuada através da adsorção em negros de fumo, em materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular, designados Takeda, em materiais de carbono superactivados, designados Maxsorb, e nos AC obtidos a partir das fibras de PET. O valor do volume microporoso total e da área externa dos diferentes materiais de carbono determinados com base nas duas séries de dados de referência exibem desvios que são desprezáveis e não permitem recomendar a utilização de uma série de dados em detrimento da outra para todos os adsorativos.

Os volumes microporosos determinados na série Maxsorb pela adsorção dos 4 adsorativos orgânicos face aos valores obtidos pela adsorção de N_2 a 77 K exibem desvios negativos na ordem de 10%. Na série Takeda, é de referir a ausência de adsorção de neopentano, e que algumas amostras exibem uma diferença significativa de volume microporoso determinado por adsorção de benzeno face ao valor determinado pela adsorção de N_2 a 77 K, o que pode ser atribuído à presença de efeito de peneiro molecular.

A análise das diferentes isotérmicas obtidas nas amostras da série Takeda põe em relevo a presença de efeito molecular face a alguns adsorativos orgânicos, mas o mais surpreendente é que a utilização da equação de Stoeckli na análise destas isotérmicas permite a obtenção de tamanhos de poros semelhantes, ($d_p = 0.65 \pm 0.03$ nm), para três amostras, que são a TX2, a T5A e a T4A. Por outro lado, os valores de d_p obtidos com base na adsorção de N_2 a 77 K são em todos os casos superiores, mas evoluem em sentido contrário ao esperado, pondo em evidência o efeito de peneiro molecular face à adsorção de N_2 . Um facto relevante é que só com base na adsorção de moléculas orgânicas foi possível pôr em evidência a presença do efeito de peneiro molecular face à adsorção de N_2 em todas as amostras desta série. Estes factos aconselham o uso de cuidados redobrados quanto à utilização da adsorção de N_2 na determinação de PSD's e em métodos de análise baseados na simulação molecular ou DFT ou ainda na teoria do preenchimento volúmico dos microporos em AC com estas características.

ABSTRACT

The work presented in this thesis consisted in obtaining, validating and making available standard data for the adsorption of benzene, methanol and dichloromethane at 298K and of neopentane at 273K on carbon materials. The standard data were obtained on carbon blacks and used to analyse adsorption isotherms obtained on microporous carbon materials. The adsorption of various adsorptives allowed the detection of the molecular sieve effects that were exhibited by some adsorbents. The identification of these effects is of great importance in relation to the determination of pore sizes and pore size distributions. The work was complemented with the preparation of a series of activated carbons (AC) with burn-offs between 4 and 90% obtained from poly(ethylene terephthalate) (PET) fibres by physical activation in carbon dioxide at 1073K. In addition, and with a view to increasing the selectivity of the AC prepared, studies of textural modification by high temperature pyrolysis of benzene (CVD) were carried out.

The various adsorbents were characterised chemically by elemental analysis and kinetic studies of gas adsorption, namely of N₂, O₂, CH₄ and CO₂, which allowed the identification of the presence of selective properties, were also carried out. The structural characterisation of the adsorbents was inferred by adsorption of nitrogen at 77K, of benzene, methanol and dichloromethane at 298K and of neopentane at 273K. The interpretation and analysis of the corresponding isotherms was carried out by means of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) and α_s methods and the Frenkel-Halsey-Hill (FHH), Dubinin-Radushkevich (DR) and Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) equations. The combined use of various methods and equations provided complementary information which permitted a more complete characterisation of the various adsorbents.

For the structural characterisation of carbon materials, with recourse to adsorption measurements, nitrogen is undoubtedly the most used adsorptive. A number of papers on the adsorption of organic adsorptives, which recommend their use, have also been published. However, despite these recommendations and the well known advantages of the α_s method for the interpretation of adsorption isotherms, the application of the method to organic adsorptives had not been viable, until the realisation of the present work, due to the almost inexistence of standard data.

For the definition of standard data, the adsorption isotherms of C_6H_6 , CH_3OH and CH_2Cl_2 on the carbon blacks were represented in the normalised form. For each adsorptive it was found that a unique curve was not obtained and, for this reason, two series of standard data, one based on Elftex 120 and the other on N375 were defined for each adsorptive. The data thus obtained were designated reference data.

The validation of the reference data was carried out by analysis of adsorption isotherms determined on the carbon blacks, Takeda carbon molecular sieves, Maxsorb super activated carbons and the AC obtained in this work from PET fibres. The values of total micropore volume and of external area of the different carbon materials determined on the basis of the two series of reference data exhibited deviations which were negligible and which did not allow the recommendation of one series in preference to the other for all of the adsorptives.

The micropore volumes determined on the Maxsorb series by the adsorption of the 4 organic adsorptives, in comparison with the corresponding values obtained by the adsorption of N_2 at 77K, exhibited negative deviations of the order of 10%. With the Takeda series, the lack of adsorption of neopentane was notable, as was the fact that some samples exhibited a significant difference between micropore volumes determined by benzene and by N_2 at 77K, which could be attributed to the presence of a molecular sieve effect.

The analysis of the different isotherms obtained on the Takeda series samples highlighted the presence of the molecular sieve effect in relation to some organic adsorptives. However, the most surprising observation was that the use of the Stoeckli equation for the analysis of the isotherms gave rise to very similar pore sizes ($d_p = 0.65 \pm 0.03$ nm), for the three samples TX2, T5A and T4A. On the other hand, the values of d_p obtained on the basis of N_2 adsorption at 77K were in all cases superior, but increased in the opposite sense to that expected, indicating a molecular sieve effect with N_2 . It is noteworthy that only on the basis of the adsorption of the organic adsorptives was it possible to detect the presence of the molecular sieve effect with N_2 on all of the samples of this series. These facts counsel the use of redoubled care when using N_2 adsorption for the determination of PSDs on the basis of analysis methods based on molecular simulation or DFT, or even on the theory of volume filling of micropores, with AC with these characteristics.

RESUME

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat passe par l'obtention, la validation et la disponibilité des données de références pour l'adsorption de C_6H_6 , CH_2Cl_2 , CH_3OH à 298 K et $C(CH_3)_4$ à 273 K sur des matériaux de carbone. Les données de référence ont été obtenues dans des noirs de charbons et ont été utilisées pour l'analyse des isothermes obtenues sur des matériaux microporeux. L'adsorption de plusieurs adsorbats a permis de mettre en relief l'effet de tamis pour l'adsorption par rapport à ceux-ci. L'identification de l'effet de tamis est très important en ce que concerne l'obtention des dimensions de pores ainsi que leurs PSD's. Le travail est complété avec la préparation d'une série de charbons actifs (AC) avec des taux d'usure qui varient de 4 à 90%, préparés avec des fibres de poli(téréphtalique de éthylène) (PET), avec le CO_2 comme agent activant à 1073 K. Ayant comme objectif l'augmentation de la sélectivité des AC, on a induit des changements de la texture par déposition de carbone en ayant recours à la pyrolyse du benzène à des températures élevées (CVD).

Les différents solides ont été caractérisés chimiquement au moyen de l'analyse élémentaire (AE). Et des études cinétiques d'adsorption des différents gaz ont d'autre part été réalisées, plus particulièrement le N_2 , O_2 , CH_4 et CO_2 et celles-ci ont permis d'identifier les propriétés sélectives de ces solides. La caractérisation structurale a été menée à bon terme par l'adsorption de N_2 à 77 K et C_6H_6 , CH_2Cl_2 et CH_3OH à 298 K et $C(CH_3)_4$ à 273 K. L'interprétation des isothermes d'adsorption a été réalisée en ayant recours à des méthodes et des équations connues, comme par exemple les méthodes de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et α_s et les équations de Frenkel-Halsey-Hill (FHH), Dubinin-Radushkevich (DR) et Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK). L'utilisation de l'ensemble des équations et des méthodes d'analyse permet une caractérisation plus complète des adsorbants.

Pour la caractérisation structurale des matériaux de carbone, en ayant recours à des mesures d'adsorption, l'azote est souvent utilisé. Il faut dire que beaucoup de travaux publiés utilisent et recommandent l'utilisation des hydrocarbures. Malgré les grands avantages de la méthode α_s pour l'interprétation des isothermes, l'application de celle-ci n'était pas viable dû à l'absence de données de références pour ces adsorbats.

Pour l'obtention des données référence, la présentation des isothermes obtenues dans les noirs de charbons, sous une forme réduite, n'a pas permis l'obtention d'une courbe unique. Dans ce contexte, pour chaque gaz ou vapeur, deux séries de données de références ont été rendues disponibles, une ayant comme base l'adsorption dans le noir de charbon désigné N375 et l'autre dans l'Elfex 120.

La validation des données a été réalisée à travers l'adsorption sur des noirs de charbons, sur des matériaux de carbone ayant des propriétés de tamis moléculaire, sur des matériaux de carbone super-actifs et sur des AC obtenus à partir de fibres de PET. L'obtention du volume microporeux total et de l'aire externe des différents matériaux de carbone avec les deux séries de données de références présente des différences négligeables, ce qui empêche la recommandation d'une série en faveur de l'autre.

Les volumes microporeux de la série Maxsorb, obtenus par l'adsorption des 4 adsorbats organiques présentent une différence négative d'environ 10% par rapport à ceux obtenus par l'adsorption du N₂ à 77 K. Pour la série Takeda, on note l'absence d'adsorption du néopentane et pour le benzène certains échantillons présentent une différence significative du volume microporeux, ce qui peut être expliqué par la présence des propriétés de tamis.

De l'analyse de l'adsorption sur les AC de la série Takeda ressort la présence de l'effet de tamis par rapport à certains molécules organiques, mais le plus surprenant c'est que l'application de l'équation de Stoeckli permet l'obtention des dimensions de pores qui sont semblables ($d_p = 0.65 \pm 0.03 \text{ nm}$), pour trois échantillons: TX2, T5A et T4A. À son tour, les valeurs de d_p obtenus ayant comme base l'adsorption de l'azote sont en tous les cas supérieurs et en plus ces valeurs évoluent en sens contraire mettant en lumière la présence de l'effet de tamis par rapport à l'adsorption de N₂. Un fait très important est que seulement avec l'adsorption des molécules organiques il a été possible de mettre en relief la présence de l'effet de tamis pour l'adsorption de N₂ à 77 K en tous les échantillons. Cette information conseille beaucoup de prudence en ce que concerne le l'utilisation de l'adsorption du N₂ pour l'obtention des PSD's, ou en des méthodes d'analyse basés sous les simulations moléculaires ou DFT aussi bien que ceux basés en la TVFM.

Lista de Símbolos

α	Coefficiente de expansão térmica do líquido
α_s	Variável reduzida do método alfa-s
β	Coefficiente de afinidade do adsorvato
Δ	Dispersão do tamanho dos poros
ΔG	Energia livre de Gibbs de adsorção
ΔG°	Energia livre de adsorção padrão
ΔH_i	Varição da entalpia de imersão
γ	Função gama
γ'	Tensão superficial do adsorvato na fase líquida
γ_s^d	Energia de interacção dispersiva entre o sólido e o adsorvato
θ	Número de camadas adsorvidas ou preenchimento fraccional
Θ	Ângulo de contacto
ρ	Densidade da fase líquida
σ	Área efectiva ocupada pela molécula do adsorvato
σ_{AB}	Diâmetro de colisão entre dois gases
v	Parâmetro ajustável da equação DA
a	Parâmetro ajustável da equação DA
A	Potencial de adsorção de Polanyi
A_{BET}	Área específica aparente obtida pelo método BET
A_{ext}	Área superficial externa
A_{mi}	Área dos microporos
A_{ref}	Área específica da referência
A_s	Área específica obtida pelo método α_s
$A_s(N_2)$	Área superficial determinada pela adsorção de azoto
A_t	Área específica total
b	Parâmetro da equação FHH
b_α	Declive da representação α_s
B	Constante estrutural do adsorvente
C	Parâmetro da equação BET
d'	Espessura estatística de uma camada adsorvida
d_K	Coefficiente de difusão
d_m	Diâmetro da molécula do adsorvato
d_p	Diâmetro do poro
D	Declive da representação DR
D_{ef}	Coefficiente de difusão efectivo de uma molécula
E	Energia característica de adsorção
E_o	Energia característica de adsorção para um vapor de referência
f	Factor de empacotamento
f_s	Factor de calibração do método alfa-s
F_c	Caudal do gás de arrasto
h_i, S_e	Entalpia de molhabilidade da área superficial
l	Intersecção na origem
j	Coefficiente de compressibilidade
K	Constante que relaciona o tamanho de poro com E_o
K_m	Constante da equação FHH
L_0	Largura média dos poros
m_∞	Quantidade adsorvida num instante t considerado infinito
m_s	Massa de adsorvente

m_t	Quantidade adsorvida num instante t
M	Massa molar
n	Coefficiente da equação DA
n^a	Quantidade adsorvida por grama de sólido
$n^a_{0.4}$	Quantidade adsorvida para um valor de pressão relativa de 0.4
n^a_m	Capacidade de adsorção da monocamada
N	Constante de Avogadro
p	Pressão
p'	Pressão total dos dois gases
p_c	Pressão crítica
p^o	Pressão de saturação do adsorvido
P_c	Paracor do adsorvido
q_l	Calor de adsorção na monocamada
q_L	Calor de adsorção na multicamada
q_{st}	Calor isostérico de adsorção
r	Expoente da equação FHH
r_k	Raio de curvatura na equação de Kelvin
r_m	Raio da molécula
$r_p (H)$	Raio hidráulico
R	Constante dos gases perfeitos
s	Declive
t	Espessura estatística da camada adsorvida
t_o	Tempo morto
t_r	Tempo de retenção
T	Temperatura (K)
T_c	Temperatura crítica
T_{col}	Temperatura da coluna
v	Velocidade linear
V	Volume adsorvido por grama de sólido
V_{DA}	Volume microporoso determinado pela equação DA
V_{DR}	Volume microporoso determinado pela equação DR
V_{oj}	Volume de uma determinada estrutura porosa
V_g	Volume de retenção específico a 273 K
V_m	Volume molar do adsorvido na fase líquida
V_s	Volume microporoso total determinado pelo método alfa-s
V_0	Volume total acessível ao adsorvato

Lista de Abreviaturas

AC	Carvões activados
ACF	Fibras de carbono activadas
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CMS	Peneiros moleculares de carbono
DA	Dubinin-Astakhov
DFT	Teoria do funcional de densidade
DR	Dubinin-Radushkevich
DRK	Dubinin-Radushkevich-Kaganer
DRS	Dubinin-Radushkevich-Stoeckli
DS	Dubinin-Stoeckli
FHH	Frenkel-Halsey-Hill
GAI	Isotérmica generalizada de adsorção
GCMC	Simulações de <i>grand canonical de Monte Carlo</i>
HK	Horváth-Kawazoe
HRTEM	Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução
MP	Método de Mikhail-Brunauer e Bodor
PSD	Distribuição de tamanhos de poros
SAXS	Raios X de pequenos ângulos de incidência
STM	Microscopia de varrimento de efeito de túnel
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
TVFM	Teoria do preenchimento volúmico de microporos
XRD	Difracção de raios X

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos

Resumo	I
Abstract	III
Résumé	V
Lista de Símbolos	VII
Lista de Abreviaturas	IX
Índice Geral	XI
Índice de Figuras	XIII
Índice de Tabelas	XVI

I. INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades	3
1.2 Carvões activados	7
1.3 Carbonização e activação	12
1.3.1 Activação física	14
1.3.2 Activação química	18
1.4 Caracterização da química superficial	20
1.5 Modificação da química superficial	24
1.6 Modificação estrutural de carvões activados	27
1.6.1 Preparação de peneiros moleculares de carbono	28
1.6.1.1 <i>Modificação de carvões activados por deposição de carbono</i>	31
1.7 Caracterização estrutural	40
1.7.1 Macroporosidade e mesoporosidade	40
1.7.2 Microporosidade	42
1.7.3 Classificação de isotérmicas de adsorção de gases e vapores	44
1.8 Equação de Langmuir e de Brunauer-Emmett-Teller	47
1.8.1 Equação de Langmuir	47
1.8.2 Equação de Brunauer-Emmett-Teller	48
1.8.3 Importância dos diferentes adsorptivos	53
1.9 Equação de Frenkel-Halsey-Hill	56
1.10 Teoria do preenchimento volúmico dos microporos	58
1.10.1 Equação de Dubinin-Radushkevich	58
1.10.2 Equação de Dubinin-Astakhov	62
1.10.3 Equação de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli	63
1.10.4 Equação de Dubinin-Radushkevich-Kaganer	64
1.11 Métodos comparativos	65
1.11.1 O método t	66
1.11.2 O método α_s	67
1.11.2.1 <i>O método alfa-s de alta resolução</i>	71
1.12 Distribuição do tamanho dos poros	73
1.12.1 Método de Mikhail-Brunauer e Bodor (MP)	74
1.12.2 Método de Horváth-Kawazoe	74
1.12.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)	75
1.12.4 Método de Dubinin, Radushkevich e Stoeckli	76
1.12.5 Método de Stoeckli	77
1.13 Calorimetria de imersão	79
1.14 Estudos cinéticos	80
1.15 Calor isostérico de adsorção	84
1.15.1 Cromatografia gasosa de fase inversa	85

II. MATERIAIS E MÉTODOS

2. 1 Características dos adsorventes	91
2. 2 Caracterização física	92
2.2.1 Os adsorventes	92
2.2.2 Desgasificação dos adsorventes	92
2.2.3 Adsorção de vapores	93
2.2.4 Adsorção de gases	96
2.2.4.1 Adsorção de dióxido de carbono	96
2.2.4.2 Adsorção de azoto	98
2.2.5 Estudos cinéticos de adsorção de gases	101
2.3 Caracterização química	102
2.3.1 Análise elementar	102
2.3.2 Calores de adsorção	103
2.3.3 Titulações mássicas	105
2.4 Preparação de carvões activados	106
2.4.1 Modificação textural	108
2.4.1.1 Deposição de carbono por pirólise de benzeno	108

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise elementar	113
3.2 Os adsorventes	115
3.3 Caracterização estrutural dos vários adsorventes	117
3.3.1 Adsorção de azoto	117
3.3.1.1 Adsorção de azoto nos negros de fumo	117
3.3.2 Adsorção de benzeno	120
3.3.2.1 Adsorção de benzeno nos negros de fumo	120
3.3.2.2 Adsorção de benzeno nas séries Maxsorb e Takeda	132
3.3.3 Adsorção de metanol	140
3.3.3.1 Adsorção de metanol nos negros de fumo	140
3.3.3.2 Adsorção de metanol nas séries Maxsorb e Takeda	151
3.3.4 Adsorção de diclorometano	159
3.3.4.1 Adsorção de diclorometano nos negros de fumo	159
3.3.4.2 Adsorção de diclorometano nas séries Maxsorb e Takeda	169
3.3.5 Adsorção de neopentano	176
3.3.5.1 Adsorção de neopentano nos negros de fumo	176
3.3.5.2 Adsorção de neopentano nas séries Maxsorb e Takeda	185
3.3.6 Adsorção de dióxido de carbono	188
3.3.6.1 Adsorção de dióxido de carbono nas séries Maxsorb e Takeda	188
3.3.7 Adsorção de água	192
3.3.7.1 Adsorção de água nos negros de fumo	192
3.3.7.2 Adsorção de água na série Maxsorb e Takeda	194
3.3.8 Curvas características de adsorção de vários adsorventes	196
3.3.9 Calores de adsorção determinados por cromatografia de fase inversa	202
3.4 Discussão geral e conclusão da caracterização estrutural	208
3.5 Preparação e caracterização de peneiros moleculares	221
3.5.1 Preparação e caracterização dos carvões activados obtidos a partir de PET	221
3.5.2 Modificação estrutural por CVD de benzeno	235
3.6 Discussão geral e conclusão sobre a preparação e modificação de peneiros	244
3.7 Sugestões de trabalho futuro	247
Anexo I	249
Bibliografia	255

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 Bureta com o adsorativo a ser desgaseificado.....	92
Figura 2. 2 Instalação laboratorial gravimétrica para a adsorção de vapores.....	95
Figura 2. 3 Instalação laboratorial volumétrica para a adsorção de gases.....	97
Figura 2. 4 Sorptomatic 1990", aparelho onde se realiza a adsorção de N ₂ a 77 K.....	100
Figura 2. 5 Forno tubular de laboratório onde se procedeu à preparação dos carvões activados.....	106
Figura 2. 6 Montagem utilizada na deposição de carbono pirolítico (CVD).....	109
Figura 3.1 Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K obtidas nos negros de fumo.....	118
Figura 3.2 Isotérmicas normalizadas da adsorção de N ₂ a 77 K obtidas nos negros de fumo.....	118
Figura 3.3 Representações α_s da adsorção de N ₂ a 77 K nos negros de fumo.....	119
Figura 3.4 Representações FHH da adsorção de N ₂ a 77 K obtidas nos negros de fumo.....	119
Figura 3.5 Isotérmicas de adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K obtidas nos negros de fumo.....	121
Figura 3.6 Isotérmicas normalizadas da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K obtidas nos negros de fumo.....	121
Figura 3.7 Representações BET da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K nos negros de fumo.....	122
Figura 3.8 Representações FHH da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K nos negros de fumo.....	122
Figura 3.9 Representações DRK da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K nos negros de fumo.....	125
Figura 3.10 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K nos negros de fumo. Referência: Elftex 120.....	128
Figura 3.11 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K nos negros de fumo. Referência: SterlingFT.....	128
Figura 3.12 Isotérmicas de adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K, obtidas em negros de fumo grafitizados, pelo grupo de Kiselev em 1960 [104].....	129
Figura 3.13 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K obtidas em negros de fumo grafitizados. Referência: SterlingFT.....	130
Figura 3.14 Isotérmicas de adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Maxsorb.....	133
Figura 3.15 Representações DR da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Maxsorb.....	133
Figura 3.16 Isotérmicas de adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Takeda.....	134
Figura 3.17 Representações DR da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Takeda.....	134
Figura 3.18 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Maxsorb. Referência: Elftex120.....	136
Figura 3.19 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Maxsorb.....	136
Figura 3.20 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Takeda. Referência: Elftex120.....	138
Figura 3.21 Representações α_s da adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K na série Takeda. Referência: SterlingFT.....	138
Figura 3.22 Isotérmicas de adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo.....	141
Figura 3.23 Isotérmicas normalizadas da adsorção de CH ₃ OH a 298 K obtidas nos negros de fumo.....	141
Figura 3.24 Representações BET da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo.....	143
Figura 3.25 Representações FHH da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo.....	145
Figura 3.26 Representações DRK da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo.....	145
Figura 3.27 Representações α_s da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo.....	149
Figura 3.28 Representações α_s da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo.....	149
Figura 3.29 Isotérmicas de adsorção de CH ₃ OH a 298 K na série Maxsorb.....	152

Figura 3.30 Representações DR da adsorção de CH ₃ OH a 298 K na série Maxsorb.	152
Figura 3.31 Isotérmicas de adsorção de CH ₃ OH a 298 K na série Takeda.	154
Figura 3.32 Representações DR da adsorção de CH ₃ OH a 298 K na série Takeda.	154
Figura 3.33 Representações α_s da adsorção de CH ₃ OH a 298 K na série Maxsorb. Referência : N375.	155
Figura 3.34 Representações α_s da adsorção de CH ₃ OH a 298 K na série Maxsorb. Referência : Elftex 120.	155
Figura 3.35 Representações α_s da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos Takeda.	157
Figura 3.36 Representações α_s da adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos Takeda.	157
Figura 3.37 Isotérmicas de adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K obtidas nos negros de fumo. .	160
Figura 3.38 Isotérmicas normalizadas da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K obtidas nos negros de fumo.	160
Figura 3.39 Representações BET da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K nos negros de fumo.	161
Figura 3.40 Representações FHH da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K nos negros de fumo.	161
Figura 3.41 Representações DRK da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K nos negros de fumo.	163
Figura 3.42 Representações α_s da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K. Referência: Elftex120.	167
Figura 3.43 Representações α_s da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K. Referência: N375.	167
Figura 3.44 Isotérmicas de adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Maxsorb.	170
Figura 3.45 Representações DR da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Maxsorb.	170
Figura 3.46 Representações α_s da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Maxsorb. Referência: N375.	171
Figura 3.47 Representações α_s da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Maxsorb. Referência: Elftex 120.	171
Figura 3.48 Isotérmicas de adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Takeda.	173
Figura 3.49 Representações DR da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Takeda.	173
Figura 3.50 Representações α_s da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Takeda. Referência: N375.	174
Figura 3.51 Representações α_s da adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K na série Takeda. Referência: Elftex 120.	174
Figura 3.52 Isotérmicas de adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K obtidas nos negros de fumo.	177
Figura 3.53 Isotérmicas normalizadas da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K obtidas nos negros de fumo.	177
Figura 3.54 Representações BET da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K nos negros de fumo.	178
Figura 3.55 Representações FHH da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K nos negros de fumo.	178
Figura 3.56 Representações DRK da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K nos negros de fumo.	180
Figura 3.57 Representações α_s da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K. Referência: N375.	183
Figura 3.58 Representações α_s da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K. Referência: Elftex120.	183
Figura 3.59 Isotérmicas de adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K na série Maxsorb e em TX2.	185
Figura 3.60 Representações DR da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K na série Maxsorb. .	186
Figura 3.61 Representações α_s da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K na série Maxsorb.	187
Figura 3.62 Representações α_s da adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K na série Maxsorb.	187
Figura 3. 63 Isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 273 K na série Maxsorb.	189
Figura 3. 64 Representações DR da adsorção de CO ₂ a 298 K na série Maxsorb.	189
Figura 3. 65 Isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 273 K na série Takeda.	190

Figura 3.66 Representações DR da adsorção de CO ₂ a 273 K na série Takeda.	190
Figura 3.67 Isotérmicas de adsorção de H ₂ O a 298 K obtidas nos negros de fumo.....	193
Figura 3.68 Representações DRK da adsorção de H ₂ O a 298 K nos negros de fumo...	193
Figura 3.69 Isotérmicas de adsorção de H ₂ O a 298 K na série Maxsorb.....	194
Figura 3.70 Isotérmicas de adsorção de H ₂ O a 298 K no TX2.....	195
Figura 3.71 Isotérmicas de adsorção de H ₂ O a 298 K no T5A.....	195
Figura 3.72 Isotérmicas de adsorção de H ₂ O a 298 K no T4A.....	195
Figura 3.73 Isotérmicas de adsorção de H ₂ O a 298 K no T3A.....	195
Figura 3.74 Curvas características de adsorção no M30.....	198
Figura 3.75 Curvas características de adsorção no M25.....	198
Figura 3.76 Curvas características de adsorção na amostra TX2.....	200
Figura 3.77 Curvas características de adsorção na amostra T5A.....	200
Figura 3.78 Curvas características de adsorção na amostra T4A.....	201
Figura 3.79 Curvas características da adsorção de N ₂ a 77 K na série Takeda.....	201
Figura 3. 80 Curvas de Van Deemter, obtidas para alguns adsortivos a 200°C em M25.	202
Figura 3.81 Representações de lnV _g em função de 1/T no M25.....	205
Figura 3.82 Calores de adsorção no M25 em função do número de átomos de carbono dos hidrocarbonetos.....	205
Figura 3.83 Calores isostéricos de adsorção em função do número de átomos de carbono do adsortivo, obtidos por diferentes grupos de investigação.....	207
Figura 3. 84 Porosidade em forma de fenda de um carvão activado.....	214
Figura 3.85 Isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos em M30.....	217
Figura 3. 86 Isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos em M25.....	217
Figura 3.87 Evolução do grau de queima dos AC em função do tempo de activação, com o CO ₂ a 1073 K.....	222
Figura 3.88 Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K na série de AC.....	223
Figura 3.89 Representações α_s da adsorção de N ₂ a 77 K na série AC.....	223
Figura 3.90 Representações DR da adsorção de N ₂ a 77 K nos AC com diferentes graus de queima.....	226
Figura 3.91 Evolução do tamanho de poro em função do grau de queima dos AC.....	226
Figura 3.92 PSD de alguns AC determinadas a partir da adsorção de N ₂ a 77 K pelo método de Stoeckli.....	228
Figura 3.93 Isotérmicas de adsorção dos diferentes adsortivos em A4A0.....	230
Figura 3.94 Isotérmicas de adsorção dos diferentes adsortivos em A4A50.....	230
Figura 3.95 Representações α_s da adsorção dos diferentes adsortivos no A4A0.....	231
Figura 3.96 Representações α_s da adsorção dos diferentes adsortivos no A4A50.....	231
Figura 3.97 Estudos cinéticos de adsorção de N ₂ /O ₂ e CH ₄ /CO ₂ a 298 K em A4A0.....	233
Figura 3.98 Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K no A4A0 após CVD de benzeno.....	236
Figura 3.99 Estudos cinéticos de adsorção de CH ₄ e CO ₂ a 298 K no A4A0 após modificação por diferentes tempos de CVD de benzeno.....	238
Figura 3.100 Estudos cinéticos de adsorção de N ₂ , O ₂ , CH ₄ e CO ₂ a 298 K no A4A0 e no P810.....	239
Figura 3. 101 Estudos cinéticos de adsorção de N ₂ , O ₂ , CH ₄ e CO ₂ a 298 K no A4A0 e no P810, para tempos de equilíbrio relativamente curtos.....	239
Figura 3. 102 Estudos cinéticos de adsorção de N ₂ , O ₂ , CH ₄ e CO ₂ a 298 K no P860...	240
Figura 3.103 Comparação dos estudos cinéticos de adsorção no T3A e no P810.....	242
Figura 3.104 Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K no A4A0 e no AC carbonizado após estabilização mecânica.....	242
Figura 3.105 1 – Fibra precursora; 2 - Carvão activado; 3 - Carvão activado após estabilização mecânica.....	243

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Dimensão crítica de poros para a difusão activada de alguns adsorvivos	81
Tabela 2. 1 Características e origens dos adsorvivos e gases utilizados.	91
Tabela 3.1 Resultados da análise elementar, expressos em % de massa/massa (g/g) e pontos de carga zero (pcz) dos vários adsorventes utilizados no decorrer do trabalho.	113
Tabela 3.2 Resultados da análise, pelas equações BET e FHH, das isotérmicas de adsorção de benzeno nos negros de fumo.....	123
Tabela 3.3 Resultados da aplicação da equação DRK às isotérmicas de adsorção de benzeno nos negros de fumo.....	124
Tabela 3.4 Resultados da aplicação das duas séries de dados de referência na análise de isotérmicas de adsorção de benzeno. (*) - trabalho realizado pelo grupo de Kiselev em 1960 [104].	130
Tabela 3.5 Resultados obtidos a partir da aplicação do método BET e da equação DR à adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K nos AC, $\sigma_b = 0.43 \text{ nm}^2$ [99].	132
Tabela 3.6 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de C ₆ H ₆ a 298 K em carvões activados com base no método α_s . Referência: E-Elftex120; S-SterlingFT. Inclusão dos volumes microporosos e áreas externas determinados com recurso à adsorção de N ₂ a 77 K [139].	139
Tabela 3.7 Área superficial disponível por átomo de oxigénio presente nos negros de fumo.	142
Tabela 3.8 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH ₃ OH a 298 K nos negros de fumo, pelo método BET e pela equação FHH.	144
Tabela 3.9 Resultados da aplicação da equação DRK às isotérmicas de adsorção de metanol nos negros de fumo.	147
Tabela 3.10 Resultados da aplicação do método α_s na análise das isotérmicas de adsorção de CH ₃ OH a 298K nos negros de fumo com recurso às duas referências.	150
Tabela 3.11 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH ₃ OH a 298K nas séries Maxsorb e Takeda, pelo método α_s e pela equação DR.	156
Tabela 3.12 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K nos negros de fumo, pelo método BET e recorrendo à equação FHH.	162
Tabela 3.13 Resultados da aplicação da equação DRK à adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298K nos negros de fumo.....	165
Tabela 3.14 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH ₂ Cl ₂ nos negros de fumo, pelo método α_s	168
Tabela 3.15 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH ₂ Cl ₂ a 298 K nos vários carvões microporosos, com recurso à equação DR e ao método α_s	172
Tabela 3.16 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K nos negros de fumo, pelo método BET e pela equação FHH.	179
Tabela 3.17 Resultados da aplicação da equação DRK às isotérmicas de adsorção de C(CH ₃) ₄ a 273 K nos negros de fumo.	181
Tabela 3. 18 Resultados da análise das isotérmicas de neopentano a 273 K nos negros de fumo, pelo método α_s	184
Tabela 3.19 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção do C(CH ₃) ₄ a 273 K, pelo método α_s e pela equação DR.	186
Tabela 3.20: Resultados da análise pela equação DR das isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 273 K nas amostras das séries Maxsorb e Takeda.....	191

Tabela 3.21 Calores isostéricos de adsorção dos vários adsortivos em diferentes adsorventes, provenientes de várias referências, expressos em kJ mol^{-1}	206
Tabela 3.22 Valores das áreas superficiais dos negros de fumo determinados pelo método α_s com base nos dados referência definidos para os vários adsortivos.....	209
Tabela 3. 23 Valores das áreas externas dos carvões activados determinados com recurso aos dados referência definidos anteriormente.	210
Tabela 3.24 Volume microporoso dos diferentes carvões activados determinado com recurso à equação DR, através da análise de isotérmicas de adsorção de seis adsortivos.....	212
Tabela 3.25 Tamanho médio de poros determinado a partir da análise de isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos, pela equação de Stoeckli-Ballerini.....	213
Tabela 3.26 Diferenças entre V_{DR} e V_s , observadas nas amostras da série Maxsorb com os diferentes adsortivos.....	218
Tabela 3.27 Energias de adsorção obtidas a partir da adsorção de vários adsortivos nas diferentes amostras.	220
Tabela 3. 28 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K na série de AC com diferentes graus de queima.....	224
Tabela 3.29 Dados da equação de Stoeckli utilizados na obtenção das PSD's ilustradas na figura 3.92.....	229
Tabela 3.30 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de vários adsortivos em A4A0.	232
Tabela 3.31 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de vários adsortivos em A4A50.	233
Tabela 3. 32 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K no A4A0 após CVD de benzeno a 1073 K.....	237
Tabela 3.33 Selectividade da amostra P810 e do A4A0 face a CO_2/CH_4 e N_2/O_2	241

1. INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

Os peneiros moleculares são sólidos microporosos, com uma grande capacidade adsortiva e que possuem uma distribuição de tamanhos de poros estreita, o que possibilita a separação de dois adsortivos com base nas diferenças das respectivas dimensões moleculares. Os peneiros moleculares mais utilizados são os zeólitos. No entanto, a obtenção de peneiros moleculares de carbono (CMS), com uma grande capacidade adsortiva, associada às vantagens que estes exibem face aos primeiros, tem despertado o interesse por este tipo de materiais e promovido a sua utilização e divulgação em processos de separação, purificação e catálise.

Uma das aplicações de relevo dos peneiros moleculares de carbono é a obtenção de azoto puro (N_2) a partir do ar atmosférico pelo processo de “pressure swing adsorption” (PSA).

Uma grande variedade de precursores é utilizada para a obtenção de carvões activados, ou mais especificamente para a produção de CMS. As propriedades destes adsorventes são função do precursor, do tipo de activação, da temperatura de activação, do agente activante e dos processos de modificação a que podem ser submetidos. Neste contexto, a carbonização/activação controlada favorece o desenvolvimento da microporosidade e as etapas de modificação permitem o ajuste da abertura dos poros face às dimensões pretendidas. Os tratamentos térmicos e os processos de deposição de carbono, por pirólise de hidrocarbonetos, permitem o ajuste da dimensão da entrada dos poros, de forma a aproveitar as elevadas capacidades adsortivas destes materiais e promover o aumento da selectividade induzindo nestes excelentes propriedades de peneiro molecular.

A capacidade selectiva de um peneiro molecular é função da estrutura microporosa e da sua química superficial. Desta forma, a determinação dos grupos funcionais pode ser um factor decisivo na identificação de possíveis aplicações para estes materiais. Com esta finalidade, uma variedade de técnicas tem sido utilizada na tentativa de identificar e quantificar os grupos funcionais. Refira-se como exemplo, a análise elementar (EA), a dessorção a temperatura programada (TPD), a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e as titulações de Boehm entre outras.

No que se refere à caracterização estrutural, a informação pode ser obtida através de várias técnicas, tais como, adsorção de gases e vapores, difracção de raios X (XRD) e microscopia electrónica de transmissão (TEM). Contudo, as técnicas de maior utilidade são sem dúvida a determinação de isotérmicas de adsorção de gases e vapores e é principalmente sobre estas que incide o trabalho aqui apresentado.

Neste trabalho, a análise de isotérmicas de adsorção de gases ou vapores é feita com recurso a vários métodos, entre os quais se salienta o método α_s . Embora as vantagens deste método sejam bem conhecidas, a sua utilização estava quase restrita à análise de isotérmicas de adsorção de azoto (N_2) a 77 K. No entanto, vários investigadores sugerem a utilização de outros adsorvivos que permitam elucidar as dúvidas que subsistem face ao valor da densidade do azoto quando este se encontra adsorvido no interior dos microporos e ao valor da área ocupada pela respectiva molécula na superfície dos sólidos não porosos. Refira-se que existem vários trabalhos com base na adsorção de hidrocarbonetos em carvões activados (AC). No entanto, e apesar das vantagens amplamente reconhecidas do método α_s para a interpretação de isotérmicas, até à realização deste trabalho, não era viável a aplicação do referido método, devido à quase inexistência de dados padrão.

Faz parte integrante deste trabalho, no âmbito da adsorção fundamental, validar e divulgar *dados padrão, ou dados referência*, para a adsorção de vários compostos orgânicos em materiais de carbono, que permitam a extensão do método α_s à análise das respectivas isotérmicas. Face às incertezas que têm surgido referentes à utilização exclusiva da adsorção de azoto a 77 K para a caracterização dos vários adsorventes e à incapacidade experimental de obtenção de isotérmicas completas de adsorção de dióxido de carbono a 273 K, a caracterização estrutural dos mesmos seria menos equívoca se fosse complementada pela adsorção de adsorvivos com tamanhos, formas e polarizabilidades diferentes. É nesta linha de ideias que são disponibilizados dados padrão ou *referência* para a adsorção de benzeno (C_6H_6), diclorometano (CH_2Cl_2), metanol (CH_3OH) a 298 K e neopentano ($C(CH_3)_4$) a 273 K em materiais de carbono. A validação dos *dados referência* é conseguida através da adsorção dos vários gases e vapores em negros de fumo, materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular, materiais de carbono superactivados e em carvões activados obtidos a partir de fibras de poli(tereftalato de etileno), adiante designadas por fibras de PET.

Todos os materiais de carbono foram caracterizados quimicamente com recurso à análise elementar (AE) e por titulação mássica. Por sua vez, a caracterização estrutural foi inferida por adsorção de azoto a 77 K, benzeno, diclorometano e metanol a 298 K e neopentano e dióxido de carbono a 273 K. Foram ainda realizados estudos cinéticos de adsorção de gases, nomeadamente azoto, oxigénio, metano e dióxido de carbono, que permitiram identificar e confirmar as capacidades selectivas de alguns adsorventes.

Este trabalho está dividido em três capítulos. O primeiro capítulo foi estruturado numa perspectiva de introdução geral ao tema, seguida de uma descrição pormenorizada das noções teóricas imprescindíveis à compreensão do mesmo. Neste capítulo são abordados os vários termos utilizados no quadro da química de materiais, são também descritas as várias técnicas utilizadas na caracterização de materiais adsorventes. É dada ênfase à adsorção de gases e vapores como técnica de caracterização estrutural e as isotérmicas de adsorção obtidas são então analisadas no capítulo III recorrendo aos vários métodos e equações utilizados para esse fim. Dada a relevância de cada método, estes são descritos pormenorizadamente no decorrer do capítulo I, com destaque para os métodos BET e α_s e para as equações DR, DRK e FHH.

O capítulo II é dedicado à descrição do procedimento experimental, fazendo referência às técnicas, métodos e materiais utilizados. A conduta seguida passa pela descrição de todos os adsorventes e por uma caracterização física e química dos adsorventes utilizados. São também referidas as técnicas de caracterização química dos vários adsorventes utilizadas, ou sejam a análise elementar e as titulações mássicas. Na descrição dos métodos de caracterização estrutural, incluem-se algumas fotografias elucidativas da linha gravimétrica e da linha de vácuo, volumétrica, onde todo o trabalho de adsorção de vapores e de gases foi realizado manualmente. As etapas de desgasificação dos adsorventes e dos adsorventes em fase líquida encontram-se também aí descritas. As isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K foram realizadas por um analisador automático, que é controlado por computador e que permite a operação automática e a aquisição e tratamento de resultados. A descrição do aparelho é acompanhada por uma fotografia, onde estão identificados os componentes e os parâmetros de controlo no decorrer da obtenção de uma isotérmica. Por fim, faz-se referência à preparação e modificação de carvões activados (AC) obtidos a partir de fibras de poli (tereftalato de etileno), incluindo as etapas de preparação, modificação e caracterização dos mesmos.

O capítulo III é dedicado, exclusivamente, à apresentação, validação e discussão dos resultados respeitantes à definição de dados padrão ou *referência*. As isotérmicas dos diferentes adsorptivos foram analisadas recorrendo aos métodos BET e α_s e às equações DR, DRK e FHH. Uma discussão geral sobre a importância, a validade e a acreditação dos dados padrão disponibilizados faz ainda parte deste capítulo. Avaliamos ainda a possibilidade das energias características de adsorção (E_o) permanecerem constantes na série Takeda, com excepção do azoto, qualquer que seja o adsorptivo utilizado. Uma comparação cuidadosa dos volumes microporosos, determinados nos diferentes materiais de carbono, leva-nos a retirar conclusões importantes no que se refere à determinação de distribuição de tamanhos de poros, exclusivamente, com base em isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K.

A preparação de materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular a partir de fibras de PET é sem dúvida uma forma de valorizar estes desperdícios. Na parte final do capítulo III apresenta-se e discute-se os resultados obtidos com base na preparação e caracterização de carvões activados a partir deste precursor. Aborda-se ainda, a modificação dos AC por CVD e salienta-se a obtenção de peneiros moleculares com propriedades idênticas às de um peneiro molecular comercial, T3A.

1.2 CARVÕES ACTIVADOS

Os carvões activados (AC) são materiais obtidos, a partir de uma grande diversidade de precursores, mediante processos de carbonização e activação, e possuem uma elevada área superficial e um grande volume microporoso. A química superficial e a porosidade dos materiais resultantes são essencialmente função do precursor utilizado, do agente activante, das condições de carbonização e activação e da utilização de aditivos específicos. A variabilidade destes parâmetros permite a obtenção de AC estruturalmente diferentes tendo por base o mesmo precursor.

Estruturalmente, os AC são caracterizados pela presença de planos do tipo dos existentes em grafite, mas que não estão completamente orientados e se sobrepõem de forma irregular, em formações mais ou menos desordenadas, que são estabilizadas pela presença de heteroátomos. As dimensões destas estruturas são variáveis, e os espaços entre as fracções parcialmente ordenadas são superiores aos existentes entre os planos ordenados da grafite, sendo por isso incluídos numa estrutura intermédia entre a grafite e um material amorfo. Os AC possuem poros de diferentes dimensões e o respectivo tamanho é identificado com a distância entre as paredes. O tamanho dos poros é classificado segundo recomendações da IUPAC, como se segue [1-3, 12]:

microporos	$d < 2 \text{ nm}$
mesoporos	$2 < d < 50 \text{ nm}$
macroporos	$d > 50 \text{ nm}$

Os microporos podem ainda ser divididos em dois subgrupos, os ultramicroporos com tamanhos inferiores a 0.7 nm e os supermicroporos com tamanhos compreendidos entre 0.7 e 2 nm. Com base na estrutura lamelar da grafite, admite-se que os AC têm poros em forma de fenda, a qual já foi confirmada por microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM), bem como através da adsorção de moléculas esféricas e planas [3-5].

Os AC podem ser produzidos a partir de vários precursores, dos quais alguns constituem os desperdícios de algumas fileiras industriais sendo por isso uma fonte disponível de precursores a custos reduzidos. Exemplos de precursores são as cascas

duras e os caroços dos frutos, a madeira, a turfa, o carvão mineral, o piche, uma grande diversidade de polímeros e fibras variadas [6, 7].

A obtenção de AC pode ser conseguida com recurso a dois métodos de activação diferentes, que são, a activação química e a física. No âmbito deste trabalho a activação física é mais relevante, pois permite a obtenção de materiais com microporosidade estreita.

Durante a activação física, o precursor é, inicialmente, carbonizado em ambiente inerte, sob um fluxo de azoto, e ao atingir a temperatura final (>1000 K), o azoto é substituído pelo agente activante. Durante a carbonização grande parte dos heteroátomos é removida do precursor devido à pirólise do mesmo, sendo o produto restante, designado por carbonizado. O carbonizado é formado por estruturas mais ou menos desordenadas, compostas em grande percentagem por átomos de carbono. Durante a activação física, os espaços entre as várias formações são desbloqueados dando lugar a uma estrutura porosa aberta [2-7].

A activação química consiste na mistura prévia do precursor durante algumas horas com o agente activante, seguindo-se uma etapa de carbonização/activação simultânea, em ambiente inerte, a temperaturas moderadas, normalmente inferiores às utilizadas durante a activação física (~ 900 K).

Os AC são considerados genéricos quando apresentam uma distribuição de tamanho de poros larga sendo essa a razão pela qual não podem ser utilizados em processos de adsorção selectiva. Um subgrupo muito particular de AC, e com grande interesse comercial, são os peneiros moleculares de carbono (CMS). Estes apresentam uma área superficial elevada e de preferência devem ainda apresentar um volume microporoso elevado, mas cujas dimensões dos poros são controladas numa ordem de grandeza que varia de 0.3 até 2 nm, sendo muito relevante que a distribuição de tamanho de poros seja estreita. O bom desempenho destes materiais, num processo de separação ou purificação, passa pela conjugação e controlo de propriedades, como a capacidade e selectividade do material [8]. Refira-se desde já que os CMS apresentam algumas vantagens competitivas face aos zeólitos, que incluem a resistência em meios

ácidos e básicos, a estabilidade térmica, a porosidade mais elevada, a possibilidade de ajuste do tamanho dos poros, a superfície hidrófoba e os poros em forma de fenda.

A superfície dos AC é quimicamente heterogénea, não podendo a heterogeneidade superficial ser negligenciada quando ocorrem interacções específicas entre o adsorvente e o adsorvato. Os heteroátomos predominantes na superfície são o azoto, o oxigénio e o hidrogénio, sendo os grupos funcionais mais comuns, os que contém oxigénio, como por exemplo: os carboxilos, carbonilos, fenóis e lactonas. Os grupos funcionais podem ser ácidos ou básicos e permitem um controle da acidez e basicidade superficial [6].

O conhecimento da química superficial e da capacidade de adsorção selectiva dos AC, permite demarcar a respectiva aplicação em unidades de purificação nas várias fileiras industriais. Os AC são utilizados na indústria alimentar e farmacêutica, em processos de purificação e descoloração de compostos orgânicos e de águas residuais e potáveis, na remoção de contaminantes orgânicos presentes no ar, em processos de separação e purificação de gases e como fontes de armazenamento de gases. Têm ainda aplicação como catalisadores ou suportes de catalisadores, em tecnologias de vácuo, como eléctrodos para fontes químicas de electricidade e como suporte para a recuperação de metais pesados [10, 13, 126]. Gomez-Serrano et al. [11] referem a utilização de AC na remoção de ácido sulfúrico presente em certos meios de trabalho, indicando como vantagem a respectiva reutilização através de um simples processo de aquecimento a temperaturas relativamente baixas ou do recurso a lavagens sucessivas.

Recentemente, diferentes tipos de novos materiais de carbono microporosos têm despertado o interesse de vários grupos de investigação, salientando-se: as fibras de carbono activadas microporosas (ACF), obtidas a partir de vários precursores [7, 25]; as ACF mesoporosas, cuja estrutura porosa ainda não é bem conhecida [9, 24]; os materiais de carbono que apresentam uma uniformidade de poros e que são obtidos a partir de filmes poliméricos ou por processos de sol-gel; os nanotubos de carbono que apresentam uma estrutura bem ordenada [172] e ainda, os compósitos e monólitos de carbono, que são materiais que apresentam uma densificação estrutural e oferecem uma maior resistência [10, 11].

As fibras de carbono activadas (ACF) têm sido divulgadas por possuírem uma distribuição de tamanho de poros uniforme, uma grande área superficial e oferecerem a possibilidade de imposição da forma pretendida [2, 15, 169]. O uso deste tipo de material reduz os problemas inerentes ao manuseamento de pequenos grânulos ou pós e facilita a preparação e regeneração das várias unidades industriais que os utilizam [169]. A divulgação e aplicação das ACF têm aumentado também devido à sua estrutura em forma de fibras finas, a qual favorece a rápida adsorção dos gases e vapores e também devido às vantagens que estas apresentam face aos AC vulgares [16-19, 79].

As ACF foram num primeiro tempo preparadas a partir de fibras têxteis. Estas eram carbonizadas e activadas para produzirem tecidos de carvão activado [21, 22]. Outras variedades de fibras foram utilizadas como precursores para a obtenção de ACF, nomeadamente, o fenol-formaldeído, o poli(cloreto de vinilo) como precursores do "Saran", fibras fenólicas, viscose, poli(acrilonitrilo) (PAN) [202], poli(tereftalato de etileno) (PET), entre outras [23, 24]. A química superficial das ACF tem sido relacionada com o precursor, ou seja, as ACF celulósicas contêm muitos grupos oxigenados, as ACF obtidas a partir do piche são constituídas essencialmente por átomos de carbono e por uma pequena quantidade de oxigénio (2%), as ACF com origem no poli(acrilonitrilo) tem ligações polares C-N [16, 18, 25]. A presença de heteroátomos nas ACF pode ser importante para aplicações específicas, verificando-se, por exemplo, que a presença de azoto nas ACF de PAN permite um aumento da capacidade de adsorção de enxofre e de moléculas inorgânicas [16]. Foi também efectuada uma correspondência entre as áreas superficiais das diferentes ACF e os precursores, ou seja, as ACF fenólicas são as que apresentam uma área superficial mais elevada, entre 1500 e 3000 m² g⁻¹, as ACF obtidas a partir do piche exibem áreas entre 1500 a 2000 m² g⁻¹, as de origem celulósica exibem áreas entre 1450 e 1550 m² g⁻¹ e as fibras de poli(acrilonitrilo) (PAN) dão origem a ACF com áreas que se aproximam de 1000 m² g⁻¹ [16]. No entanto, You et al. [16] referem a obtenção de ACF de PAN com áreas superficiais superiores aos valores convencionais, ou seja 2400 m² g⁻¹ e no nosso grupo de investigação foi preparada uma série de ACF a partir de fibras de PAN que apresentam áreas superficiais entre 400 e 1400 m² g⁻¹ [25].

Por sua vez, o interesse crescente pelos compósitos e monólitos de carbono é devido à sua elevada resistência mecânica e à grande estabilidade a elevadas temperaturas (até 2500 K) [27]. As vantagens referidas permitem que estes se apresentem como materiais alternativos dos monólitos de cerâmica em processos de separação do CO₂ e CH₄, por exemplo nas operações petrolíferas [28, 29]. Ueda et al. [27, 30] referem a obtenção de compósitos microporosos a partir de uma resina de “furan”, que é utilizada como precursor, e de uma resina de PVC, que é utilizada como agente ligante.

O grupo de investigação de Figueiredo [31] preparou compósitos mesoporosos recorrendo à mistura de um negro de carbono com uma resina de álcool furfurílico. Este mesmo grupo verificou que a microporosidade do compósito era devida à presença do ligante, enquanto que a mesoporosidade estava associada ao negro de carbono, o qual já evidenciava previamente mesoporosidade. Foi ainda demonstrado que a variação da razão ligante/negro de carbono influencia o volume mesoporoso e microporoso dos compósitos produzidos. Também Zhang [184] refere a preparação de materiais mesoporosos por inclusão de um negro de fumo no polímero precursor.

Refira-se que vários materiais de carbono vão sendo experimentados em novas aplicações, aumentando assim o leque de utilização dos mesmos. Seguidamente, são detalhadas as várias etapas de produção e modificação dos AC com o objectivo final de se obterem materiais com propriedades de peneiro.

1.3 CARBONIZAÇÃO E ACTIVACÃO

Os materiais orgânicos quando submetidos a temperaturas elevadas, em ambiente inerte, sofrem um processo de pirólise designado por carbonização. Inicialmente há a formação de anéis poli-aromáticos, que se vão ordenando lentamente à medida que a temperatura aumenta, deixando alguns espaços vazios entre as estruturas grafiticas irregulares e entre a parte amorfa. Para temperaturas inferiores a 973 K, ocorre essencialmente a perda de água, de dióxido de carbono e de pequenas moléculas orgânicas, o que provoca o aumento da razão C/H e C/O. No entanto, alguns heteroátomos subsistem na estrutura sobre a forma de complexos superficiais. Os carbonizados são preparados numa gama de temperaturas entre 1073 e 1273 K e alguns já possuem uma estrutura porosa definida. Frequentemente, a estrutura porosa é ineficaz para os processos de separação ou purificação porque a respectiva capacidade de adsorção é muito reduzida devido à inacessibilidade dos adsorvivos aos microporos [2-5]. A capacidade de adsorção é função da química superficial, da extensão da área superficial e da estrutura porosa do adsorvente, sendo por isso necessário após carbonização recorrer a um processo de activação física para provocar a abertura e alargamento dos poros e assim promover o aumento da capacidade adsortiva.

Na activação química, o precursor é previamente misturado com o agente activante durante algumas horas e os processos de carbonização e activação são efectuados numa só etapa [3, 32-35]. Os agentes activantes químicos são incorporados nas partículas do precursor e durante a carbonização reagem com os produtos resultantes da decomposição térmica, o que diminui a produção de matéria volátil e impede a contracção das partículas. Estes agentes são essencialmente desidratantes, o que inibe a formação de alcatrão e favorece o rendimento. A conversão do precursor é elevada e os agentes activantes são removidos por lavagens sucessivas, após carbonização-activação, formando-se então a microporosidade nos espaços que estes ocupavam [35]. A activação química é normalmente realizada a temperaturas que variam entre 723 e 923 K, que são inferiores às utilizadas durante a activação física. Algumas desvantagens são atribuídas à activação química, entre elas, o custo mais elevado e o alto teor em cinzas que limita a aplicação deste tipo de AC. As vantagens a salientar são o rendimento mais elevado e a maior heterogeneidade superficial [185].

A activação física é normalmente realizada em duas etapas e pode ou não ser precedida de uma etapa de impregnação do precursor com um agente gasificante. Alguns autores realizam a activação física numa só etapa, onde a carbonização ocorre em presença do agente activante e neste caso a activação é efectuada a temperaturas um pouco inferiores às que são normalmente utilizadas na activação física em duas etapas [16, 36]. A distinção entre activação física e química pode não ser muito adequada. Refira-se que em certos casos a activação química é confundida com uma etapa de pré-oxidação ou impregnação do precursor, que será posteriormente carbonizado e activado fisicamente [2].

Uma distinção destes dois fenómenos impõe-se:

- durante a activação química, o precursor é misturado com o agente activante durante um intervalo de tempo longo, 24 a 48 horas, e o agente activante é normalmente utilizado em concentrações elevadas;
- a etapa de impregnação ou pré-oxidação que precede a activação física é realizada durante um intervalo de tempo mais curto e o agente impregnante é utilizado em soluções diluídas.

As etapas de carbonização e activação permitem a obtenção duma variedade de materiais de carbono, mesmo quando recorremos ao mesmo precursor. A extensão da activação é expressa em função do grau de queima (ou % de "Burn Off"), ou seja, percentagem de massa perdida durante o processo de activação física em relação à quantidade de carbonizado inicial. Com alguns precursores o grau de queima varia de forma linear com o tempo de activação, facto descrito por Rodriguez-Reinoso [2] na preparação de AC a partir de precursores de caroço de azeitona ou de cascas duras de amêndoa, mas esta linearidade nem sempre é verificada.

1.3.1 Activação física

Já em 1952, Walker et al. [37] iniciaram o processo de obtenção de AC com recurso à activação física utilizando como agentes activantes o vapor de água e o dióxido de carbono. A activação física pode ser realizada em uma ou duas etapas, no entanto, a maioria dos trabalhos publicados com base na activação física foram efectuados em duas etapas [38, 39].

Na activação física em duas etapas, o precursor inicialmente é carbonizado por aquecimento até determinada temperatura, sob um caudal de gás inerte, sendo normalmente utilizado o azoto. O processo de activação inicia-se através da substituição do gás inerte pelo agente activante à temperatura pretendida.

A activação física realizada numa só etapa diferencia-se da anterior porque o gás utilizado durante a carbonização é também o agente activante. Refira-se que a reacção do precursor com o agente activante durante o processo de carbonização produz um efeito idêntico ao ocorrido em presença de azoto [3]. Rodriguez-Reinoso et al. [3] mencionam também a obtenção de CMS quando prepararam AC a partir de cascas duras de frutos por activação física numa só etapa. Estes autores apresentam uma comparação dos resultados obtidos na preparação de AC a partir de fibras de viscose com recurso ao processo de carbonização-activação numa ou em duas etapas [7]. É referido que para a mesma temperatura, a activação realizada numa só etapa se processa a velocidade superior, mas quando são comparadas amostras com idênticos graus de queima, estas apresentam características semelhantes, incluindo a resistência do material, e apenas as obtidas directamente apresentam uma área e um volume microporoso ligeiramente inferior.

Os agentes activantes físicos mais utilizados são o vapor de água, o dióxido de carbono e ainda o ar e o oxigénio. A utilização dos diferentes agentes activantes tem levado ao aparecimento de resultados divergentes e por vezes difíceis de explicar. O ar e o oxigénio promovem um ataque muito forte na superfície do carbonizado e por este motivo raramente são utilizados como agentes activantes, sendo sobretudo utilizados como agentes de oxidação dos produtos resultantes da activação. Alguns trabalhos realizados, em que o oxigénio é utilizado como agente activante, relatam que até um grau de queima de 20% este contribui para um aumento do volume microporoso,

conduzindo a uma diminuição drástica do volume micro e mesoporoso em materiais com graus de queima superiores [6].

Na gama de temperaturas entre 1000 e 1300 K, o dióxido de carbono e o vapor de água são oxidantes não muito fortes, mas durante o processo de activação física observa-se uma perda de massa devido a uma transformação do carbono em CO₂, CO e CH₄ [32]. Os agentes activantes oxidam alguns sítios na superfície dos carvões e a decomposição dos mesmos vai promover o processo de gasificação. Contrariamente, os produtos da reacção entre o carbono e os agentes activantes podem também ocupar os centros activos e inibir a reacção, pelo que se torna imperativo manter um caudal constante de gás para evitar esta situação [40, 41].

Os principais factores que afectam a velocidade de gasificação dum carbonizado são a concentração de centros activos na superfície do carvão, a presença de estruturas parcialmente ordenadas e de impurezas inorgânicas e a difusão dos gases até aos centros activos [42]. A presença de centros activos e de impurezas inorgânicas na superfície dos AC é em primeiro lugar função do precursor, mas pode variar em função das condições de obtenção dos carbonizados (temperatura, tempo e velocidades de carbonização). Quando os carbonizados possuem muito conteúdo volátil, a activação é facilitada e pode conduzir à formação de materiais macroporosos, mas se o precursor não apresentar materiais voláteis a activação física é dificultada.

Grande parte dos trabalhos realizados refere que o CO₂ promove a obtenção de materiais com microporosidade mais homogénea, enquanto que o vapor de água promove o alargamento dos poros, sem que no entanto os mecanismos inerentes a este processo estejam completamente identificados [7, 8, 41]. Com o intuito de esclarecer os mecanismos de activação dos dois agentes físicos e de forma a estabelecer um consenso sobre as diferenças obtidas experimentalmente, muitos grupos têm-se dedicado a aprofundar esta questão. Alguns estudos indicam que a activação a baixas temperaturas favorece a microporosidade e que a activação a temperaturas elevadas favorece o aparecimento de supermicroporos e de mesoporos [43].

A activação com o CO₂ é muito utilizada a nível laboratorial, tornando-se importante efectuar uma comparação dos resultados laboratoriais com os obtidos a nível industrial, onde o agente activante mais utilizado é o vapor de água. A velocidade de activação do vapor de água em vários precursores é superior à obtida com CO₂, sendo esta, uma das razões da sua maior aplicabilidade a nível industrial [41]. Alguns trabalhos referem que com precursores lenho celulósicos, para tempos de activação curtos, os dois agentes permitem a obtenção de materiais com idênticos graus de queima (até 30%). Mas, para graus de queima superiores, o vapor de água produz uma gasificação mais pronunciada, a qual é responsável pela mudança da textura porosa. Refira-se que neste caso, para tempos de activação idênticos, o rendimento obtido com o CO₂ é superior ao obtido com vapor de água [3].

É referida a preparação de ACF a partir de desperdícios de fibras acrílicas, por activação física com o CO₂, com uma elevada área superficial e com um elevado volume microporoso, respectivamente 2400 m² g⁻¹ e 1.15 cm³ g⁻¹. You et al. [16] mencionam a preparação de ACF com boas qualidades para utilização em processos de separação e purificação de gases, a partir de desperdícios de fibras de poli(acrilonitrilo) que constituem um precursor económico.

Os trabalhos realizados por Alcaniz-Monge et al. [41] sobre a obtenção de ACF a partir de piche corroboram também a ideia de que o vapor de água é mais reactivo face a estes materiais do que o CO₂. Segundo estes autores, o CO₂ produz AC com uma microporosidade mais estreita, mas também contribui para uma diminuição da resistência dos mesmos à medida que o grau de queima aumenta. O vapor de água favorece a obtenção de ACF com uma porosidade mais larga, diminuindo a resistência mais lentamente com o aumento do grau de queima. A utilização do vapor de água é então sugerida em detrimento do CO₂, quando se pretende que as ACF produzidas sejam submetidas a elevadas pressões [38, 41, 44]. Por fim, a preparação de AC a partir da carbonização de tecidos com recurso à activação com CO₂ ou com vapor de água permite a obtenção de materiais que apresentam uma microporosidade estreita, o que faz deles excelentes precursores de CMS [7, 21, 39].

Parra et al. [45] prepararam uma série de AC, a partir duma semiantracite submetida a tratamentos de pré-oxidação com ar e à activação com vapor de água. Neste caso particular, uma etapa de pré-oxidação é indicada como um meio de eliminar as propriedades plásticas do material, inibir a formação de estruturas anisotrópicas e promover a formação de uma estrutura microporosa primária. O nitrato de ferro foi utilizado por alguns grupos, como um agente catalisador durante a activação física e quando utilizado em concentrações até 5%, promove o aumento do grau de queima para tempos de activação muito curtos, correspondendo a uma economia de tempo [3, 37].

Há ainda um grande trabalho a realizar para a obtenção em grande escala de CMS e de momento é preponderante interpretar os diferentes resultados, não só em termos dos agentes activantes, mas também em função dos precursores, da química superficial, do conteúdo lenho celulósico, das temperaturas de trabalho e dos tempos de activação utilizados. Freitas [6] apresenta uma comparação dos vários trabalhos disponíveis na literatura sobre preparação de AC a partir de vários precursores por activação física e com recurso aos dois agentes activantes.

Refira-se que os AC mesoporosos ou macroporosos também têm as suas aplicações a nível industrial, sendo principalmente utilizados na adsorção em fase líquida ou como suportes para catalisadores. Normalmente, a activação química produz AC com poros de maiores dimensões do que a activação física, no entanto, quando são pretendidos adsorventes mesoporosos com alta pureza este tipo de activação não é recomendado porque após activação-carbonização permanecem alguns agentes activantes químicos que não são removidos e constituem uma fonte de contaminação.

O recurso à activação física para a produção de materiais mesoporos obriga à preparação de AC com um elevado grau de queima e neste caso o rendimento é reduzido. Torregrosa-Macia et al. [46] sugerem uma pré-impregnação do precursor com hidratos de carbono, seguida da carbonização e activação com CO₂ para promover o aumento do rendimento. A impregnação do precursor com hidratos de carbono (D-glucose e D-glucosamina) promove o aumento do volume macroporoso e uma redução do volume microporoso. Carvões mesoporosos foram também preparados a partir de fibras de poli(tereftalato de etileno) recorrendo ao pré-tratamento com nitrato ou hidróxido de cálcio e por activação a 1273 K com vapor de água [24].

1.3.2 Activação química

Na activação química, o precursor é previamente misturado com o agente activante durante algumas horas e o processo de carbonização e activação é efectuado numa só etapa. Os agentes activantes mais utilizados são o H_3PO_4 e o ZnCl_2 , principalmente em precursores lenho celulósicos, o KOH e o NaOH na activação de carvão mineral [49]. É também referida a preparação de AC a partir de um precursor de lenhina utilizando como agente activante o KOH , o CaCl_2 e o K_2CO_3 [32, 48], ou ainda MgCl_2 e AlCl_3 [35].

O agente activante é incorporado nas partículas do precursor e durante a carbonização reage com os produtos resultantes da decomposição térmica. Face aos vários parâmetros de activação química, na maior parte deles, o tamanho das partículas do precursor influencia o resultado obtido. Quando o precursor é utilizado sob a forma de partículas de menores dimensões observa-se uma diminuição do rendimento que é acompanhado de um aumento da área e do volume poroso. Estes resultados são facilmente compreensíveis visto que para partículas de pequenas dimensões a área que entra em contacto com o agente activante é superior [200].

A reacção do agente activante com o precursor inibe a formação de matéria volátil, diminui a contracção das partículas do carvão e favorece o rendimento. Uma lavagem com água ou em meio ácido remove os metais alcalinos ou alcalino-terrosos e outras espécies solúveis e com carácter básico, promovendo a abertura da estrutura porosa. Antes da lavagem os AC apresentam um volume microporoso inferior, o que é atribuído à presença dos iões metálicos que bloqueiam a entrada dos poros [35].

Algumas explicações têm surgido como forma de relacionar as reacções químicas que ocorrem durante a activação química com a estrutura porosa desenvolvida. O ZnCl_2 exerce um efeito de desidrogenação, favorecendo o aparecimento de estruturas aromáticas. O KOH reage com a superfície dando lugar a três reacções principais, que são a formação de carbonatos, de dióxido de carbono e de monóxido de carbono. Por sua vez, a reacção dos carbonatos com a superfície dos AC dá lugar à formação de complexos, que têm um papel importante na gasificação, funcionando como centros activos [35]. Finalmente, a estrutura porosa está relacionada com os processos de contracção e expansão do material celular a altas temperaturas [35, 49].

A microscopia óptica permitiu verificar que durante a fase de aquecimento inicial há uma contracção da estrutura celular, seguida dum expansão para um intervalo de temperaturas entre 623 e 723 K. Para temperaturas superiores ocorrem novamente os processos de contracção das células, o que provoca uma diminuição do volume microporoso. Para a obtenção de uma estrutura porosa mais aberta, correspondendo a uma área superficial mais elevada é então recomendável trabalhar num intervalo de temperaturas predefinidas. A temperatura sugerida para a activação química com o $ZnCl_2$ é de 723 K e de 923 K quando o KOH é utilizado em precursores de piche. O piche é um precursor barato e permite a obtenção de AC que são mais estáveis mecanicamente quando comparados com os obtidos a partir de materiais lenho celulósicos [35].

Alguns autores referem que o tempo de carbonização influencia pouco o rendimento quando o agente activante é o KOH, e apenas ligeiramente a porosidade do AC. Ao comparar a activação química com a activação física nos mesmos precursores, verifica-se que a primeira origina AC com uma microporosidade mais larga e que a segunda promove a obtenção de AC com um volume microporoso mais elevado, mesmo sendo realizada a uma temperatura de 1073 K [35].

O $ZnCl_2$ tem sido utilizado com bons resultados em diferentes precursores, mas a sua utilização está praticamente posta de lado porque o zinco não é completamente removido do AC durante a lavagem, originando assim problemas ambientais [33].

Algumas séries de AC granulares obtidas a partir de cascas duras de frutos (amêndoa, noz, caroços de pêssegos), que são consideradas madeiras duras, por activação com H_3PO_4 a temperaturas moderadas, foram apresentadas e descritas como possuindo uma área e volume microporoso elevados [34, 49-53]. Outros autores referem que a digestão alcalina de madeiras duras com o KOH e o NaOH, origina um precursor vitrificado, o qual é depois carbonizado em ambiente inerte, mas sem recurso a uma etapa de activação física e onde a perda de gases durante a carbonização favorece o aparecimento de microporosidade com um rendimento mais elevado face à activação física. Os autores salientam como particularidade deste trabalho, o controle do tamanho dos poros em função da razão entre o precursor e agente digestivo utilizado [32]. No entanto, outros trabalhos referem que os adsorventes obtidos por activação química a partir de cascas duras de frutos apresentam uma elevada meso e macro porosidade [53].

1.4 CARACTERIZAÇÃO DA QUÍMICA SUPERFICIAL

É do conhecimento geral, que as propriedades adsorptivas dos AC face a adsorptivos polares ou polarizáveis são função da presença dos grupos superficiais que contêm oxigénio. Os AC possuem uma variedade de grupos oxigenados na superfície externa e devido à elevada propensão para a quimissorção de oxigénio, a quantidade e a natureza dos grupos funcionais pode ser facilmente alterada. Algumas técnicas experimentais têm sido utilizadas para permitir uma identificação e quantificação dos mesmos, não sendo esta uma tarefa fácil.

As técnicas utilizadas com mais frequência para caracterizar quimicamente a superfície dos carvões são as titulações ácido-base de Boehm [22, 54-57, 203], titulações mássicas [13, 58, 59, 61, 189-191], adsorção de água, adsorção de hidrocarbonetos polares e apolares, molhabilidade por diferentes líquidos, dessorção a temperatura programada (TPD), espectroscopia de infra vermelho com transformadas de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) [22, 54, 57, 60] e análise elementar [54, 60].

Devido à complexidade da química superficial as diferentes técnicas isoladamente não permitem uma caracterização satisfatória, dando lugar a divergências de resultados e a apreciações diversas. Uma conjugação de técnicas é necessária para identificar, caracterizar e quantificar os diferentes grupos funcionais.

A química superficial dos carvões está associada à presença de grupos ácidos ou básicos. O carácter ácido está associado à presença de grupos complexos superficiais que contêm oxigénio, como os ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis e o carácter básico provém da presença de grupos éteres, carbonilos e pironas [6, 55].

A quantificação dos grupos ácidos e básicos pode ser avaliada tendo por base as técnicas de neutralização selectiva, mais conhecidas pelas titulações de Boehm. No caso da avaliação da acidez, esta técnica consiste em titular soluções contendo os adsorventes previamente dispersos, com soluções básicas. A quantificação de cada grupo é obtida por diferenças sucessivas das bases consumidas. As bases mais utilizadas são o hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o hidróxido de sódio (NaOH) e o etóxido de sódio (NaOC_2H_5).

Como uma base com um determinado pKa do ácido conjugado só neutraliza os grupos ácidos cujo pKa, seja inferior ou igual à base é assumido que o NaHCO_3 neutraliza os ácidos mais fortes, ou seja, os carboxílicos, o Na_2CO_3 neutraliza além dos anteriores também as lactonas, o NaOH neutraliza os grupos anteriores mais os grupos fenólicos e finalmente, o NaOC_2H_5 neutraliza todos os grupos ácidos incluindo os que possuem uma acidez extremamente baixa [50, 54-56]. Esta técnica permite seguir a evolução dos centros ácidos ou básicos presentes na superfície do adsorvente em função das várias modificações a que ele pode ser submetido (tratamentos térmicos, oxidações, tempo de armazenamento, entre outras) [62].

A quantificação dos grupos básicos é feita através de uma titulação com HCl , mas a natureza dos mesmos é menos conhecida. Alguns autores atribuem o carácter básico à presença de grupos pirona, de alguns grupos azotados ou à presença dos electrões π deslocalizados dos anéis aromáticos que podem actuar como bases de Lewis [198, 205]

Esta técnica tem merecido algumas críticas e Puri et al. [63] mencionam mesmo, que um grupo ácido poderia neutralizar diferentes quantidades das bases utilizadas. Ainda, no caso dos AC, as curvas de titulação potenciométricas não apresentam pontos de equivalência bem definidos, e estes são normalmente utilizados para identificar os diferentes grupos ácidos. Alguns autores referenciam que a continuidade entre os diferentes pontos de equivalência é devida a uma continuidade de grupos funcionais [4, 63]. Por outro lado, a heterogeneidade da química superficial torna difícil a identificação da funcionalidade dos grupos baseados exclusivamente nas propriedades ácido-base. Outra circunstância que dificulta a caracterização da química superficial é que esta é sensível à presença de oxigénio e por consequência altera-se em função do tempo de armazenamento.

A titulação mássica é uma técnica muito simples e rápida, proposta por Noh e Schwarz em 1989, e que permite determinar o ponto de carga zero do adsorvente. A técnica baseia-se essencialmente na leitura de valores de pH de soluções contendo percentagens de sólidos crescentes e concentrações de electrólitos variáveis. Para percentagens elevadas de sólido, o valor de pH tende para um valor constante, que é igual ao pH no ponto de carga zero, qualquer que seja o pH inicial do meio dispersante. Uma desvantagem deste método é a possível adsorção específica de alguns iões do

electrólito na superfície do sólido, o que é evidenciada pela variação dos valores do ponto de carga zero em função da concentração do electrólito utilizado [56, 58, 59, 61]. No entanto, esta desvantagem é facilmente superada através da escolha dum electrólito suporte, cujos iões não se adsorvam na superfície do sólido.

A desadsorção a temperatura programada consiste em submeter a amostra a uma rampa de temperatura até aos 1273 K em ambiente inerte e através da monitorização dos gases libertados quantificar e identificar os grupos funcionais. Os grupos menos estáveis decompõem-se a temperaturas inferiores a 900 K, enquanto que, os grupos mais estáveis só se decompõem a temperaturas superiores [22, 55]. Os resultados obtidos por vários autores permitem concluir que os grupos carboxilos se decompõem sobre a forma de CO_2 a baixas temperaturas por volta de 600 K, enquanto que, as lactonas e os grupos anidridos de ácidos se decompõem também sobre a forma de CO_2 , mas a temperaturas da ordem dos 900 K. A formação de CO advém da decomposição de grupos funcionais mais estáveis e por essa razão só está presente a temperaturas mais elevadas. Para temperaturas da ordem de 900 K o CO é identificado com a decomposição de grupos anidrido carboxilo e fenóis, mas para temperaturas mais elevadas, este é identificado com a decomposição dos grupos carbonílos, quinonas e éteres [6, 55].

Algumas críticas têm sido endereçadas a esta técnica, onde é referido que o CO_2 a altas temperaturas pode resultar de reacções entre o CO libertado e o oxigénio presente na superfície do sólido [6]. Mas, a utilização desta técnica para a avaliação dos diferentes grupos funcionais, tem sido recomendada, e as reacções referidas têm sido de uma forma geral desprezadas.

A espectroscopia de infravermelho permite também identificar os vários grupos oxigenados presentes nos adsorventes em estudo. No entanto, esta técnica pode causar grandes problemas quando aplicada a materiais de carbono como os negros de fumo e os carvões activados, embora o aparecimento da espectroscopia com transformadas de Fourier e da espectroscopia de reflectância difusa de infravermelho ofereça novas perspectivas quanto à utilização destas técnicas [62, 66, 67]. Fanning e Vanice publicaram um resumo da identificação das bandas obtidas por infravermelho com transformadas de Fourier em materiais de carbono [68]. No entanto, tem sido apontada

como desvantagem a esta técnica, o facto de a caracterização só atingir uma profundidade de 10 a 15 nm, e como a superfície pode ser alterada pela presença do ar ou de outros agentes, os resultados obtidos podem ser imprecisos [6, 67].

Outra técnica complementar que permite determinar a maior parte dos grupos oxigenados é a espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS). Por análise do espectro, esta técnica permite a obtenção de cinco picos com determinados valores energéticos, os quais são identificados com certos grupos funcionais, como carvão grafitizado, ligação C-O- (grupos fenólicos, éteres e alcóois), ligação C=O (carbonilo e quinona), ligação -O-C=O (carboxilo e ésteres) e ainda CO₂ e CO [22, 59, 60].

A análise elementar permite determinar, além do conteúdo em carbono, a percentagem de alguns heteroátomos nos vários adsorventes, que são o enxofre, o azoto, o hidrogénio e o oxigénio. A quantificação do oxigénio não permite identificar os grupos funcionais que fazem parte da química superficial. Mas esta técnica é útil para seguir a evolução da quantidade de oxigénio presente nas várias amostras ao longo do tempo e permite aferir das alterações a que estas estão sujeitas quando em contacto com o ar, com a luz, ou ainda quando são submetidas a processos de modificação da química superficial.

1.5 MODIFICAÇÃO DA QUÍMICA SUPERFICIAL

Os AC podem ser modificados quimicamente através de processos de oxidação superficial ou através de processos de remoção de grupos oxigenados. A modificação química dum adsorvente através da oxidação favorece o aparecimento de grupos oxigenados que podem desempenhar um papel importante nos processos de estreitamento do tamanho dos poros, indo até à indução de propriedades de peneiro molecular no material em causa.

A quantidade e a variedade dos grupos oxigenados presentes na superfície são função da natureza do AC, do agente oxidante, do tempo de oxidação e da temperatura à qual esta é realizada [66]. Vários complexos ácidos, básicos ou neutros podem ser formados na superfície dum carvão activado quando este é submetido a um processo de oxidação [54, 55, 69].

A introdução de grupos ácidos torna os adsorventes mais hidrofílicos e muda o comportamento dos mesmos face aos adsorvivos polares, o que influencia as capacidades adsorptivas e a respectiva utilização, por exemplo, como catalisadores. Segundo Bansal et al. [64], a presença de grupos ácidos na superfície influencia mais a adsorção de moléculas orgânicas do que a porosidade e a área superficial. Na prática, o estabelecimento de interacções específicas, promove o aumento da adsorção de moléculas polares como a água, o amoníaco e os álcoois [69].

A oxidação pode ser realizada em meio aquoso com recurso a oxidantes fortes como o nitrato de ferro (III) hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogénio, tiosulfato de amónio, ácidos (nítrico, fosfórico, sulfúrico), permanganato, cromato, entre outros [61, 66, 67, 70] ou em meio gasoso com recurso a gases fortemente oxidantes como o oxigénio, o dióxido de carbono, o ar e o ozono [22].

Vários trabalhos foram realizados com o objectivo de determinar qual a contribuição dos diferentes agentes oxidantes na introdução de complexos oxigenados na superfície do adsorvente. A oxidação com ácido nítrico leva à formação de grupos carboxilos, fenóis, carbonilos e éteres [6, 66, 67] e contribui para a diminuição da área superficial, do volume microporoso e da entrada dos poros. Refira-se também, que a introdução de

grupos CO e CO₂, através do tratamento oxidante, na superfície do carvão fomenta a instabilidade térmica [66]. A oxidação com ar dos AC, preparados a partir de cascas duras de frutos, foi realizada com o objectivo de promover a adsorção de cationes metálicos (cobre) e de contaminantes orgânicos (benzeno, tolueno, acetona e metanol). Ainda, com base nos mesmos precursores, Prandhan et al. [54] verificaram que o ácido nítrico provoca uma oxidação superficial mais forte do que peróxido de hidrogénio ou do que o tiosulfato de amónio.

Figueiredo et al. [60] realizaram a modificação dos AC em fase líquida (HNO₃) e em fase gasosa (oxigénio num caudal de azoto), verificando que em fase líquida se obtém essencialmente os grupos carboxilos e que em fase gasosa predominam os grupos carbonilo e hidroxilo. Os agentes oxidantes mais utilizados em fase líquida têm sido o ácido nítrico, e em fase gasosa o oxigénio. Freitas [6], na sua tese de doutoramento, apresenta uma síntese de vários trabalhos de modificação superficial realizados com base nestes dois agentes oxidantes.

Os AC podem também ser submetidos a tratamentos com ácidos não oxidantes como por exemplo o HCl e HF, com a finalidade de remover os elementos minerais e contribuir para a diminuição das cinzas. Em trabalhos realizados com AC obtidos a partir de caroços de azeitona, o tratamento com HCl deixa um resíduo de cloro e contribui para a diminuição do tamanho dos poros e do volume microporoso. É referido que, o mesmo tratamento, com HF não influencia a estrutura microporosa porque o flúor não se fixa na superfície do adsorvente [67]. As modificações superficiais, com a finalidade de eliminar os grupos ácidos e básicos, passam essencialmente por tratamentos a elevadas temperaturas em presença de hidrogénio ou em ambiente inerte [72, 193]. Para este tipo de tratamento, a utilização de micro-ondas pode ser uma óptima solução, pois obtém-se um aquecimento mais rápido e uniforme, implicando um menor consumo de electricidade, de tempo e de gases, passando também por uma economia de espaço para a instalação do equipamento [71, 192].

É referido que, o oxigénio quimicamente adsorvido pelos processos de oxidação, só pode ser removido por processos de aquecimento a temperaturas superiores a 573 K, sendo a remoção total conseguida para temperaturas superiores a 1273 K [22]. Alguns autores referem mesmo, que em AC que foram oxidados, os complexos oxigenados



podem ser removidos através de tratamentos térmicos, com a particularidade de a microporosidade e a capacidade adsortiva serem restituídas e equivalentes às manifestadas por estes AC antes de serem submetidos aos tratamentos oxidantes [50].

Como a superfície dos AC se altera quimicamente em contacto com o oxigénio, com o ar ou com a água, quando estamos perante materiais que apresentam propriedades de peneiro molecular, uma pequena alteração do tamanho da entrada dos poros provoca uma grande alteração na velocidade de difusão das moléculas. Na presença de CMS, só as moléculas que têm dimensões inferiores à largura dos poros conseguem difundir através dos mesmos e neste caso particular, uma pequena alteração no tamanho dos poros faz com que a difusão, que antes não era activada passe a sê-lo [37, 201].

Seria então interessante preservar inalterada a dimensão dos poros e Verma et al., em 1992 [72] realizaram trabalhos com a finalidade de passivar os CMS, ou seja, preservar a sua hidrofobicidade e torná-los inactivos na presença do oxigénio e da água. A passivação foi realizada com CMS sob um caudal de cloro, durante 15 horas a 723 K e sob um caudal de hidrogénio, a 423 e 523 K durante 72 e 40 horas respectivamente. Só a adsorção química do hidrogénio parece capaz de bloquear os centros activos dos CMS e impedir a redução da entrada dos poros. Com a passivação dos centros activos é então possível armazenar este tipo de peneiro molecular ou reutilizá-lo sucessivamente sem problemas de oxidações superficiais, que promovem a redução das capacidades adsortivas.

A quantidade e a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície dum AC são função do precursor, da presença de aditivos durante a carbonização e activação, da temperatura e do tempo de activação, do agente oxidante, da quantidade de agente utilizado e da extensão da oxidação [22, 72, 73]. Por sua vez, a química superficial pode ser alterada com recurso a tratamentos térmicos ou a agentes oxidantes, redutores e mesmo passivantes. A capacidade de adsorção para os gases ou líquidos depende do tipo de adsortivo (forma, tamanho, configuração electrónica), das condições de trabalho (temperatura, pressão), da química superficial, da estrutura porosa e da distribuição de tamanho dos poros. Mas, a obtenção de materiais com propriedades de peneiro molecular implica o recurso a modificações da estrutura microporosa.

1.6 MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE CARVÕES ACTIVADOS

Os peneiros moleculares são caracterizados pela grande capacidade de adsorção e pelo tamanho dos microporos que devem ter dimensões muito próximas das dimensões moleculares dos potenciais adsortivos e na ordem das décimas de nanómetro [8, 17]. Consoante a dimensão da abertura dos poros, uma pequena alteração pode afectar consideravelmente a difusão de um dos gases, permitindo deste modo separar os componentes de uma mistura [8]. Neste tipo de materiais, moléculas com dimensões críticas de adsorção muito próximas são adsorvidas a velocidades que diferem de várias ordens de grandeza. Este último factor é muito importante nos processos de separação de gases, como por exemplo CO_2/CH_4 . O gás com dimensões mais pequenas (CO_2) rapidamente difunde no interior dos poros, enquanto que, o de maiores dimensões (CH_4) difunde mais lentamente ou é simplesmente excluído [17]. O exemplo de maior relevo é a separação de N_2/O_2 , que utiliza um peneiro molecular através da técnica de PSA [2, 72, 74-77].

Os adsorventes cuja utilização está mais difundida e que apresentam estas características são os zeólitos, estes possuem propriedades de peneiro molecular devido à presença de canais regulares nas três dimensões. No entanto, os peneiros moleculares de carbono (CMS) apresentam grandes vantagens face aos zeólitos, entre as quais salienta-se a selectividade para moléculas planas, alta hidrofobicidade, resistência ao calor e à corrosão entre outras [80, 81]. A desvantagem surge ao nível da produção de CMS com um diâmetro de poro bem específico. No caso dos zeólitos, a dimensão do diâmetro dos poros é controlada, apenas, pela sua estrutura cristalina e pela presença dos cationes de compensação, enquanto que, a obtenção de CMS em grandes quantidades ainda apresenta algumas dificuldades, sendo esta a razão pela qual os zeólitos continuam a ser utilizados em detrimento dos CMS [74-76].

1.6.1 Preparação de peneiros moleculares de carbono

Segundo Takashi [77], vários métodos de preparação de peneiros moleculares de carbono têm sido divulgados desde 1948, quando Emmett mencionou as propriedades de peneiro molecular dum carbonizado denominado "Saran". Até há relativamente pouco tempo pensava-se que um adsorvente com uma grande área externa era ideal para a adsorção dos vários adsortivos. Actualmente, já está estabelecido que o verdadeiro indicador da capacidade de adsorção passa por uma conjugação da química superficial, do volume microporoso, da distribuição do tamanho dos poros e da área superficial [9].

Os CMS são mais frequentemente obtidos através da carbonização duma mistura de resinas ou alcatrão com vários precursores, através da carbonização de polímeros em condições estritamente controladas [77] e por deposição de carbono a partir da pirólise de hidrocarbonetos a temperaturas elevadas [74-76, 78]. Outro método de obtenção de CMS é através da carbonização duma mistura de precursores com compostos orgânicos, ou ainda a preparação dos mesmos sobre a forma de membranas para aplicações específicas na separação de gases. A irradiação com raios γ , emitidos pelo ^{60}Co , foi também utilizada em tecidos de carvão activado para promover o estreitamento dos poros e aumentar a respectiva selectividade [79].

A obtenção de CMS passa frequentemente por duas etapas, uma equivalente à carbonização/activação, a qual provoca muitas vezes um desbloqueio e um alargamento dos poros e posteriormente por uma etapa de modificação que tem como finalidade dimensionar o tamanho dos poros para os fins pretendidos [82].

O tamanho de poros especificado é obtido através do controlo de alguns factores, nomeadamente, a natureza do precursor, a temperatura de carbonização e activação, a presença de agentes activantes, o tipo de activação e posteriormente o recurso a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, incluindo gasificação e deposição química de carbono por pirólise de hidrocarbonetos (CVD) [8, 45, 82-87, 187].

A gasificação parcial controlada tem por objectivo a abertura e o alargamento dos poros já existentes nos carbonizados ou o aumento da capacidade de adsorção para certos adsortivos [44, 74, 82]. Os tratamentos térmicos têm sido referenciados como contribuindo para o estreitamento ou alargamento dos microporos, efeitos que são contraditórios. Alguns trabalhos referenciados por Verma et al. [75, 76] sugerem que, quando os AC são submetidos a tratamentos a temperaturas até 1273 K verifica-se um alargamento dos poros, mas para temperaturas superiores ocorre então um estreitamento dos poros, o qual é acompanhado por uma redução do volume microporoso, da área superficial e da capacidade adsortiva.

Uma modificação estrutural bem sucedida tem de conservar pelo menos a capacidade adsortiva que o AC já possuía, sendo por isso referido que o tratamento térmico a elevadas temperaturas permite a obtenção de CMS se o precursor já apresentar uma grande capacidade de adsorção [44]. Foi também analisada a adsorção de n-butano, dióxido de carbono, iso-butano e tetracloreto de carbono em AC, após estes terem sido submetidos a tratamentos térmicos em ambiente inerte, nos quais foi verificada a indução de selectividade face aos adsortivos de maiores dimensões [76].

A irradiação com raios γ provoca uma modificação estrutural nos AC, induzindo ou melhorando as propriedades de peneiros moleculares quando estas já estão parcialmente presentes. Esta mesma irradiação em tecidos de AC promove o estreitamento da entrada dos poros, e aumenta, por outro lado, a hidrofobicidade do material. Alguns trabalhos de irradiação feitos em presença de azoto ou metanol levaram os autores a concluírem que o metanol é inerte face à irradiação, pois os resultados eram idênticos. Quando a irradiação era realizada na presença de isobuteno o estreitamento dos poros era mais pronunciado, o que supõe a presença de quimissorção. Contrariamente, a irradiação em presença de água permitiu uma gasificação da amostra e um conseqüente alargamento dos poros [79].

Vários polímeros foram utilizados para a produção de AC sobre a forma de membranas, entre os quais o álcool polifurfurílico, o poli(cloreto de vinilo), as resinas fenólicas, a poliamida, entre outras. Yin et al. [83] indicam a obtenção de CMS através da deposição de um filme homogéneo de carbono-hidrogénio na superfície do substrato, por decomposição de acetileno. A deposição do filme foi feita através da técnica de "D.C.

Sputtering” do cátodo, ou seja, durante o processo de descarga os átomos de carbonos e hidrogénio cobrem toda a superfície do aparelho, incluindo parte do substrato e o cátodo. Após cobertura completa do cátodo, o filme aí depositado é disperso sobre o substrato dando origem a um filme composto apenas por átomos de carbono-hidrogénio. A importância desta técnica prende-se com a obtenção de um filme homogéneo na superfície do substrato mais ou menos compacto consoante as condições de deposição e que pode induzir propriedades de peneiro molecular [83].

Um dos processos de obtenção de CMS industrialmente utilizado é a deposição de uma película de polímero sobre um AC com uma distribuição larga de tamanho de poros seguido por uma etapa de carbonização. Durante a carbonização o polímero desenvolve poros com dimensões de tamanho molecular e é esta película que induz as propriedades de peneiro molecular no substrato.

Verma et al. [76] estudaram a alteração das propriedades de peneiro molecular por modificação a elevadas temperaturas e por gasificação em carvões que não apresentam propriedades de peneiro molecular para a separação de N_2/O_2 , ou seja em AC com uma distribuição de tamanhos de poros larga. Na realidade, este grupo refere o seu desapontamento por não obter os resultados pretendidos nas várias tentativas realizadas. O objectivo deste grupo era a obtenção de um maior número de poros com dimensões entre 0.28 e 0.38 nm, os quais oferecem as melhores propriedades de peneiro para a separação de N_2/O_2 . Para esta gama de dimensão de poros a difusão de N_2 é activada, enquanto o O_2 difunde normalmente.

Freitas [6] na síntese dos vários trabalhos efectuados com base na carbonização de polímeros, destaca a obtenção de materiais de carbono que possuem poros do tipo fenda e com dimensões entre 0.4 e 0.6 nm, a obtenção de catalisadores selectivos por carbonização de uma mistura de álcool furfúrico com óxido de platina e formaldeído, a obtenção de membranas à base de peneiros moleculares preparadas a partir de polímeros de álcool furfúrico e a obtenção de membranas moleculares sob a forma de filme. As aplicações possíveis ou as desvantagens dos diferentes tipos de materiais obtidos são também evidenciados nos diferentes trabalhos analisados [6, 82-87].

1.6.1.1 Modificação de carvões activados por deposição de carbono

O principal objectivo deste processo é a obtenção de materiais com dimensões de poros controladas e uniformes e que conservam uma grande capacidade de adsorção. A deposição de carbono sobre diferentes substratos para fins de indução de selectividade tem merecido o interesse de vários grupos de trabalho nas últimas décadas. Sendo este o processo utilizado neste trabalho para a preparação de CMS será por isso descrito mais pormenorizadamente.

A deposição de carbono pode ser efectuada na superfície e é designada pela abreviatura de CVD, “chemical vapour deposition”, ou quando esta tem lugar no interior dos poros e é realizada com a finalidade de reforçar a densidade dos compósitos é designada por CVI, “chemical vapour infiltration”.

“Chemical Vapour Infiltration”

A aplicação mais importante a nível industrial da CVI é na preparação de compósitos de carbono-carbono contendo fibras de carbono, numa matriz também de carbono [26]. A deposição uniforme de carbono por pirólise no interior dos poros da matriz é possível se a velocidade de deposição for controlada através da velocidade de admissão dos reagentes e de difusão dos mesmos [91]. O controlo de todas estas condições exige que o trabalho seja realizado a baixas temperaturas e a baixas pressões o que tem como desvantagem um consumo excessivo de tempo para que a infiltração seja uniforme. Torna-se imperativo a definição de condições que permitam um equilíbrio dos vários factores que influenciam este processo, entre os quais, se destacam as propriedades e a natureza do hidrocarboneto a depositar (estabilidade térmica), a cinética de deposição, a produção de outros gases que ocorrem durante a pirólise (H_2) e o controlo da pressão e da temperatura [86, 91].

Em função do tamanho dos poros, quer a difusão livre de um gás, designada por difusão de Fick, quer a difusão de Knudsen podem ser importantes. Assumindo um comportamento ideal para os gases, o coeficiente de difusão entre dois gases A e B pode ser calculado com recurso à equação seguinte:

$$D_{AB} = \frac{1.858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2} [(M_A + M_B) / M_A \cdot M_B]^{0.5}}{p' \sigma_{AB}^2 \phi} \quad 1.1$$

onde M_a e M_b são a massa molar dos gases A e B (g mol^{-1}), p' é a pressão total dos dois gases (100 k Pa), σ_{AB} é o diâmetro de colisão (pm) e ϕ é um parâmetro da colisão integral de dois gases. Na literatura encontram-se disponíveis os valores de σ_{AB} e de ϕ , para os vários gases. A equação anterior permite verificar a relação de proporcionalidade inversa existente entre o coeficiente de difusão de Fick e a pressão total e a massa molar dos gases. Com base na equação anterior, depreende-se que o coeficiente de difusão dos gases mais leves é maior, assim os gases mais leves deviam ser os mais aconselháveis para este tipo de modificação [91].

No entanto, em materiais com microporos estreitos é necessário ter em conta o coeficiente de difusão de Knudsen. Neste regime, a difusão não é apenas controlada pelas colisões entre as moléculas dos gases, mas também pelas colisões entre estas e as paredes dos poros. O coeficiente de difusão em materiais microporosos depende do diâmetro dos poros como podemos verificar pela equação seguinte [91]:

$$D_k = \frac{d_p}{300} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad 1.2$$

onde D_k é o coeficiente de difusão de Knudsen ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), d_p é o tamanho dos poros (μm), R é a constante dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), M é a massa molar do hidrocarboneto, e T é a temperatura de trabalho (K). O coeficiente de difusão de Knudsen é também superior para os gases mais leves, o que permite explicar a utilização do metano face aos outros gases.

Em materiais microporosos é necessário considerar os dois tipos de difusão e calcular o coeficiente de difusão real, ou coeficiente de difusão efectivo, D_{ef} :

$$D_{ef} = \frac{D_{AB} \cdot D_K}{D_{AB} + D_K} \quad 1.3$$

Nos materiais cuja porosidade é muito estreita, o coeficiente de difusão efectivo é desprezável, ou seja a pressão não é necessariamente reduzida. Nestas situações, o parâmetro que assume maior relevo é a relação entre átomos de carbono e átomos de hidrogénio de cada hidrocarboneto. Aquando da decomposição dos hidrocarbonetos no interior dos microporos, a produção de hidrogénio no decorrer do processo de CVI pode ser considerado um subproduto da pirólise, o que provoca um aumento do volume de gás no interior dos poros. O metano parecia a melhor escolha, para a realização deste processo porque apresenta o maior coeficiente de difusão e a massa molar mais pequena, mas por cada molécula de metano pirolisada formam-se duas de hidrogénio. Neste caso a presença de uma grande quantidade de hidrogénio pode forçar a saída do metano impedindo a difusão do mesmo no interior dos poros, sendo esta uma das desvantagens da utilização do mesmo. Benzinger et al. [91], referem que o mesmo efeito está presente com todos os hidrocarbonetos, com excepção do acetileno, sugerindo assim o uso de acetileno para a realização de um processo de CVI, porque além de ter esta particularidade também exhibe um coeficiente de difusão relativamente elevado.

“Chemical Vapour Deposition”

O recurso à deposição de carbono através da pirólise de vários hidrocarbonetos para promover uma redução da abertura dos poros não é um processo linear. O controlo da dimensão dos poros é função da natureza do hidrocarboneto e da respectiva concentração na fase gasosa, das características do substrato, da temperatura e do tempo de deposição do hidrocarboneto. A deposição dos hidrocarbonetos pode ocorrer no interior dos poros conduzindo a uma cobertura da superfície interna e a uma redução do volume microporoso, ou pode ocorrer na superfície externa provocando o bloqueio da estrutura porosa contribuindo para a diminuição da capacidade de adsorção. Em condições óptimas a redução do tamanho dos poros deve permitir a conservação do volume microporoso e a deposição do carbono deve efectuar-se preferencialmente na entrada dos poros, embora frequentemente seja necessário estabelecer um compromisso entre selectividade e capacidade adsortiva.

A partir dos anos setenta, várias patentes têm sido registadas para a obtenção de CMS com recurso à pirólise de hidrocarbonetos, entre os quais o etileno, o etano, o hexano, o ciclohexano, o benzeno, o metano, o fenol, o metanol e ainda o propileno, o isobutileno, a piridina e o tiofeno em vários tipos de precursores que incluem as ACF e AC com áreas que variam entre 100 e 3000 m² g⁻¹. Mas, alguns autores citam as dificuldades de reproduzir os resultados obtidos devido à falta de especificações das propriedades químicas e físicas dos materiais de suporte [87, 206].

A obtenção de CMS por CVD de benzeno, a temperaturas elevadas (1200 K), para a separação de N₂/O₂ foi descrita já em 1977. O conhecimento das características do precursor e o controlo da temperatura à qual a pirólise se realizava permitia a obtenção de materiais com propriedades de peneiro. Mas alguns trabalhos indicam o bloqueio dos poros dos AC, quando a CVD tem lugar através da pirólise de etilbenzeno e estireno a 673 K, sem que se verifique um aumento da selectividade [6, 75].

Os vários trabalhos publicados corroboraram a ideia de que as modificações dos AC com a finalidade de se obterem CMS não são um processo linear. Para que uma modificação por CVD seja bem sucedida é aconselhável que o precursor seja previamente analisado e que as condições de deposição dos hidrocarbonetos sejam optimizadas antes de se enveredar por um processo de modificação em grande escala. É necessário determinar as condições ideais em todo o processo, para que haja uma deposição selectiva de carbono na entrada dos poros e uma conservação do volume microporoso disponível. A estrutura porosa parece ser um dos factores importantes neste tipo de modificações, pois algumas dificuldades foram referidas quando este tipo de modificação é aplicado a substratos com características diversas, ou mais particularmente em AC com uma distribuição de tamanho de poros larga [8, 87]. Mas é do consenso geral que, a possibilidade de obtenção de um peneiro molecular por CVD por pirólise dos vários hidrocarbonetos é maior quando o substrato já apresenta uma distribuição de tamanhos de poros estreita. Segundo alguns autores, para serem obtidos bons resultados devem ser utilizados critérios bem definidos para que a deposição do hidrocarboneto ocorra segundo um regime cinético favorável, controlado pela difusão do hidrocarboneto no interior dos poros e que permita diminuir de forma controlada a abertura dos poros e preserve a capacidade adsortiva [188].

Com base num AC, que já era utilizado como peneiro molecular para fins de cromatografia, foi também efectuada a CVD por pirólise de metano a 1273 K, com a finalidade de produzir um peneiro para ser utilizado na separação de N_2/O_2 . Após CVD do metano foi verificado que a selectividade para separação de N_2/O_2 aumentou com o tempo de deposição, mas diminuíram as capacidades e velocidades de adsorção [88].

A influência do substrato na deposição de carbono foi avaliada pelo grupo de Ismail [85], quando todos os outros parâmetros que influenciam a deposição de carbono foram conservados. Nas condições de trabalho utilizadas, estes autores dividem o papel do substrato em diferentes categorias consoante estes são porosos ou não porosos, possuem uma área externa elevada ou baixa, são grafitizados ou não grafitizados e possuem ou não muitos centros activos. Como conclusão é referido que os centros activos podem actuar como centros de nucleação e que a sua ausência não impede a deposição de carbono. Finalmente, a cobertura total da superfície acaba por ocorrer quando o tempo de deposição de carbono é prolongado.

Verma et al. [81] mencionam que na obtenção de CMS por pirólise de propileno a dimensão inicial dos poros é um factor importante na obtenção de materiais com propriedades de peneiros moleculares. A maioria dos tratamentos efectuados por pirólise de propileno foi efectuada em duas etapas. A primeira etapa era essencialmente a quimissorção e tinha lugar numa gama de temperaturas entre 573 e 873 K, consistindo a segunda etapa no processo de pirólise propriamente dito e era efectuada a 1123 K e durante um período de tempo variável, de 30 a 60 minutos. Estes mesmos autores referem a obtenção de CMS para a separação de N_2/O_2 com recurso à pirólise de propileno nas condições previamente mencionadas num substrato que já possuía uma PSD estreita ($dp \sim 0.5$ nm). Na continuação dos respectivos trabalhos foi também obtido um CMS para a separação de O_2/Ar por pirólise de propileno num substrato impregnado com níquel que agiria como catalisador [81]. A conclusão dos vários trabalhos apresentados por este grupo foi que quando os substratos já apresentam uma distribuição de poros estreita é possível por modificação estrutural controlar as dimensões das aberturas dos poros, mas para substratos com PSD mais largas esta modificação nem sempre provoca o resultado desejado [75, 76].

Figueiredo et al., em 1994 [89], efectuaram a modificação de um AC da Norit por CVD de propileno, a temperaturas por volta de 1100 K, ao qual impuseram uma diminuição do tamanho dos poros, mas que se reflectiu também numa perda relativa da capacidade de adsorção.

Alguns trabalhos sobre a modificação da estrutura microporosa dos AC obtidos a partir de piche por CVD de acetileno e benzeno por períodos de tempo variáveis são referidos na literatura. Os resultados obtidos por deposição de acetileno não foram muito animadores e foram explicados pelo facto do mesmo se depositar no interior dos microporos diminuindo a capacidade de adsorção. Esta suposição foi consolidada pela correlação inversa existente entre o tempo de deposição de acetileno e a capacidade de adsorção de N_2/O_2 e CO_2/CH_4 . No entanto, a deposição de carbono por CVD de benzeno a baixas concentrações permitiu a obtenção de um material com capacidades de peneiro molecular para a separação de N_2/O_2 e CO_2/CH_4 . A deposição de carbono por CVD de metano sobre diferentes carbonizados foi também realizada pelo mesmo grupo de investigação, mas os resultados obtidos não foram muito animadores. Yvas et al. [90] justificam estes fracos resultados pela ausência de matéria inorgânica no substrato que funciona como catalisador. Estas suposições entram em contradição com os trabalhos de Lizzio [88], que pertence ao mesmo grupo de trabalho e que menciona que a selectividade para N_2/O_2 aumenta com a diminuição da quantidade de cinzas no carvão mineral. Na tese de Freitas [6] é referido um trabalho destes dois autores, onde são obtidos peneiros moleculares para a separação de N_2/O_2 por pirólise de benzeno ou metano em substratos de casca de coco.

Algumas modificações têm sido efectuadas por CVD por pirólise de benzeno em AC que possuem uma PSD larga. Kawabuchi [74] refere a modificação de diferentes tipos de substratos entre os quais, um CMS comercial, uma ACF, um AC com uma grande área superficial e um AC obtido a partir de casca de coco. Só as modificações efectuadas no peneiro molecular e nas ACF após deposição de benzeno, a 1000 K, aumentam a selectividade para a separação CO_2/CH_4 . Este grupo salienta a necessidade de estreitar os poros de um carvão que já apresenta alguma selectividade em relação ao CO_2 para promover o aumento da mesma. O AC utilizado possuía poros da ordem dos 0.43 nm [87] e que permitem a entrada dos dois gases, pois as dimensões do CH_4 e do CO_2 são respectivamente de 0.38 nm e de 0.33 nm, daí a necessidade de aumentar a

selectividade deste material. Na continuação dos trabalhos, em 1995, é referida que a deposição de benzeno se efectua nos centros activos nos peneiros moleculares e nas ACF e que por isso, a partir de certa quantidade cessa a deposição de carbono contrariamente ao que acontece nos AC, onde a deposição de benzeno continua e acaba por bloquear completamente os poros. A deposição de hidrocarbonetos é também recomendada em substratos que já possuam uma distribuição de poros estreita e uniforme em detrimento dos AC vulgares com uma distribuição de tamanho de poros larga. A pirólise de benzeno foi ainda realizada numa gama de temperaturas entre 1000 e 1173 K e permitiu verificar que quando esta é feita a 1000 K induz propriedades de peneiro molecular nos AC que possuíam uma área pequena, enquanto que, nas ACF que apresentam uma maior área superficial a pirólise de benzeno a esta temperatura não dá os resultados pretendidos [87]. Quando realizada a temperaturas superiores, a CVD de benzeno numa ACF com menor área superficial não produziu qualquer efeito na selectividade. Com recurso à SEM, estes autores, verificaram que a 1000 K, a deposição de carbono ocorre no interior dos poros, enquanto que a 1173 K esta ocorre na superfície externa e provoca uma diminuição da capacidade de adsorção, não permitindo um controlo da dimensão dos poros. Como conclusão, quando a deposição de carbono por CVD de benzeno é efectuada em ACF que possuem uma PSD estreita, induz o aparecimento das propriedades de peneiro molecular, mas nas ACF com uma PSD mais larga, a deposição tem lugar na superfície externa, provocando apenas uma diminuição na capacidade adsorptiva [87].

Cabrera et al. [86] descrevem a obtenção de CMS para a separação de N_2/O_2 por CVD de propileno (0.48 nm), isobutileno (0.57 nm) e dimetilciclohexano (\gg 0.6 nm) a 873 e 973 K sobre um substrato de Takeda 4A que é um CMS comercial. Nas várias condições de trabalho utilizadas foi analisada a influência de alguns parâmetros tais como a concentração do hidrocarboneto na fase gasosa, a temperatura de deposição e o tempo de deposição. A conclusão é de que para a obtenção de CMS, a pirólise do hidrocarboneto seja efectuada numa só etapa, a temperaturas relativamente baixas, que este seja utilizado em concentrações diluídas e que os tempos de exposição sejam mais longos.

A CVD de isobutileno foi bem sucedida na modificação do Takeda 4A, mas sobre um AC com poros ligeiramente maiores (Takeda 5A) as expectativas não foram alcançadas. A deposição de carbono por CVD de isobutileno numa só etapa permitiu confirmar que a dimensão dos poros do substrato é um factor importante para o sucesso na obtenção dum CMS. Refira-se que, um tratamento em duas etapas permitiu obter um CMS para separar N_2/O_2 com base no Takeda 5A. A primeira etapa efectuada a 973 K tem por objectivo recobrir o interior dos poros e foi realizada com um caudal de 20% de isobutileno, a segunda foi realizada a 873 K, com uma concentração de isobutileno de 5% durante um intervalo de tempo mais longo, permitiu uma deposição na entrada dos poros. Os substratos utilizados já apresentavam uma microporosidade relativamente estreita, na ordem dos 0.4 e 0.6 nm, e por esta razão estes procedimentos não podem ser directamente extrapolados para AC que possuam poros de maiores dimensões [86].

Também Kawabuchi et al. [186] modificaram ACF por CVD de benzeno, esperando que as ACF modificadas preservassem maiores velocidades de adsorção-desadsorção quando comparadas com os carvões granulados ou pós. Com base nos vários trabalhos realizados foi proposto que a modificação por CVD de benzeno se faça em duas etapas. Inicialmente, o benzeno é adsorvido nos poros e só depois é carbonizado, e neste caso não ocorre a deposição de benzeno na área externa. A deposição termina quando os diâmetros dos poros forem da ordem de 0.37 nm, porque este é o tamanho da molécula de benzeno e é também uma dimensão de poro selectiva face a CO_2/CH_4 . Foi também verificado que a pirólise de benzeno provoca a formação de compostos de maiores dimensões que não entram nos poros, mas que se vão depositar na superfície externa e provocam uma diminuição da capacidade de adsorção em relação ao CO_2 [74, 186].

Verma et al. [75, 76] demonstraram o seu desapontamento por não conseguirem a obtenção de um CMS, para ser utilizado na separação de oxigénio e argon, a partir de um AC que não apresentava qualquer tipo de propriedade de peneiro molecular. As modificações estruturais nos AC foram realizadas por tratamentos térmicos, processos de gasificação, deposição de carbono por pirólise de propileno em duas etapas e deposição de propileno numa só etapa, sem que nenhum destes métodos permitisse a obtenção dos resultados ambicionados. A dificuldade destes trabalhos prende-se com a porosidade do AC inicial. O substrato possui poros com diâmetro da ordem de 2 nm e para que um efeito de peneiro seja conseguido é necessário reduzir o tamanho destes

para dimensões inferiores a 0.38 nm. Para que esta redução seja conseguida, os microporos de dimensões inferiores são bloqueados, impedindo a entrada de qualquer um dos adsorvivos.

Perante o exposto anteriormente é impossível negligenciar o tipo de estrutura porosa do AC que pretendemos modificar e só em função dela, podemos escolher o método mais adequado. No caso da obtenção de CMS por CVD, é imprescindível que esta seja realizada em condições tais, que a deposição em regime difusional interno seja favorecida e que a pirólise homogénea que conduz a um bloqueio dos poros seja reduzida. A CVD do hidrocarboneto deve ocorrer durante um intervalo de tempo longo e em concentrações mais baixas [99]. Finalmente, é preciso otimizar os vários parâmetros, pois a deposição contínua de carbono contribui, em última instância, para uma diminuição da capacidade de adsorção por bloqueio total dos poros [90].

1.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural dos adsorventes é feita com base na determinação da área externa, da área total, do volume microporoso, do tamanho dos poros e da distribuição do tamanho dos mesmos. Várias técnicas são utilizadas para esse fim, entre elas refira-se a calorimetria de imersão, a difracção de raios X (XRD), a dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência (SAXS), a microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM), a porosimetria de mercúrio e a adsorção de gases e vapores [2 - 6]. Estas técnicas quando utilizadas isoladamente não permitem uma caracterização completa de toda a gama de poros, pelo que é necessário recorrer a uma complementaridade das mesmas para obter informação sobre os diferentes parâmetros.

1.7.1 Macroporosidade e mesoporosidade

Como a caracterização de adsorventes meso e macroporosos não está incluída no âmbito deste trabalho, apenas abordaremos algumas técnicas utilizadas para esse fim de forma muito sucinta. Na literatura são encontrados muitos trabalhos que incidiram sobre a quantificação da meso e macroporosidade com recurso a uma variedade de técnicas [2-5], que incluem, a porosimetria de mercúrio, a microscopia electrónica de transmissão e de varrimento (TEM e SEM), a difracção de raios X (XRD), a dispersão de neutrões (SANS) e a adsorção de gases e vapores. A difracção de raios X é muito utilizada na caracterização de materiais do tipo dos zeólitos e das sílicas (MCM-41, MCM-48) [3, 92]. Esta técnica é também muito útil na caracterização das ACF, mas é pouco utilizada na caracterização dos restantes materiais de carbono, porque estes não possuem uma estrutura com uma orientação definida [93].

A porosimetria de mercúrio consiste na determinação da quantidade de mercúrio que entra no interior dos poros quando submetido a uma certa pressão e permite quantificar o volume dos macroporos. Como o mercúrio não molha a superfície do adsorvente é necessário aumentar a pressão para forçar a respectiva entrada nos poros, sendo esta diferença de pressão que permite determinar o tamanho dos poros através da equação de Washburn [4]:

$$r_p = - \frac{2\gamma \cos(\theta)}{\Delta p} \quad 1.4$$

onde γ é a tensão superficial, θ é o ângulo de contacto, Δp é a pressão necessária para forçar a entrada do mercúrio e r_p é o raio dos poros.

Numa série de carvões activados, os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio são normalmente concordantes com os obtidos através da adsorção de azoto e benzeno para AC com graus de queima intermédios, mas para a grande maioria dos sólidos porosos os resultados obtidos pelas duas técnicas não são concordantes. Na generalidade dos carvões activados, o volume dos macroporos determinado por porosimetria de mercúrio é muito superior ao obtido por adsorção de benzeno e por esta razão a utilização desta técnica é também questionável [3].

Com base nas isotérmicas de adsorção e desadsorção de vários adsorptivos é possível determinar a distribuição do tamanho dos poros. Para este fim é assumido que os poros têm formas bem definidas e que são essencialmente cilíndricos ou em forma de fenda, mas uma parte dos adsorventes utilizados apresenta poros que comunicam internamente e com formas irregulares [2]. A adsorção dos gases e vapores nos macroporos efectua-se por cobertura em mono e multicamada como acontece nos sólidos não porosos. O preenchimento dos mesoporos processa-se normalmente a pressões relativas intermédias e ocorre devido ao fenómeno de condensação do vapor nos poros antes que a pressão de saturação seja atingida na superfície do mesmo. Para descrever este fenómeno recorre-se à equação de Kelvin, que relaciona o raio de curvatura do líquido condensado no poro com a pressão de vapor e pode ser expressa da seguinte forma [4]:

$$\ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = - \frac{2 \gamma \cos(\theta) V_m}{r_k RT} \quad 1.5$$

Nesta equação, p e p^0 são respectivamente a pressão de trabalho e de saturação do adsorptivo, V_m e γ são respectivamente o volume molar e a tensão superficial do adsorptivo na fase líquida, r_k é raio do cilindro ou do capilar e $\cos(\theta)$ é o coseno do ângulo de contacto entre o filme adsorvido e a fase condensada.

O volume mesoporoso total é normalmente determinado a partir da quantidade adsorvida a uma pressão relativa de 0.95, sendo necessário efectuar alguns ajustes, considerando a quantidade adsorvida na área externa e nos macroporos [3]. Este método foi proposto por Gurvich, onde a quantidade adsorvida é obtida do patamar e dá uma indicação da capacidade adsortiva do adsorvente, e permite a obtenção do volume mesoporoso, admitindo que o adsorvato ocupa um volume molar idêntico ao da fase líquida.

1.7.2 Microporosidade

A estrutura microporosa dos carvões activados é obtida principalmente com base nas técnicas volumétricas e gravimétricas de adsorção de gases e vapores, embora outras técnicas sejam utilizadas e contribuam para uma caracterização mais completa. Um método proposto para avaliar o volume microporoso baseia-se numa pré-adsorção de etilenoglicol ou de n-nonano seguida pela adsorção de azoto. Gregg e Langford propuseram a utilização do n-nonano, porque este é capaz de entrar em poros com dimensões de 0.4 nm. Por outro lado, o n-nonano apresenta uma grande energia de adsorção física, o que faz com que o mesmo possa ser removido da superfície externa do adsorvente a uma temperatura de 298 K em uma hora, mas a sua remoção dos microporos demora mais de 10 horas e requer um aquecimento do adsorvente a 723 K [2, 3, 94, 218].

A calorimetria de imersão é útil para caracterizar os sólidos em geral e isoladamente esta técnica pode dar uma boa informação da acessibilidade dum adsortivo aos microporos. No entanto, o volume microporoso só pode ser calculado mediante a realização de uma isotérmica de adsorção de um vapor, como por exemplo CH_2Cl_2 , C_6H_6 , CH_3OH a 298 K ou N_2 a 77 K [17]. Alguns autores sugerem que o recurso a isotérmicas de adsorção de diclorometano e benzeno permitem estabelecer um termo de comparação entre os resultados de adsorção em fase gasosa e a calorimetria de imersão [54, 95].

A adsorção de um gás ou de um líquido em fase vapor na superfície de um sólido é o resultado das várias forças de interacção químicas e físicas que se estabelecem entre ambos. Na adsorção física existem dois tipos de forças intervenientes, ou sejam, as

forças de dispersão e as forças de repulsão de curta distância. As forças de dispersão que não dependem da natureza polar do adsorvente ou do adsorvido são designadas por forças não específicas. Estas são devidas à presença momentânea de electrões deslocados e que induzem um momento dipolar no átomo vizinho (forças de dispersão de London). Refira-se também as forças de dispersão específicas que dependem da natureza do adsorvido e adsorvente e que podem ser subdivididas em forças de Keeson, forças de Debye e ainda em interacções por pontes de hidrogénio. Por seu lado, as forças de repulsão são devidas à sobreposição das nuvens electrónicas. As forças de interacção entre dois átomos é expressa pela soma das duas componentes anteriormente referidas, embora algumas correcções tenham sido feitas de forma a incluir também as forças de interacção dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo.

A distinção entre adsorção química e física pode ser resumida nos seguintes tópicos:

- a adsorção física rege-se pelo mesmo tipo de forças que são responsáveis pela condensação de vapores ou pelo desvio da idealidade de alguns gases, onde o grau de especificidade das interacções é baixo, por seu lado, a adsorção química é o resultado de ligações químicas que se estabelecem entre a superfície do adsorvente e o adsorvido;
- a adsorção física ocorre mesmo ao nível da multicamada, enquanto que, a adsorção química está confinada à formação da monocamada;
- a molécula adsorvida fisicamente preserva a sua identidade e quando desadsorvida volta à sua forma original, enquanto que, a molécula adsorvida quimicamente perde a sua identidade e quando desadsorvida já não a recupera integralmente;
- a adsorção física é sempre exotérmica e a energia envolvida neste processo é baixa e da mesma ordem de grandeza da energia de condensação do adsorvido, podendo ser superior caso a adsorção ocorra em microporos, por seu lado, a energia envolvida na adsorção química é comparável à envolvida numa reacção química semelhante;
- na adsorção química pode estar envolvida uma energia de activação e que para baixas temperaturas, o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio, enquanto que na adsorção física, se o transporte não for a etapa determinante, o equilíbrio é atingido rapidamente [2].

Durante a adsorção, num sólido não poroso, quando a monocamada ainda não está completamente preenchida, a interacção entre as moléculas do adsorvato são fracas, mas à medida que a cobertura da superfície aumenta as interacções adsorvato-adsorvato são mais fortes, e na presença de uma multicamada compacta as forças adsorvato-adsorvato não podem ser desprezadas.

A adsorção num sólido microporoso processa-se de forma diferente. Os campos de potencial das paredes laterais dos poros sobrepõem-se e a energia de interacção sólido-gás pode aumentar. O aumento da quantidade adsorvida a baixas pressões relativas provoca uma distorção da isotérmica (tipo I), ocorrendo assim o preenchimento dos microporos [2 - 5]. Admite-se que, em sólidos microporosos cujas dimensões dos poros são da mesma ordem de grandeza das moléculas dos adsorvativos, ou seja inferiores a duas vezes as dimensões moleculares, a adsorção tem lugar graças a um processo de preenchimento de poros a pressões relativas baixas.

1.7.3 Classificação de isotérmicas de adsorção de gases e vapores

As isotérmicas de adsorção têm formas diferentes em função das características do adsorvente e do adsorvato. Na atribuição duma classificação aos diferentes tipos de isotérmicas de adsorção proposto por Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) e posteriormente aceite pela IUPAC, o tipo I está associado à adsorção em sólidos microporosos. A forma das isotérmicas de adsorção dos vários gases e vapores nos carvões activados é normalmente do tipo I e caracteriza-se por um patamar que se prolonga até $p/p^0 = 1$. A horizontalidade do patamar é característica de sólidos nos quais a contribuição da quantidade adsorvida na área externa e nos mesoporosos é insignificante.

No caso específico dos peneiros moleculares de carbono, que apresentam uma microporosidade estreita, os poros são preenchidos para valores de pressão muito baixos, originando um patamar paralelo ao eixo das pressões relativas bem definido. Em materiais que possuem uma distribuição de tamanhos de poros mais larga, o patamar é atingido gradualmente. Pode também ocorrer adsorção de gases ou vapores nos mesoporos e na área externa e esta contribuição é evidenciada pelo aumento do declive

da isotérmica na zona de pressões mais elevadas ou ainda pela presença de um ciclo de histerese no ramo de desadsorção. Quando a pressão de trabalho atinge um valor próximo da pressão de saturação do adsorvato, este pode condensar provocando uma subida abrupta da quantidade adsorvida.

As isotérmicas do tipo II são características da adsorção de gases ou vapores em sólidos não porosos ou macroporosos cuja adsorção se processa em mono e multicamada. O preenchimento da monocamada é identificado com o início da secção quase linear da isotérmica. A subida que ocorre à medida que a pressão relativa aumenta corresponde ao preenchimento contínuo da multicamada.

O tipo III é mais raro e está associado a forças de interacção adsorvato-adsorvente mais fracas do que as forças entre as moléculas do adsorvato. Neste tipo de isotérmica não é possível determinar a capacidade da monocamada devido à não separação entre mono e multicamada. A adsorção ocorre inicialmente nos sítios mais activos da superfície do adsorvente e o aumento da quantidade adsorvida à medida que a pressão relativa aumenta deve-se, essencialmente, a um efeito cooperativo entre moléculas de adsorvato-adsorvato.

O tipo IV diferencia-se do tipo II pela presença de um ciclo de histerese que está associado a um processo de condensação e evaporação do adsorvato nos mesoporos.

O tipo V distingue-se do tipo III porque para gamas de pressão relativa mais elevadas, a curva da quantidade adsorvida é quase paralela ao eixo da pressão relativa e a secção da desadsorção apresenta também um ciclo de histerese.

O tipo VI foi acrescentado pela IUPAC ao modelo proposto por BDDT e é característico da adsorção de gases e vapores em sólidos muito homogéneos, nos quais, a isotérmica é composta de pequenos degraus equivalentes ao preenchimento sucessivo de diferentes camadas.

As isotérmicas de adsorção são analisadas recorrendo a vários métodos e equações que serão detalhados seguidamente e onde serão referidas as respectivas gamas de aplicabilidade e restrições específicas. As isotérmicas de adsorção em sólidos não porosos, mesoporos e macroporosos podem ser analisadas com recurso à equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), sendo esta normalmente aplicada à adsorção na mono-multicamada. Para a adsorção na zona da multicamada, a pressões relativas superiores a 0.4, recorre-se à equação de Frenkel-Halsey-Hill e aos métodos comparativos.

Nos adsorventes microporosos a equação BET é frequentemente utilizada para determinar o valor da área BET, no entanto, este valor tem um significado meramente comparativo. Neste caso, a adsorção nos microporos é analisada com base na equação de Dubinin e Radushkevich (DR) e nas equações que dela derivaram. O recurso aos métodos comparativos t , θ e α_s é sem dúvida muito útil na caracterização dos vários adsorventes, pois estes métodos são aplicáveis aos diferentes tipos de sólidos.

1.8 EQUAÇÃO DE LANGMUIR E DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER

1.8.1 Equação de Langmuir

Em 1918, Langmuir tentou idealizar a adsorção nos sólidos não porosos limitando-a à monocamada. Esta teoria assenta no pressuposto de que há um equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase de vapor para valores de temperatura e pressão constantes. A superfície é considerada energeticamente homogénea, o calor de adsorção não varia com a cobertura da superfície e como a adsorção se limita à monocamada, a capacidade desta pode ser determinada através da seguinte equação:

$$\frac{p}{n^a} = \frac{1}{B n_m^a} + \frac{p}{n_m^a} \quad 1.6$$

onde, n^a é a quantidade adsorvida por grama de sólido à pressão de equilíbrio p , n_m^a é a capacidade da monocamada e B é o coeficiente de adsorção que depende da interação adsorvato-adsorvente. A representação gráfica de p/n^a em função de p permite determinar a capacidade da monocamada a partir do declive da zona linear (declive = $1/n_m^a$) [2-5].

A aplicação da equação de Langmuir à adsorção em sólidos microporosos era baseada no pressuposto de que os poros eram estreitos e que no seu interior só entra uma molécula de adsorvato, sendo o patamar atingido quando a monocamada estava completa. O valor da monocamada pode ser convertido em área superficial, mas a adsorção em sólidos com microporos estreitos envolve um mecanismo de preenchimento volúmico em detrimento da adsorção em mono-multicamada, mecanismos esses que dificultam a avaliação da capacidade da monocamada [2-4].

1.8.2 Equação de Brunauer-Emmett-Teller

Só em 1938, a teoria de adsorção foi aplicada à multicamada com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Este modelo consiste numa extensão da adsorção em monocamada de Langmuir para a multicamada, apoiado em algumas simplificações que foram efectuadas com base nas seguintes suposições:

- Em todas as camadas com excepção da primeira o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação do adsorvido, q_L .
- A superfície do sólido é energeticamente homogénea e a primeira camada adsorvida actua como base para a segunda e assim sucessivamente.
- Para $p \Rightarrow p^0$, o número de camadas tende para infinito devido a um processo de condensação do adsorvido.
- As forças de interacção entre as moléculas do adsorvido e a superfície do sólido são desprezadas com o aumento da pressão e à medida que o número de sítios desocupados diminui.

A equação BET é então expressa como se segue:

$$\frac{p/p^0}{n^a (1-p/p^0)} = \frac{1}{C n_m^a} + \frac{C-1}{C n_m^a} * p/p^0 \quad 1.7$$

Na equação anterior, n^a é a quantidade adsorvida por grama de sólido a uma certa pressão de equilíbrio, n_m^a é a capacidade da monocamada e p e p^0 são, respectivamente, a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do adsorvido à temperatura de trabalho.

Teoricamente, o parâmetro C (equações 1.7 e 1.8) permite a determinação do calor de adsorção, mas na prática, esta relação é pouco utilizada, onde q_1 e q_L são os calores de adsorção na mono e na multicamada respectivamente e onde q_L é normalmente identificado com o calor de condensação do adsorvido [2-5]. Da equação seguinte advém que quanto mais fortes forem as interacções adsorvido-adsorvente mais elevado será o valor do C .

$$C = \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad 1.8$$

Se a representação gráfica de $\frac{p/p^0}{n^a (1-p/p^0)}$ em função de p/p^0 for linear, o valor de C e da capacidade da monocamada n_m^a podem então ser determinados através dos parâmetros da recta ($n_m^a = 1/(s+1)$ e $C = (s/l) + 1$; s é o declive e l é a intersecção na origem). Outra estimativa da capacidade da monocamada pode ser obtida directamente a partir da isotérmica ou mais precisamente a partir do ponto B, que na prática equivale ao início da zona de linearidade da isotérmica.

Com base na capacidade da monocamada, a área superficial do adsorvente pode ser calculada se o valor da área da molécula do adsorvato for conhecido. A área específica do adsorvente é relacionada com estes dois parâmetros através da seguinte equação:

$$A_{\text{BET}} = n_m^a * \sigma * N \quad 1.9$$

onde A_{BET} é a área superficial do adsorvente, n_m^a é a capacidade da monocamada, σ é a área ocupada pela molécula do adsorvato numa monocamada completa e N é a constante de Avogadro [2 - 4]. Esta é sem dúvida a equação mais utilizada para calcular a área superficial ou mais especificamente a área BET, sendo sobretudo aplicável em materiais não porosos para a adsorção na zona da mono-multicamada. A teoria BET continua a ser aplicada, essencialmente, para analisar isotérmicas de adsorção do tipo II e a parte reversível das isotérmicas do tipo IV [10].

Ainda que, a gama de linearidade da representação BET seja curta, mas se o degrau da isotérmica for bem definido, isto indica que o valor de C é elevado e que a capacidade da monocamada pode ser facilmente quantificada. Por outro lado, se o valor de C for inferior a 20, por exemplo, o valor de n_m^a é difícil de identificar dando origem a algumas divergências nos resultados obtidos. Os valores de n_m^a obtidos pela representação BET e a partir do ponto B variam cada vez mais um em relação ao outro à medida que o valor de C decresce. Para valores de C próximos de 2 o ponto de inflexão na isotérmica desaparece e para valores de C inferiores a isotérmica é então do tipo III e a noção de ponto de inflexão e de capacidade de monocamada deixa de fazer sentido [1-3, 195].

O modelo BET é frequentemente aplicado numa gama de pressões que variam de 0.05 a 0.35 p° . No entanto, a zona de linearidade é variável, podendo, por exemplo, ser restrita a uma gama de pressão que vai de 0.001 até 0.1 ou 0.2 p° ou pode mesmo acontecer, que a representação BET não apresente qualquer gama de linearidade como por exemplo na adsorção do ciclo-hexano na alumina a 273 K [2].

A aplicação do método BET para a interpretação de isotérmicas de adsorção nos sólidos microporosos é dificultada pela presença dos microporos, que por vezes, provocam um desvio da linearidade na representação gráfica. Mas, quando conseguimos obter uma gama de linearidade na representação BET é possível determinar o valor de C e o valor da área aparente do adsorvente. No entanto, o valor da área superficial calculado para os sólidos microporos é frequentemente elevado e só tem um significado meramente comparativo, mas é possível verificar uma correlação directa entre o volume microporoso e o valor de A_{BET} , determinados em algumas séries de carvões activados. Nos materiais microporosos, o termo área superficial não tem um grande significado físico e a IUPAC recomenda que este seja substituído por área superficial aparente, incluindo uma referência ao adsorvente utilizado e à temperatura de trabalho [195].

Se considerarmos que, nos sólidos microporosos, para valores de pressão relativa próximos de 1, a quantidade adsorvida é igual à capacidade da monocamada, para obter o valor real da área superficial, por aplicação da equação 1.9, seria necessário retirar ao valor de n_m^a a quantidade adsorvida nos microporos.

O modelo BET tem sido muito utilizado na interpretação de isotérmicas de adsorção dos vários adsorventes, principalmente em sólidos não porosos, mas no entanto, é alvo de algumas críticas. Em primeiro lugar, assume que todos os sítios activos na superfície são energeticamente idênticos. Isto só é possível para superfícies homogéneas, e na realidade, as superfícies dos vários adsorventes e dos carvões activados em particular são heterogéneas. A representação gráfica da energia de adsorção em função do preenchimento da monocamada permite verificar que o grau de heterogeneidade pode ser muito importante [3, 164].

Este modelo só considera as interacções adsorvente-adsorvato e despreza as interacções laterais. Dada a natureza das forças intermoleculares, as forças adsorvato-adsorvato não deveriam ser completamente desprezadas, principalmente quando as várias camadas estão quase completamente preenchidas e quando a distância entre as moléculas do adsorvato é pequena quando comparada com o seu tamanho [2].

O adsortivo mais utilizado para a determinação da área superficial é sem dúvida o azoto, cuja adsorção é realizada a 77 K. O valor da área ocupada pela molécula foi determinado a partir da densidade do líquido, sendo normalmente utilizado um valor de $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$. No cálculo da área ocupada pela molécula do adsorvato na superfície do sólido, considera-se que o arranjo das moléculas é idêntico ao encontrado no estado líquido. A equação seguinte permite determinar o valor da área da molécula do adsorvato na fase líquida, onde f é o factor de empacotamento, ρ é a densidade da fase líquida, N é a constante de Avogadro e M é a massa molar [2, 98]:

$$\sigma = f \left(\frac{M}{N \rho} \right)^{2/3} \quad 1.10$$

A área específica é vulgarmente determinada tendo por base a adsorção de azoto, mas outros adsortivos com polaridade, tamanho e formas diferentes podem ser utilizados. A equiparação da área calculada pelos diferentes adsortivos à área calculada pela adsorção de azoto necessita frequentemente de um ajuste do valor da área ocupada pela molécula do adsortivo, em função da natureza do adsorvente [2, 3].

Se por um lado, as isotérmicas que apresentam um degrau bem definido permitem uma melhor determinação da capacidade da monocamada, por outro, o adsortivo ideal deveria apresentar moléculas esféricas e simétricas, sendo a adsorção deslocalizada e para a qual as isotérmicas apresentam um baixo valor de C . Quando a adsorção é localizada as interacções adsorvato-adsorvente são mais fortes, o valor de C é mais elevado e o valor de σ do adsortivo pode depender do adsorvente. O compromisso entre as duas condições descritas ocorre para um valor de C que se deve situar entre 50 e 150 para que a equação BET possa ser aplicável.

São referenciados diferentes valores de σ para o mesmo adsorvato, sendo estas diferenças atribuídas, por um lado, à adsorção que ocorre em primeiro lugar nos sítios mais activos na superfície do sólido, e por outro lado, ao preenchimento da monocamada não pode ser completamente dissociado da formação da multicamada. Se a área superficial for conhecida através da adsorção de N_2 a 77 K é então possível determinar o valor da área ocupada pela molécula do adsorvato na superfície do sólido com base na equação seguinte [96, 97]:

$$\sigma = \frac{A_s(N_2)}{n_m^a N} \quad 1.11$$

onde, $A_s(N_2)$ é a área do adsorvente determinada através da adsorção de N_2 a 77 K, n_m^a é a capacidade da monocamada determinada através da equação BET.

A aplicação do método BET, isoladamente, não é suficiente para caracterizar inequivocamente a superfície dos diferentes materiais [99]. Já em 1986, as recomendações da IUPAC referiam que para os materiais microporosos o valor da área BET não era realista [1]. Também Carrott et al., em 1987 [100], Stoeckli et al. em 1994 [99], Kaneko et al., em 1996 [102], e Cerofolini et al. [101], em 1998, corroboram esta opinião, fundamentando que a teoria BET é insuficiente para a caracterização dos vários tipos de sólidos. Vários autores propõem a utilização do método α_s e DR para determinar o volume microporoso e a área externa recorrendo à adsorção de diferentes adsorvativos, justificando que para o caso de materiais microporosos os valores obtidos para a capacidade da monocamada e para a área superficial pelo método BET são irrealistas.

1.8.3 Importância dos diferentes adsorptivos

Já em 1961, Kiselev [104] realizou estudos de adsorção de azoto, benzeno e n-hexano em carvões activados grafitizados. Desde então, vários estudos de adsorção de hidrocarbonetos têm sido levados a bom termo, com a finalidade de caracterizar os vários adsorventes e em particular os materiais de carbono. Entre os vários adsorptivos utilizados são sugeridos para a determinação da área BET, o azoto, o argon, o kripton, o n-butano, o metanol, o diclorometano, o neopentano e o benzeno porque estes possuem um leque de tamanhos, formas e polaridades diferentes [2, 102- 07].

Os adsorptivos recomendados devem ser inertes em relação ao sólido e as isotérmicas de adsorção em materiais não porosos devem apresentar uma curvatura bem definida, para que a determinação do valor de n^a_m seja fiável. É desejável que as moléculas do adsorvato sejam esféricas para evitar problemas devido às diferentes orientações da molécula na superfície do sólido [2].

O benzeno foi muito utilizado para a determinação das áreas BET [103-105], mas as dificuldades surgem devido às diferentes orientações que a molécula pode apresentar e aos valores da área da molécula referenciados na literatura que podem variar entre 0.18 e 0.43 nm² [105], onde o valor sugerido para σ_b é de 0.40 ± 0.03 nm² [2]. Um dos factores responsáveis pelos diferentes valores de σ_b é a presença dos electrões π . Estes podem promover um carácter específico na adsorção se o adsorvente apresentar muitos grupos activos à superfície [2]. No entanto, quando comparado com a adsorção de moléculas polares, constata-se que o benzeno é menos sensível à presença de oxigénio, como foi demonstrado por alguns grupos de investigação através da análise de isotérmicas e da determinação do calor de imersão [106].

Alguns trabalhos foram também realizados com hidrocarbonetos halogenados [17, 102, 107]. Quando a adsorção é realizada em materiais de carbono que podem apresentar propriedades de peneiro molecular, o volume obtido através da adsorção de hidrocarbonetos halogenados com um só carbono pode ser superior ao obtido com o N₂ a 77 K. Este facto é devido à diferença das temperaturas de trabalho e a uma possível expansão do adsorvente a temperaturas elevadas, o que permite uma maior entrada dos hidrocarbonetos, mesmo estes sendo ligeiramente maiores do que a molécula de azoto

[107]. Mas, para os hidrocarbonetos com 2 ou mais átomos de carbono, o volume calculado pela adsorção de N₂ a 77 K é frequentemente superior. Neste caso, os adsorventes podem apresentar propriedades de peneiro molecular face aos hidrocarbonetos em questão. Outro factor que pode contribuir para esta diferença é a densidade dos adsorvatos, que é considerada igual à respectiva densidade na fase líquida, sendo válido apenas quando a adsorção tem lugar em poros com dimensões superiores a ≈ 2.0 nm, mas nem sempre é verdade quando a adsorção ocorre nos microporos [107].

A possibilidade de se estabelecerem interacções específicas entre os adsorvativos polares e os grupos activos dos adsorventes suscita algumas dificuldades na interpretação das isotérmicas. A adsorção de água é um caso limite, dependendo da quantidade de grupos activos que contêm oxigénio na superfície do sólido. Uma das primeiras tentativas de interpretação das isotérmicas de adsorção de água foi descrita por Dubinin e Serpinsky, e de acordo com estes autores, a adsorção de água ocorre primeiro nos centros activos primários (centros com oxigénio) e só depois em centros secundários, que já são constituídos pelas próprias moléculas de água. Um aumento de pressão de vapor de água favorece a formação de “clusters” e um aumento da adsorção [108, 109].

A adsorção de água é explicada com base na formação de “clusters” das moléculas de água à volta dos sítios activos, no entanto, o processo de adsorção nos microporos é um pouco diferente. As moléculas de água adsorvem-se primeiro nos grupos superficiais formando “clusters”, que por sua vez se agrupam e quando atingem uma certa concentração (aproximadamente 5 moléculas com 0.5 nm de tamanho), atingem o nível de energia suficiente e entram nos poros. Como a adsorção no interior dos poros se faz sobre a forma de “clusters” o empacotamento das moléculas é diferente do encontrado na fase líquida daí que com frequência o volume microporoso será inferior ao obtido através da adsorção de azoto [2, 109].

Os álcoois têm um comportamento semelhante ao da água e este é particularmente relevante nos álcoois de pequenas dimensões, onde a interacção do grupo OH com a superfície do sólido é predominante. Esta interacção dos adsorvativos polares com a superfície do sólido pode ser verificada através do calor de imersão, que se mantém

constante para o benzeno à medida que a presença de oxigénio varia, o que não acontece com os adsorvivos polares como por exemplo com a água, o metanol e o etanol. Os trabalhos de adsorção de metanol e etanol realizados por Lopéz-Ramón [106] em carvões activados, confirmam como seria de esperar, que estes álcoois estabelecem interacções específicas com os carvões que contêm grupos oxigenados na superfície. Por seu lado, a adsorção de benzeno é pouco influenciada pela presença de grupos oxigenados na superfície do adsorvente, o que é normalmente confirmado pela análise das isotérmicas ou pela determinação da entalpia de imersão. A adsorção química dos adsorvivos polares pode ser confirmada através da representação gráfica da quantidade adsorvida em função da pressão relativa, sendo esta evidenciada na parte equivalente à desadsorção pela presença de histerese que se prolonga até baixas pressões relativas.

De uma maneira geral, podemos referir que a teoria BET não permite descrever a adsorção em todos os sistemas. Para valores de C baixos a determinação da capacidade da monocamada é imprecisa e por consequência o valor da área BET pode apresentar desvios significativos. O valor da área BET calculado a partir da adsorção de vários adsorvivos apresenta frequentemente valores divergentes. A aplicação deste método à adsorção em adsorventes microporosos tem um valor meramente comparativo. No entanto, é sem dúvida um método muito útil para a caracterização dos sólidos não microporosos, principalmente quando as isotérmicas apresentam um degrau bem definido, o que facilita a determinação da capacidade da monocamada e o cálculo da área específica.

1.9 EQUAÇÃO DE FRENKEL-HALSEY-HILL

À medida que a espessura da multicamada aumenta, as interações entre as várias camadas adsorvidas aproximam-se das que existem entre as moléculas do adsorvivo na fase líquida e neste caso os efeitos da heterogeneidade superficial na adsorção são reduzidos. Quando a fase adsorvida atinge a espessura equivalente a 3 ou 4 moléculas, a entropia molar do filme adsorvido é igual à do adsorvivo na fase líquida [2, 111]. Com base nas forças de atracção e de repulsão, já previamente referidas, Hill propôs a seguinte equação para a adsorção na zona da multicamada:

$$\ln (p/p^0) = \frac{b}{\theta^3} \quad 1.12$$

onde b é função da energia de adsorção na primeira camada, ou seja, é função das características do adsorvente-adsorvato, mas é empírico, $\theta = n^a/n_m^a$ é o número de camadas adsorvidas e o expoente 3 provém da integração do termo r^{-6} das forças de interacção. Quando as interacções são não específicas e a distância em relação à superfície é suficiente grande, o valor do expoente (r) deve ser 3. Por dificuldades de aplicação desta equação a gamas de pressão relativas muito elevadas, Halsey propôs uma equação mais generalizada para interpretar a adsorção na região da multicamada expressa como se segue e onde o valor de r pode variar entre 2 e 3:

$$\ln (p/p^0) = \frac{b}{\theta^r} \quad 1.13$$

Segundo Halsey, se um sólido não poroso for completamente homogéneo ou muito uniforme as isotérmicas de adsorção dos vários adsorvivos terão degraus sucessivos (tipo VI) e não a forma sinusoidal como o tipo II. Na equação proposta por Halsey estão incluídas as interacções horizontais, o que não acontece no modelo BET e consideram a diminuição das interacções adsorvato-adsorvente à medida que a distância entre eles aumenta. Se um sólido é muito homogéneo a isotérmica é composta de pequenos degraus que no seu conjunto se assemelham a uma isotérmica do tipo II, o que pode também ser característico de um sólido heterogéneo.

Na sua fórmula empírica, a equação 1.12, designada por equação FHH, também foi expressa como se segue [110]:

$$\ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = - \frac{K_m}{(n^a/n_m^a)^r} \quad 1.14$$

Nesta equação, n^a é a quantidade adsorvida a uma certa p/p^0 , n_m^a é a capacidade da monocamada e K_m é uma constante com valor positivo ($b = -K_m$). A equação FHH tem sido utilizada com sucesso para descrever a forma da isotérmica de adsorção de azoto e de vários hidrocarbonetos em negros de fumo e óxidos não-porosos na zona da multicamada [98, 110-112]. Os vários trabalhos realizados por Carrott e colaboradores permitem confirmar que, o valor de r determinado a partir da adsorção de N_2 a 77 K em materiais de carbono é constante, ou seja 2.7, enquanto que, o valor de r varia entre 2 e 2.7 para a adsorção de alguns hidrocarbonetos. No caso da adsorção de neopentano em materiais de carbono e em sílicas, os valores de r calculados foram respectivamente 2.19 e 1.99 [111]. Para uma gama de temperaturas que varia entre o ponto de ebulição e o ponto de fusão do neopentano, a temperatura parece não influenciar o valor de r [110]. Por outro lado, quando a adsorção de iso-butano e neopentano é realizada em diferentes adsorventes, o valor de r aumenta à medida que as interacções adsorvente-adsorvato aumentam. Mas, a obtenção de valores de r que se mantêm constantes para o mesmo adsorvivo quando a natureza do adsorvente varia ligeiramente, permite corroborar a ideia de que a adsorção na multicamada é pouco influenciada pela heterogeneidade superficial do adsorvente, o que acontece no caso da adsorção de N_2 a 77 K [2].

A representação gráfica de $\ln(n^a)$ em função de $\ln(\ln(p^0/p))$ origina uma zona de linearidade que permite determinar o valor de r . Para valores de pressão relativa muito elevados ($p/p^0 > 0.8$), podem surgir desvios da linearidade que normalmente são positivos e que estão associados à presença de condensação capilar. A presença de condensação capilar nos mesoporos reduz a zona de linearidade da representação FHH, diminuindo também o valor de r , enquanto que, a microporosidade não influencia a gama de aplicabilidade mas provoca um aumento do valor de r [2, 5, 110, 111]. A presença de desvios negativos foi confirmada no decorrer deste trabalho, mas estes têm sido pouco referenciados na literatura. Estes desvios negativos podem indicar uma necessidade de ajuste desta teoria para que ela possa ser aplicada a todos os tipos de adsorvivos, ou por outro lado, podem ser indicativos de uma diminuição da área real para a adsorção, à medida que o número de camadas aumenta, devido ao preenchimento das depressões superficiais que podem existir na superfície dos sólidos.

1.10 TEORIA DO PREENCHIMENTO VOLÚMICO DOS MICROPOROS

A teoria do preenchimento volúmico dos microporos, TVFM, evoluiu por etapas sucessivas, desde 1947, quando Dubinin e seus colaboradores postularam que a adsorção nos microporos se faz por um processo de preenchimento volúmico e não por um preenchimento de mono-multicamada como acontece nos sólidos não porosos [2-4, 21, 113, 114, 117, 120, 124]. Esta teoria assenta na teoria do potencial de Polanyi, segundo a qual o potencial de adsorção é definido como o trabalho isotérmico realizado para transferir uma molécula do adsorvivo da fase gasosa para a superfície do sólido e exprime-se pela equação seguinte:

$$A = - \Delta G = - RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad 1.15$$

onde, A é o potencial de adsorção do adsorvivo em questão, R é a constante dos gases, T é a temperatura, p^0 e p são respectivamente a pressão de saturação do adsorvivo e a pressão de trabalho. Segundo Polanyi, a representação da quantidade adsorvida num adsorvente em função do potencial é independente da temperatura, dando assim origem à noção de curva característica.

1.10.1 Equação de Dubinin-Radushkevich

A teoria do preenchimento volúmico de microporos (TVFM) foi inicialmente assente em considerações empíricas, sendo mais tarde explicada com base nos princípios teóricos que envolvem as distribuições de energias de adsorção. O preenchimento dos microporos primários é explicado em termos do aumento do calor de adsorção. Nos poros cujas dimensões são idênticas às dimensões moleculares, a contribuição do potencial das duas paredes laterais provoca um aumento da interacção entre adsorvente e adsorvato [2-5, 124, 175, 196]. Este aumento de energia é suficiente para que o preenchimento dos microporos ocorra a valores de pressão relativa baixos, provocando um aumento no calor de adsorção e uma distorção na isotérmica. Em poros cujas dimensões são duas ou três vezes superiores às dimensões moleculares, o aumento do calor de adsorção é agora reduzido, no entanto, ainda é perceptível o aumento da quantidade adsorvida face a uma superfície não porosa [129].

Para diferentes adsorvatos admite-se que as quantidades adsorvidas nos microporos podem ser normalizadas, dividindo-as pelo volume microporoso do adsorvente, o que permite a obtenção de curvas características que diferem apenas por um factor de escala, β , designado por coeficiente de afinidade. Dubinin e Radushkevich demonstraram que as curvas características podiam ser linearizadas admitindo uma forma específica para a função dessas curvas:

$$\theta = \frac{V}{V_{DR}} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad 1.16$$

A equação anterior é designada por equação de Dubinin-Radushkevich ou DR, onde V é o volume de adsorvato nos microporos e $V = n^a * V_m$, por seu lado, V_m é o volume molar do adsorvato líquido e n^a é a quantidade adsorvida expressa em mmoles de adsorvato por grama de sólido, a uma certa temperatura (T), e pressão relativa (p/p^o). V_{DR} é o volume microporoso acessível às moléculas do adsorvato e E_0 é a energia característica de adsorção para um vapor referência, sendo frequentemente utilizado o benzeno, ao qual também foi conferido arbitrariamente o valor de referência $\beta=1$. A energia característica do adsorvente (E_0) está relacionada com o tamanho médio dos poros e verifica-se entre estes dois parâmetros um factor de proporcionalidade inversa.

A equação precedente quando expressa sob uma forma linearizada permite a representação gráfica de $\ln(V)$ em função de $\ln^2(p^o/p)$:

$$\ln [V] = \ln [V_{DR}] - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^o}{p} \right) \quad 1.17$$

A obtenção de uma zona linear permite por extrapolação calcular através da ordenada na origem o volume microporoso acessível às moléculas do adsorvato e do declive, o valor da energia de adsorção, que é relacionada para os diferentes adsorvatos por $E = E_0 * \beta$ [2, 3, 124].

O valor do expoente na equação 1.16 foi inicialmente definido como 2, mas face aos desvios verificados o expoente passou a ser designado por n e este pode tomar valores que variam entre 1 e 3, passando a equação a ser referenciada por equação de Dubinin-Astakhov, ou DA. Na equação anterior o expoente (n) possui normalmente o

valor 2 e só em casos muito específicos, em que os adsorventes possuem microporos muito estreitos adquire o valor 3.

Para os vários adsorvivos o coeficiente de afinidade pode ser determinado através da seguinte razão: $\beta = E/E_0$, onde E é a energia característica de adsorção do adsorvivo em estudo e E_0 é a energia característica de adsorção de benzeno. O valor de β pode também ser determinado pela razão dos paracores entre o adsorvivo e a referência. O paracor, por sua vez, está relacionado com o volume molar através da tensão superficial, ou seja: $P_c = V_m * \gamma^{1/4}$, onde P_c é o paracor, V_m é o volume molar e γ é a tensão superficial. Finalmente, o valor de β pode ainda ser calculado pela razão entre os volumes molares do adsorvivo e da referência. Wood e seus colaboradores [115] apresentam uma lista de valores dos coeficientes de afinidade de vários adsorvivos em adsorventes com características diferentes. Conhecendo o valor de β dos diferentes adsorvatos e a temperatura de adsorção, as várias isotérmicas podem então ser representadas sob a forma de uma única curva característica [3, 39, 116, 124].

A equação DR é aplicada com sucesso na análise de isotérmicas de adsorção de vapores e gases em carvões activados que exibem uma distribuição de poros estreita [197]. Em carvões activados com um elevado grau de queima, e com uma distribuição de tamanho de poros larga ($n < 2$), o volume poroso total pode ser subdividido tendo em conta a contribuição dos ultramicroporos e dos supermicroporos. O volume total (V_{total}) é a soma do volume dos microporos com diferentes tamanhos e onde V_{01} e V_{02} , na equação seguinte, correspondem respectivamente à primeira e à segunda estrutura microporosa [4, 124]:

$$V_{total} = V_{01} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_{01} \beta}\right)^2\right] + V_{02} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_{02} \beta}\right)^2\right] \quad 1.18$$

A presença de uma distribuição de tamanho de poros bimodal é normalmente identificada com a heterogeneidade estrutural do adsorvente e as equações DR e DA permitem assim determinar a energia de adsorção e o volume microporoso, ou mais precisamente o volume dos ultramicroporos e dos supermicroporos.

Frequentemente, a representação gráfica de $\ln(V)$ em função de $\ln^2(p^0/p)$ apresenta desvios da linearidade que podem ser côncavos ou convexos. A representação pode exibir desvios face à linearidade, ou pode mesmo não apresentar uma zona linear, o que é característico dos carvões activados com um elevado grau de queima e que possuem uma distribuição de poros muito larga e nestas situações, a determinação do volume microporoso é menos precisa.

Ocasionalmente, na representação DR obtém-se duas zonas rectilíneas e que permitem a obtenção de valores de declive diferentes, o que levanta o problema quanto à validade dos volumes microporosos determinados por extrapolação para um valor de pressão relativa próximo de um ($p/p^0 = 1$). Esta representação é característica de carvões activados com um grau de queima baixo ou de materiais com propriedades de peneiro molecular. Por outro lado, a presença de um desvio negativo na região das baixas pressões relativas (valores de $\ln^2(p^0/p)$ elevados) pode também indicar um processo de adsorção activada.

A representação DR pode exibir uma zona de linearidade na gama de baixas e médias pressões e desviar positivamente para valores de altas pressões. Este desvio é interpretado em termos de adsorção na multicamada ou de condensação capilar nos mesoporos. O caso extremo dos carvões activados, com graus de queima elevados ou muito elevados, conduz a uma representação côncava sem uma zona de linearidade definida, o que é coerente com uma distribuição de poros muito heterogénea [3]. Centrando-se na representação DR dois parâmetros podem ser determinados experimentalmente, com base numa única isotérmica, ou sejam, o volume microporoso e a energia característica de adsorção.

Vários autores propõem que a adsorção de um gás ou vapor ocorre primeiro nos poros com dimensões inferiores a 0.7 nm, designados de poros primários ou ultramicroporos, e só posteriormente são preenchidos os poros secundários ou supermicroporos [3, 15]. Como já foi referido, só a adsorção nos microporos primários está associada ao aumento da energia de adsorção [119]. Ou seja, inicialmente, ocorre um preenchimento primário para os poros com diâmetro entre d_m e $2 d_m$ numa gama de pressões relativas de 10^{-5} a 10^{-2} , (d_m é o diâmetro da molécula do adsorativo). Para valores de p/p^0 superiores ocorre o preenchimento dos poros com dimensões entre $2 d_m$ e $5 d_m$.

Refira-se, que num adsorvente com duas estruturas microporosas, a isotérmica é ainda do tipo I, mas o atingir do patamar, será menos abrupto do que no caso do preenchimento dos poros primários. Finalmente, alguns autores propõem um preenchimento dos supermicroporos em duas etapas, onde primeiro ocorre uma cobertura das paredes internas e só depois há um preenchimento do espaço entre estas paredes, através de um efeito cooperativo, envolvendo a interacção entre moléculas de adsorvato [2, 5, 15, 119, 127, 195]. Surge então, a percepção de que o parâmetro crítico na adsorção é a relação entre o tamanho da molécula a adsorver e o diâmetro dos poros e não exclusivamente o diâmetro dos poros.

1.10.2 Equação de Dubinin-Astakhov

Devido às incertezas quanto ao valor do volume microporoso (V_{DR}) obtido por extrapolação (para $\ln^2(p^0/p) = 0$), surge a necessidade de fazer variar o valor do expoente (n) na equação DR, visto que este está directamente relacionado com a dispersão do tamanho dos poros. A equação de Dubinin-Astakhov é considerada uma relação empírica que permite explicar a adsorção de N_2 e de outros gases e vapores em carvões microporosos com uma gama de poros de tamanho médio [2-4, 122]. A equação DA é expressa como se segue:

$$\theta = \frac{V}{V_{DA}} = \exp\left[-\left(\frac{A}{E_0\beta}\right)^n\right] \quad 1.19$$

onde n é normalmente um número inteiro inferior a 4, embora na prática, admite-se a possibilidade de utilização de valores de n não inteiros, que desta forma se torna num terceiro parâmetro a ser definido através de um ajuste adequado da equação aos dados experimentais [99, 124, 214]. Sob uma forma linearizada, a equação adquire a seguinte fórmula:

$$\ln [V] = \ln [V_{DA}] - \left(\frac{RT}{E_0\beta}\right)^n \ln^n \left[\frac{p^0}{p}\right] \quad 1.20$$

Num sistema sólido-gás, um valor de E mais elevado indica a presença de uma porosidade mais estreita, pois como já foi referido há um factor de proporcionalidade inversa entre a energia de adsorção e o tamanho dos poros. Por outro lado, o valor de n dá uma indicação da dispersão do tamanho dos poros. Um valor de n igual a 3 é

característico de materiais com uma distribuição de poros estreita, enquanto que, um valor de n igual ou inferior a 2 é identificado com materiais que possuem uma distribuição de tamanhos de poros larga [3]. O caso particular de n igual a 1 transforma esta expressão na equação de Freundlich, a qual é indicada para a análise de isotérmicas de adsorção em sólidos mesoporos [2, 3].

A equação DA pode também ser escrita em função dum parâmetro estrutural do adsorvente, B , designado por constante estrutural do adsorvente e que está relacionado com a energia característica de adsorção pela fórmula seguinte $E_0 = 0.01915 * (1/B)^{1/2}$. A equação DA adquire a seguinte fórmula:

$$\ln [V] = \ln [V_{DA}] - B \left(\frac{T}{2.303 * \beta} \right)^n \ln^n \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad 1.21$$

1.10.3 Equação de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli

A equação proposta é mais abrangente do que as equações DR e DA e é utilizada em sólidos com uma dispersão mais larga de tamanho de poros. Segundo Stoeckli, a equação DR só é aplicável em sólidos microporosos que possuem uma distribuição de poros estreita, como é o caso específico dos peneiros moleculares. É então proposta uma generalização da mesma, onde o volume microporoso é obtido através de uma soma parcial de volumes de grupos de poros com tamanhos diferentes e onde cada grupo obedece à equação DR [3, 4, 124, 125, 145, 174]:

$$V = \sum [V_{0j} * \exp [-B_j \left(\frac{T}{2.303 * \beta} \right)^2 * \ln^2 \left(\frac{p^0}{p} \right)]] \quad 1.22$$

A expressão anterior permite determinar o volume microporoso total através de uma integração dos volumes parciais, onde V_{0j} é o volume de um determinado grupo de poros, B_j é uma constante estrutural e as restantes variáveis já foram previamente definidas [2, 4, 162]. Stoeckli através de uma integração da equação anterior e admitindo que a distribuição do volume microporoso em relação a B , pode ser expressa por uma função do tipo Gaussiana, derivou a forma generalizada para a isotérmica de adsorção (GAI), designada por equação DRS [3, 124, 125]:

$$V = V_0 \exp(-B_0 Y) \exp\left(\frac{Y^2 \Delta^2}{2}\right) * 0.5 [1 - \text{erf}(x)] \quad 1.23$$

com $Y = (T/\beta)^2 \log^2(p^0/p)$ e $X = Y - (B_0/\Delta^2) * \Delta/(2)^{1/2}$ e $0.5 * [1 - \text{erf}(X)]$ é um parâmetro relacionado com a função de erro. Esta equação permite a obtenção dos três parâmetros que caracterizam um sólido microporoso, V_0 é o volume microporoso, B_0 é a constante estrutural para o valor máximo da curva de distribuição e Δ representa a dispersão do tamanho de poros [125, 173]. Nesta equação os termos B_0 e Δ estão relacionados com os parâmetros E_0 e n da equação DA e estes, por sua vez, são indicadores da heterogeneidade da estrutura microporosa.

1.10.4 Equação de Dubinin-Radushkevich-Kaganer

Uma das limitações da equação DR é a sua aplicação à adsorção de gases e vapores em materiais não porosos ou mesoporosos, pois as respectivas representações gráficas apresentam uma baixa gama de linearidade [2, 105]. No entanto, para que a equação DR pudesse ser utilizada na parte inicial da isotérmica, num adsorvente não poroso, antes da cobertura total da monocamada, Kaganer sugere que em vez de volumes adsorvidos e volumes microporosos se utilizem as quantidades adsorvidas e a capacidade da monocamada, sendo esta relação, designada por equação DRK e expressa da forma seguinte:

$$\ln [n^a] = \ln [n^a_m] - B \left(\frac{T}{2.303 * \beta}\right)^2 \ln^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad 1.24$$

A equação DRK é equivalente à equação DR podendo ser utilizada para a análise de isotérmicas de adsorção de vapores em materiais não porosos, mas neste caso, é expressa em termos de cobertura de camadas. A equação DRK é normalmente aplicada para uma gama restrita de p/p^0 , mas quando aplicada numa gama adequada de pressão relativa, os resultados deviam ser semelhantes aos obtidos através da aplicação da equação BET, como foi verificado pelo grupo de trabalho de Stoeckli, aquando da aplicação da equação DRK a algumas isotérmicas de adsorção de benzeno, tetracloreto de carbono, diclorometano e azoto em negros de fumo não porosos [105]. Na realidade, algumas diferenças têm surgido e alguns autores questionam, mesmo, a validade da equação DRK para a adsorção em sólidos não porosos [2, 5].

1.11 MÉTODOS COMPARATIVOS

Como já foi referido, os métodos previamente descritos apresentam limitações face a determinados tipos de adsorventes, impossibilitando a análise das isotérmicas em toda a gama de pressões relativas. Os métodos comparativos são uma forma de contornar este problema, através de uma comparação das isotérmicas realizadas nos diferentes adsorventes, com isotérmicas designadas “padrão” ou “referência” obtidas em materiais quimicamente semelhantes e não porosos, cuja área superficial é conhecida. Alguns métodos comparativos são referenciados e utilizados na interpretação de isotérmicas de adsorção [2, 3, 6, 15, 49, 105, 126, 127, 130, 132], sendo o critério de comparação escolhido a principal diferença entre eles.

O método θ apresenta a isotérmica padrão expressa em função da superfície coberta, onde a variável de comparação é a capacidade da monocamada: $\theta = n^a / n_m^a$ [3]. O método t foi introduzido por Lippens e de Boer e representa a quantidade adsorvida em função da espessura do filme adsorvido na superfície do sólido de referência [128, 207]. O método t/F foi introduzido por Dubinin e Kadlec e representa a quantidade adsorvida em função da densidade das moléculas adsorvidas na superfície do sólido de referência [105]. Este método é útil na determinação da área dos mesoporos que permitirá a correcção na área externa do material adsorvente [3]. Finalmente, o método α_s representa a isotérmica padrão sob uma forma normalizada, na qual a quantidade adsorvida é dividida pela quantidade adsorvida no sólido de referência a uma pressão relativa de 0.4, ou seja $\alpha_s = n^a / n_{0.4}^a$ [5, 209].

Os métodos comparativos são normalmente aplicados à adsorção na multicamada e quando aplicados à monocamada tomam a designação de métodos comparativos de alta resolução [123, 126, 127, 140]. No caso de sólidos não porosos, quando estes métodos são aplicados à zona da monocamada podem surgir alguns desvios da linearidade, que são atribuídos à diferença energética entre a adsorção nos dois adsorventes. Estes desvios podem ser positivos ou negativos e são explicados pela comparação do calor isostérico de adsorção determinado nos dois sólidos [100, 112, 123]. Os métodos mais utilizados são o t e α_s e por isso serão descritos mais em pormenor no decorrer das próximas secções.

1.11.1 O método t

No método t, a quantidade adsorvida é representada em função da espessura do filme adsorvido na superfície do sólido de referência. Este método recorre ao método BET para identificar a capacidade da monocamada e só posteriormente determinar o valor da espessura da camada adsorvida. A espessura do filme (t) é obtida através do produto de θ ($\theta = n^a / n_m^a$) pela espessura média de uma camada (d') ($t = \theta * d'$). A espessura de uma camada é determinada mediante a equação 1.25, onde M é a massa molar, σ é a área ocupada pela molécula do adsorvido, ρ é a densidade do adsorvido na fase líquida e N é a constante de Avogadro [2, 126, 128]:

$$d' = \frac{M}{\sigma N \rho} \quad 1.25$$

Se a espessura da camada do adsorvato for conhecida, podemos facilmente determinar a área externa e o volume microporoso total do adsorvente. Para a adsorção de N_2 a 77 K consideramos $d' = 0.345$ nm e a espessura da camada pode ser calculada pela seguinte expressão, t (nm) = $0.354 (V_a / V_m)$, proposta por Lippens e de Boer, em 1965 [207], admitindo para o azoto, uma densidade de 0.808 g cm^{-3} a 77 K e uma geometria esférica com empacotamento hexagonal [166, 207].

Uma das limitações dos métodos t e θ é o recurso ao método BET para a determinação da capacidade da monocamada. Com recurso a estes métodos é possível obter o volume total, a área superficial total e a área externa e ainda uma estimativa da distribuição do tamanho dos poros. No entanto, os métodos t e θ necessitam do valor da capacidade da monocamada para a representação gráfica nestas coordenadas, enquanto que o método α_s permite obter as mesmas informações, mas sem a recurso à capacidade da monocamada.

O método α_s será detalhado na secção seguinte porque foi o utilizado ao longo deste trabalho, onde o objectivo era a obtenção de dados padrão para a adsorção de benzeno, metanol, diclorometano e neopentano em materiais de carbono.

1.11.2 O método α_s

O método α_s proposto por Sing [209] foi utilizado, pela primeira vez, há mais de 30 anos, mas a quase ausência de dados padrão, fez com que só na última parte dos anos oitenta este método começasse a ser utilizado para analisar as isotérmicas de adsorção de N_2 em materiais de carbono. Pela sua forma de aplicação, este é muito mais versátil do que o t, e se inicialmente foi utilizado para determinar a área superficial externa e o volume microporoso, recentemente alguns autores têm expandido a sua aplicabilidade para a gama de baixas pressões, o que permite a obtenção da área superficial total e uma estimativa do tamanho dos microporos [2, 5, 15, 126, 127, 130].

A vantagem do método α_s é que pode ser aplicado a vários adsorvivos diferentes do azoto, onde a única condição é a disponibilidade de isotérmicas padrão para esses adsorvivos. Como o factor de comparação é $n^a_{0.4}$, este método pode ser utilizado sem recurso ao método BET, nem ao valor da área ocupada pela molécula do adsorvato. A variável α_s é expressa como se segue:

$$\alpha_s = \frac{n^a}{n^a_{0.4}} \quad 1.26$$

A quantidade adsorvida para um valor de pressão $0.4 p^\circ$ foi escolhida como termo de comparação, porque no caso particular da adsorção de N_2 a 77 K, para este valor de pressão relativa, os microporos e a monocamada já estão completamente preenchidos. Por outro lado, os processos de condensação capilar só se verificam para valores de pressão relativa superiores, e normalmente numa gama de pressões relativas próximas de 0.4, a isotérmica é geralmente horizontal [2-5, 21, 129, 209]. A quantidade adsorvida é agora representada em função de α_s . Para os sólidos não porosos, podemos então escrever:

$$n^a = b_\alpha \alpha_s \quad 1.27$$

Na equação anterior, b_α é o declive da representação α_s do adsorvente em estudo e é igual à quantidade adsorvida a uma pressão relativa de 0.4. Com recurso à isotérmica padrão estabelecemos então uma comparação entre a forma das duas isotérmicas, onde a zona linear indica a sobreposição da isotérmica a analisar e da referência, quando

expressa na forma reduzida. Neste caso, a razão dos declives entre a referência e a amostra é igual à razão das áreas dos dois sólidos e é então possível calcular a área de qualquer amostra em análise:

$$A_{s \text{ (teste)}} = \frac{A_{s \text{ (ref)}}}{n_{0.4 \text{ (ref)}}^a} b_{\alpha} \quad 1.28$$

Para os materiais porosos, a isotérmica de adsorção representada em coordenadas α_s , origina normalmente uma zona linear, que permite determinar, a partir do declive a área externa e da intercepção na origem o volume microporoso total. Para a adsorção de N_2 a 77 K, o limite mínimo para a realização da extrapolação da zona linear é, normalmente $p/p^\circ = 0.4$. Para valores de pressão relativa superiores a 0.4, a adsorção tem lugar apenas nos mesoporos e na superfície externa. Por outro lado, o limite máximo de linearidade da representação α_s está condicionado pelo valor de pressão à qual o adsorvato condensa nos mesoporos. A partir deste valor de pressão há um aumento da quantidade adsorvida que se manifesta por um desvio positivo nas representações α_s [2].

O processo de análise de isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, em materiais de carbono, pelo método α_s passou inicialmente pelo recurso a um sólido padrão de sílica que tinha sido revestido por uma camada de carbono, através de um processo de deposição de furfuraldeído a altas temperaturas. Este padrão foi utilizado com sucesso por vários grupos de investigação, no entanto, surgiram algumas dificuldades para a obtenção de uma só curva para todos os tipos de sólidos. Normalmente, com os sólidos grafitizados verificavam-se desvios à linearidade para valores de pressão relativa inferiores a 0.3, enquanto que, com os materiais de sílica se obtinham desvios para valores de p/p° elevados. Tornou-se então claro, que era necessário identificar e dispor de padrões diferentes em função das características dos adsorventes [2].

A identificação dos diferentes tipos de sólidos e a necessidade de obtenção de "isotérmicas padrão" levou a que alguns autores apoiassem a ideia de que o mais importante na escolha de um sólido padrão é o tipo de interacção adsorvato-adsorvente [2, 210, 211]. Ou seja, o padrão e o adsorvente em estudo deviam ter valores de C (BET) idênticos, mas outros autores sugerem que o padrão deve apresentar uma química superficial idêntica à do adsorvente, sem que seja necessário apresentar o mesmo valor

de C. Estes últimos referem que a presença de microporos altera a forma da isotérmica de tipo II para tipo I, e neste caso, o valor de C (BET) não dá qualquer informação sobre o tipo de interações presentes na multicamada [2, 3].

A ausência de dados padrão para os diferentes adsorvivos levou a que grande parte dos trabalhos realizados e que recorreram ao método α_s , envolveram a análise de isotérmicas de N₂ a 77 K. Para a adsorção de azoto em materiais de carbono são conhecidos alguns adsorventes que foram identificados como sendo não porosos, o que é uma característica essencial para que estes sejam utilizados como padrão. Algumas isotérmicas padrão para a adsorção de N₂ a 77 K em materiais de carbono foram publicadas pelos vários grupos de trabalho: Carrott, 1987 [130], Rodriguez-Reinoso, 1987 [137], Rouquerol, 1994 [178], Kruk, 1997 [23], Kaneko, 1998 (15) e Kruk, 1999 [131]. Foram também apresentados dados padrão para a adsorção de outros adsorvivos em materiais de carbono: neopentano a 273 K [97], n-butano a 273 K, Argon a 77 K [132] e dióxido de carbono a 273 K [177]. Refira-se também a disponibilidade de dados padrão para a adsorção de azoto a 77 K e argon a 77 K [180] e de neopentano a 273 K em materiais de sílica [97]. No entanto, só no decorrer deste trabalho os dados padrão para a adsorção de benzeno, metanol e diclorometano para a adsorção em materiais de carbono foram disponibilizados e testados com sucesso.

A obtenção de dados padrão, para qualquer tipo de adsorvivo, passa numa primeira fase pela identificação de sólidos não porosos e cuja área superficial está bem determinada. A isotérmica de adsorção é realizada através da aquisição experimental das quantidades adsorvidas para valores de pressão que vão de zero até à pressão de saturação do adsorvivo em estudo. As quantidades adsorvidas são normalizadas, ou seja, são divididas pela quantidade adsorvida a uma pressão relativa de 0.4, passando a ser designados por valores de α_s . A isotérmica padrão deve ser de preferência construída a partir da combinação de isotérmicas de adsorção em diferentes sólidos de estrutura química semelhante. As quantidades adsorvidas normalizadas quando representadas em função de p/p° devem permitir a obtenção de uma curva única, a qual traduz a isotérmica padrão. Na prática, muitas vezes, não é possível a obtenção de uma única curva por combinação das isotérmicas realizadas em sólidos diferentes, podendo mesmo haver uma certa dispersão dos dados o que obriga a um *fit* apropriado dos mesmos.

A recolha de dados experimentais realizada manualmente, não permite obter leituras em intervalos de pressão relativa muito curtos e por vezes é necessário recorrer a uma interpolação dos dados para a definição de valores intermédios. Quando a recolha de dados experimentais é impossível para valores de pressão relativa muito baixos ($p/p^0 \ll 0.05$), recorre-se à equação DRK para a obtenção de dados através de uma linearização da parte inicial da isotérmica. Stoekli et al. [105] referem trabalhos de adsorção de benzeno, diclorometano, tetracloreto de metano e azoto em sólidos não porosos e que seguem a equação DRK. A falta de dados experimentais para valores de p/p^0 mais elevados é compensada através de uma extrapolação da isotérmica com recurso à equação FHH. A análise dos valores de r permite verificar se os sólidos são realmente não porosos, e se houver algum adsorvente que exiba um valor de r muito distinto, este deve ser rejeitado.

O volume microporoso determinado com base no método α_s é pouco influenciado pelo sólido padrão, mas a área superficial já varia com o padrão [126]. No entanto, são necessários alguns cuidados na escolha do adsorvente padrão a utilizar em função das características dos adsorventes em estudo, pois alguns autores referem que um mesmo padrão pode não ser o indicado para os vários adsorventes. Carrott et al. [130] mencionam que o padrão sugerido por Rodriguez-Reinoso em 1987 para a adsorção de N_2 a 77 K não é adequado para carvões não grafitizados visto que as representações α_s apresentam desvios, quer para baixos, quer para altos valores de pressão relativa. Também Kruk et al. [126] recomendam o uso de materiais de carbono que apresentem uma pequena heterogeneidade superficial para a definição de isotérmicas padrão em detrimento dos materiais homogéneos, porque a maioria dos carvões activados ou materiais de carbono também apresentam uma certa heterogeneidade superficial.

A utilização do método α_s na análise de isotérmicas de adsorção de vapores, só não foi mais divulgada devido à ausência de dados padrão, visto que já em 1961, o grupo de Kiselev [104] sugeriu o recurso à adsorção de hidrocarbonetos para a caracterização de carvões grafitizados. Também, em 1987, Carrott et al. [110] utilizaram com sucesso, o método α_s para a adsorção de neopentano em materiais de carbono. Em 1992, Sellés-Pérez et al. [132], disponibilizaram dados padrão para a adsorção de n-butano e de argon em materiais de carbono, referindo que o método α_s é um excelente meio para determinar o volume microporoso total e a área externa dos carvões activados.

1.11.2.1 O método α_s de alta resolução

Com base no método α_s , inicialmente apresentado por Sing, foi proposto que o preenchimento dos supermicroporos se processa em duas etapas. Primeiro, ocorre a cobertura das paredes internas dos poros e posteriormente ocorre o preenchimento volumico, ou mais especificamente o preenchimento do espaço disponível entre as paredes internas dos poros já cobertas. Este preenchimento ocorre graças a um efeito cooperativo, mas que é diferente do processo de condensação capilar [15, 212].

Segundo Kaneko et al. [127], a extensão do método α_s para a gama de baixas pressões relativas possibilita a determinação da área superficial dos microporos. A área superficial total dos sólidos microporosos é obtida por extrapolação da zona de linearidade que passa pela origem para valores de baixas pressões relativas. Se a área externa puder ser calculada pela aplicação do método α_s à zona da multicamada, a diferença entre estes dois valores possibilita a obtenção da área superficial dos microporos. É, normalmente, admitido que os carvões activados possuem poros em forma de fenda e a largura do poro pode ser determinada com base no conceito de raio hidráulico, a partir da seguinte equação:

$$d_p(H) = 2 \frac{V_0}{A_t - A_{ext}} \quad 1.29$$

onde V_0 é o volume total, A_t é a área total, A_{ext} é a área externa determinada pelo mesmo método e $d_p(H)$ é a largura hidráulica do poro, obtida com base em considerações geométricas.

O conceito de “raio hidráulico” é normalmente aplicável aos supermicroporos, embora alguns autores utilizem esta equação numa gama completa de microporos. No caso de um adsorvente com propriedades de peneiro molecular, este cálculo não é possível porque não é viável determinar a área superficial total [15].

A aplicação do método α_s para a análise de isotérmicas na gama das baixas pressões relativas, pode apresentar algumas limitações. Se, por um lado, antes do preenchimento da monocamada, a forma da isotérmica é muito influenciada pela natureza da superfície do adsorvente, por outro lado, a adsorção de vários adsortivos a

baixas pressões e em microporos muito estreitos é um processo activado, o que dificulta a obtenção de dados experimentais de equilíbrio. No entanto, a aplicação deste método começa a ser citado com uma certa frequência para a interpretação de isotérmicas de adsorção de azoto em carvões activados [15, 126, 127, 131, 140].

Kaneko e seus colaboradores [127, 140] propõem a utilização do método α_s e da equação DR para a determinação do volume microporoso dos carvões activados, recorrendo à adsorção de vários adsorvivos, em detrimento da aplicação do método BET, visto que para adsorventes microporosos o valor obtido para a capacidade da monocamada é irrealista. Estes autores propõem que a capacidade da monocamada seja determinada com recurso ao método α_s . Com base neste método é possível determinar o volume microporoso, a largura dos poros, e a capacidade da monocamada através da seguinte equação:

$$n_m^a = \frac{2V_0}{d_p/d_m} * \frac{\rho}{M} \quad 1.30$$

onde d_m é o diâmetro da molécula do adsorvivo, d_p é a largura da fenda, V_0 é o volume microporoso, ρ é a densidade do adsorvato e M é a massa molar.

A revisão bibliográfica permite comprovar que o método α_s está cada vez mais na moda devido à sua forma de aplicabilidade e ao leque de informações que é possível obter com base na extensão do mesmo à adsorção dos diferentes adsorvivos. Os desvios patentes na representação gráfica permitem obter informações quanto à presença de mesoporosidade ou ao tipo de interacções adsorvato-adsorvente. Por outro lado, este método oferece a possibilidade de determinar o volume microporoso total, a área superficial total, a área externa, a área superficial dos microporos, o diâmetro dos poros e uma estimativa da distribuição do tamanho dos poros, eliminando as incertezas que subsistem na identificação da capacidade da monocamada pelo método BET. Finalmente, se o diâmetro da molécula do adsorvivo estiver disponível é ainda possível determinar a capacidade de adsorção da monocamada.

1.12 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS

O conhecimento da distribuição do tamanho de poros do adsorvente em estudo é um bom indício sobre o emprego do mesmo nas várias aplicações industriais. Várias técnicas permitem a obtenção de informação sobre o tamanho e a forma dos poros, nomeadamente, os raios X de pequenos ângulos de incidência (SAXS), a microscopia electrónica de transmissão (TEM), a microscopia de varrimento de efeito de túnel (STM), a microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM), a calorimetria de imersão, as simulações com base na interpretação de isotérmicas de adsorção, a análise de isotérmicas de adsorção com base no método de TVFM ou através da adsorção de moléculas de tamanhos e formas diferentes. As técnicas de TEM e STM permitem acima de tudo confirmar que os poros dos carvões activados são essencialmente em forma de fenda, tornando-se num ponto de base importante para as simulações [99]. Salientamos os trabalhos de Huttefain e Oberlin que recorrendo às técnicas de HRTEM confirmaram que os microporos das fibras de carbono activadas são efectivamente em forma de fenda [194].

Os vários métodos utilizados para determinar as distribuições do tamanho de poros através da análise de isotérmicas de adsorção de gases e vapores serão referidos de forma sucinta. Os primeiros trabalhos de determinação das PSD realizados eram baseados na interpretação de isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K com recurso ao método BJH (Barrett, Joyner e Halenda), sendo este, por sua vez, baseado na equação de Kelvin. O trabalho de alguns grupos de investigação permitiu concluir que a equação BJH não pode ser utilizada para a determinação de PSD em materiais microporosos, cujo diâmetro dos poros seja inferior a 1 nm [166]. Na realidade, em sólidos microporosos a equação de Kelvin não é aplicável, razão pela qual, este método não será abordado no decorrer deste trabalho [138, 143].

Outros métodos foram testados com base em isotérmicas de adsorção de azoto, como por exemplo, o método proposto por Lippens e de Boer, em 1965 [207], no qual a área superficial era directamente relacionada com o declive da parte inicial da representação t , o método MP, o método de Horváth-Kawazoe (HK), o método de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS), e o método de Dubinin-Stoeckli (DS) [128, 140, 145, 166, 182].

1.12.1 Método de Mikhail-Brunauer e Bodor (MP)

Mikhail, Brunauer e Bodor, em 1968 [216], propuseram o método MP, no qual as tangentes às representações t eram utilizadas para representar a área de diferentes grupos de microporos. A distribuição do volume de cada subgrupo de poros com tamanhos e formas diferentes era então determinada [2]. Este método permite a determinação de PSD em materiais cujo diâmetro de poro pode aproximar-se de 0.7 nm, mas apresenta limitações face à quantificação dos ultramicroporos. São referidas duas desvantagens à utilização deste método, ou sejam, a adsorção nos ultramicroporos é influenciada pelo potencial das paredes laterais, o que se reflecte na distorção da isotérmica, e por outro lado, não podemos assumir que a cobertura interna dos ultramicroporos se processa de forma idêntica à cobertura da área externa [2].

1.12.2 Método de Horváth-Kawazoe

O método HK é baseado no pressuposto de que a pressão necessária para que ocorra o preenchimento de um determinado grupo de poros, está directamente relacionada com a energia de interacção adsorvente-adsorvato [2, 182, 208]. Embora algumas correcções tenham sido propostas ao método inicial, que envolvem a forma dos poros e o método de cálculo da energia livre de adsorção, este método não considera o preenchimento dos supermicroporos ou dos mesoporos em duas etapas e por outro lado, a forma de cálculo da pressão de condensação estava incorrecta, o que dificulta a respectiva aplicação em materiais microporosos e mesoporosos [119, 128, 131, 208].

Dombrowski et al. [208] propuseram uma actualização do método HK, tendo em linha de conta o preenchimento contínuo dos mesoporos, ou seja primeiro ocorre o recobrimento das paredes internas, equivalente à formação de uma monocamada e só posteriormente ocorre a condensação capilar. É ainda, referido que em materiais cujos tamanhos de poros sejam inferiores a 1.2 nm, o método HK de preenchimento de poros em duas etapas resume-se essencialmente ao método original, o que nos dois casos leva a uma estimativa por excesso da presença dos microporos [208].

1.12.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)

Seaton et al. [213] propuseram um método, para a determinação das PSD, baseado em mecânica estatística com base na análise de isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K, designado por teoria do funcional de densidade ou *density functional theory* (DFT). É referido que, este método permite a obtenção de bons resultados quando aplicado a sólidos microporosos [138, 159]. No entanto, Jagiello et al. [138] mencionam que o modelo de poros utilizado no método de DFT não representa de forma conveniente os carvões activados actuais, porque as PSD apresentam frequentemente um mínimo para $d_p \approx 0,1$ nm. Também, Kruk et al. [131] referem que o método de DFT apresenta algumas imprecisões quando aplicado a carvões que exibem heterogeneidade superficial.

Os métodos propostos recentemente para a determinação das PSD são baseados na isotérmica generalizada de adsorção ("*generalised adsorption isotherms*" (GAI)), proposta por Stoeckli e que pode ser expressa como se segue [138]:

$$N(p) = \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} n(p, L) \cdot f(L) \cdot dL \quad 1.31$$

onde $N(p)$ é a quantidade adsorvida a uma determinada pressão, $n(p, L)$ é a adsorção localizada e $f(L)$ é a distribuição de tamanho de poros. Uma das soluções para esta equação passa essencialmente pela suposição de que a distribuição do tamanho de poros é do tipo gaussiana e pelo recurso às simulações de "*grand canonical de Monte Carlo*" (GCMC) ou de "*density functional theory*" (DFT). O recurso a simulações moleculares apresenta como desvantagem uma certa dificuldade na sua aplicação [140]. Outras sugestões para a resolução da equação anterior têm sido apresentadas com base na teoria do preenchimento volúmico dos microporos e assumindo uma forma apropriada para a distribuição do tamanho de poros, que permite descrever a equação de uma isotérmica a partir da qual os parâmetros da PSD podem ser obtidos.

1.12.4 Método de Dubinin, Radushkevich e Stoeckli

O método de Dubinin, Radushkevich e Stoeckli (DRS) assume uma distribuição do tipo gaussiana para os valores de B e relaciona este parâmetro com o tamanho médio dos poros. Quando as distribuições de tamanho de poros são homogêneas, ou seja $n = 2$ na equação DA, através da seguinte relação $B = (0.01915/K_0)^2 * L_0^2$, onde L_0 é o tamanho médio dos poros e K_0 é uma constante, que foi relacionada com E_0 pela seguinte aproximação: $L_0 = K/E_0$. À constante K foi atribuído o valor aproximado de 13 kJ mol^{-1} .

As representações DR e DA, referentes à adsorção em carvões com um elevado grau de activação não apresentam uma gama de linearidade numa grande extensão de pressão relativa. Nestes casos, a distribuição do volume microporoso é função do parâmetro estrutural, B e pode ser representado pela seguinte equação [121]:

$$f(B) = \frac{dV_0}{dB} = \frac{V_0}{\Delta (2\pi)^{1/2}} \exp \left[- \frac{(B - B_0)^2}{2 \Delta^2} \right] \quad 1. 32$$

onde B_0 é o valor do parâmetro B no valor máximo da distribuição, Δ é a dispersão da distribuição gaussiana. Como existe uma relação qualitativa entre o parâmetro B e E_0 , assim quando o diâmetro dos poros aumenta, o valor de B aumenta e como seria de esperar o valor de E_0 diminui. O volume pode ser expresso em função do tamanho médio dos poros, pela equação seguinte, onde todos os parâmetros já foram previamente definidos [124]:

$$\frac{dV_0}{dL} = \frac{2V_0 * (0.01915 / K_0) * L}{\Delta (2\pi)^{1/2}} \exp \left[- \frac{(0.01915/K_0)^2 * (L_0^2 - L^2)^2}{2 \Delta^2} \right] \quad 1. 33$$

1.12.5 Método de Stoeckli

O método de Stoeckli assume que os microporos podem ser subdivididos em subgrupos, em que cada um pode ser descrito pela equação DA e ao expoente é normalmente atribuído o valor 3. Refira-se que, frequentemente, antes de aplicar a equação DR ou DA é necessário efectuar a correcção face à quantidade adsorvida na área externa, com recurso ao método α_s , sendo assim possível determinar a quantidade adsorvida nos microporos.

Nos carvões activados, os poros são considerados do tipo fenda, e com base na energia característica do adsorvido, o tamanho médio dos poros pode ser estimado directamente pela equação de Stoeckli [99, 120-122]. Para uma gama de tamanhos de poros que varia de 0.4 a 2 nm foi proposto por Stoeckli e Ballerini uma equação simplificada para determinar o tamanho médio dos poros [99, 121]. Esta equação tem sido particularmente utilizada na análise de isotérmicas de adsorção de azoto:

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad 1.34$$

onde o L_0 é o tamanho médio dos poros e E_0 , em kJ mol^{-1} , é a energia característica do adsorvido. Assumindo que os microporos são inferiores a 2 nm, abertos e em forma de fenda, a área dos mesmos pode ser calculada pela seguinte relação [99]:

$$A_{mi} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{2 \cdot 10^3 \cdot V_{DA} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})}{L_0 (\text{nm})} \quad 1.35$$

Com base na equação DA, modificada por Stoeckli, é possível determinar a distribuição do tamanho dos poros. A isotérmica de adsorção pode ser representada pela equação seguinte, que é denominada por equação de Stoeckli:

$$\theta(A) = \left[\frac{a}{(a + (A/\beta K_0)^3)} \right]^v \quad 1.36$$

Na equação anterior, $\theta = N_a / N_{a0}$ equivale à forma reduzida da isotérmica, A é o potencial de adsorção, a e v são parâmetros ajustáveis e que estão relacionados com o tamanho médio dos poros e com a dispersão das PSD's. Para a determinação do valor

de K_0 foi proposta a seguinte relação, com base na adsorção de N_2 a 77 K, ou seja: $K_0 = 10.8 + 123.1/(E_0 - 11.4)$. A PSD é determinada assumindo que o tamanho médio dos diferentes grupos de poros obedece a uma função do tipo gama e que pode ser expressa pela seguinte equação:

$$F(L) = 3 V_0 L^{(3\nu-1)} a^\nu \exp[-a L^3] / \Gamma(\nu) \quad 1.37$$

Nesta equação V_0 e L são parâmetros conhecidos, Γ é a função gama, ν e a são parâmetros relacionados com o tamanho médio e com a dispersão do tamanho de poros.

Numa comparação entre os vários métodos, realizada por Russel et al. [128], os resultados obtidos em amostras microporosas não são consistentes. Também Carrott et al. [122] fizeram um estudo comparativo através da aplicação do método HK, DRS e S na determinação das PSD em carvões activados com graus de queima que variam entre 20 e 92%. E segundo estes autores, os resultados obtidos com recurso à equação de Stoeckli, apresentam uma boa concordância com os obtidos através das simulações moleculares utilizando o método de Monte-Carlo. O recurso à equação de Stoeckli para a determinação das PSD nos carvões activados é sugerido em detrimento dos outros métodos baseados na equação DR e HK [122, 140]. Também Burevski [125] corrobora a ideia de que a equação DRS permite a obtenção de PSD e que a mesma pode ser utilizada como meio complementar de caracterização da heterogeneidade energética e estrutural. No entanto, as equações anteriores não são aplicáveis a materiais cuja distribuição do tamanho de poros seja bimodal [99].

Miura et al. [78] determinaram as PSD de alguns carvões activados com recurso à adsorção de diferentes sondas moleculares, tais como: dióxido de carbono, etano, iso-butano. Neste caso, as PSD são determinadas assumindo que o volume microporoso acessível a cada adsorvivo é o volume cuja dimensão é maior do que a dimensão mínima dessa molécula. Ainda Cabrera et al. [86] utilizaram a adsorção de N_2 , O_2 , CO_2 , C_2H_6 , n-butano, iso-pentano e CCl_4 , para determinarem as PSD nos carvões activados. A diferença dos volumes acessíveis às moléculas de adsorvivos de tamanhos consecutivos permite a obtenção de uma PSD, ou pode ser indicativo da presença de um estreitamento da entrada dos poros [86, 119].

Como já foi referido, com base no método da subtracção do efeito da superfície dos poros, (SPE) e admitindo que os carvões activados possuem poros em forma de fenda, a largura do poro (ou mais especificamente a largura hidráulica) pode ser determinada a partir da equação 1.29. Refira-se ainda que a aplicação da mesma é mais indicada para a gama dos supermicroporos, mas alguns autores utilizam-na numa gama completa de microporos [15, 126, 140].

1.13 CALORIMETRIA DE IMERSÃO

A calorimetria de imersão é utilizada como técnica complementar na caracterização de sólidos microporosos, sendo particularmente aplicada em sólidos com microporos cujo tamanho varia de 0.35 a 1.5 nm [99]. Considerando que E_0 e n obtidos a partir da equação DA não variam com a temperatura, alguns parâmetros de termodinâmica podem ser obtidos a partir da equação DA. O calor isostérico de adsorção pode ser expresso em função do grau de preenchimento dos microporos pela seguinte relação:

$$Q_{st} = \beta E_0 [(\ln 1/\theta)^{1/n} + (\alpha T/n) * (\ln 1/\theta)^{(1/n)-1}] + \Delta H_{vap} \quad 1.38$$

A entalpia de imersão de um sólido microporoso num líquido, deriva da equação anterior e é expressa pela relação seguinte, onde podemos encontrar os parâmetros V_0 e E_0 obtidos a partir da representação DA:

$$\Delta H_i \text{ (J g}^{-1}\text{)} = - \beta E_0 V_0 (1 + \alpha T) \Gamma * (1 + 1/n) / V_m \quad 1.39$$

ou ainda pela expressão seguinte, onde também está incluída a contribuição da entalpia de imersão da superfície externa e admitindo $n = 2$:

$$\Delta H_i \text{ (J g}^{-1}\text{)} = - \beta E_0 V_0 (1 + \alpha T) (\pi)^{1/2} / 2 V_m + h_i S_e \quad 1.40$$

Nas equações anteriores, ΔH_i é a variação da entalpia de imersão, V_m é o volume molar, β é o coeficiente de afinidade, α é o coeficiente de expansão térmica do líquido, Γ é a função gama, $h_i S_e$ corresponde à entalpia de molhabilidade da área superficial do adsorvente e os outros parâmetros já foram definidos anteriormente [95, 99, 113, 120].

Com uma combinação da equação 1.34, 1.35 e 1.40 é possível relacionar o tamanho médio dos poros com a entalpia de imersão num líquido. Esta relação pode ser expressa como se segue, considerando que $h_i S_p$ é pequeno e pode ser desprezado:

$$-\Delta H_i / A_{mi} = \beta (10.8 + 11.4 L) * (1 + \alpha T) (\pi)^{1/2} / 4 V_m \quad \mathbf{1.41}$$

Trabalhos recentes, de Stoeckli et al. [95, 99] referem algumas dificuldades na aplicação exclusiva da calorimetria de imersão para a determinação de tamanhos de poros e afirmam mesmo a necessidade de validar os resultados obtidos por calorimetria através da obtenção de isotérmicas de adsorção de diclorometano ou benzeno.

1.14 ESTUDOS CINÉTICOS

As diferentes velocidades de difusão de gases através de um adsorvente são um dos factores determinantes para a aplicação destes materiais em processos de separação e purificação [5, 39, 142]. Nesta linha de ideias, os CMS foram inicialmente utilizados para a purificação de gases, para uso em cromatografia, mas outras aplicações têm sido experimentadas, salientando-se os processos de separação de O_2 e N_2 por PSA.

Nos processos de adsorção, quando uma molécula do adsorvivo se aproxima a uma certa distância da superfície do sólido as forças de atracção predominam, correspondendo a um potencial de energia mínimo que dá lugar à adsorção física. À medida que as moléculas se aproximam da superfície a uma distância inferior, as forças de repulsão aumentam rapidamente e tornam-se predominantes, e neste caso, para que ocorra difusão das moléculas através dos poros é necessário um acréscimo energético. A entrada nos poros é função da capacidade das moléculas em passarem por esta barreira energética, e este processo passa a ser designado por difusão activada [37].

Os trabalhos realizados por Walker et al. [43, 76] permitiram concluir que a difusão passa a ser activada nos carvões activados que possuem poros, cujas dimensões são inferiores ao diâmetro cinético da molécula do adsorvido acrescido de 0.16 nm, onde o valor 0.16 nm é atribuído à presença da deslocalização electrónica dos planos basais do carbono. Um parâmetro importante na realização dos estudos cinéticos de adsorção é a dimensão crítica do poro, ou seja a largura mínima abaixo da qual a adsorção duma determinada molécula passa a ser activada [151]. Na tabela 1.1 são apresentadas as dimensões críticas para a adsorção de alguns adsorvidos.

Os estudos cinéticos de adsorção em materiais de carbono permitem identificar a permeabilidade face a alguns adsorvidos e confirmar que esta diminui com o aumento do diâmetro cinético do adsorvato ($\text{He} > \text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$). A capacidade de separação de duas moléculas é estimada tendo em conta que uma pequena diferença no tamanho destas ou no tamanho dos poros produz uma grande diferença na energia de difusão quando as moléculas têm dimensões próximas das dimensões críticas dos poros.

Tabela 1.1 Dimensão crítica de poros para a difusão activada de alguns adsorvidos [37, 151].

Adsorvido		Dimensão crítica dos poros /nm	Adsorvido		Dimensão crítica dos poros /nm
He	E	0.508	CH ₂ Cl ₂	E	0.56*
CH ₃ OH	E	0.52*	N ₂	L	0.572
CO	L	0.541	Ar	E	0.575
CO ₂	L	0.542			
O ₂	L	0.544	C ₆ H ₆		0.59*
H ₂	E	0.548	C(CH ₃) ₄	E	0.78*

* - valores calculados; L - lineares; E - esféricas

Na realidade, a dimensão crítica dos poros permite uma primeira avaliação da capacidade de entrada das moléculas neste tipo de poros, mas para confirmar a capacidade de entrada duma molécula no interior dos poros é necessário conhecer a respectiva energia de difusão. Quando a difusão ocorre em poros cuja dimensão é inferior à dimensão crítica, a difusão é activada, e neste caso o coeficiente de difusão varia exponencialmente com a temperatura. Este comportamento é característico de sistemas que não estão em equilíbrio e para os quais a temperatura influencia a velocidade de adsorção e a posição de equilíbrio. No entanto, aparecem sistemas em que as quantidades adsorvidas diminuem com o aumento da temperatura. Se os microporos tiverem dimensões ligeiramente superiores à dimensão crítica para a adsorção da molécula em estudo, o coeficiente de difusão varia inversamente com a temperatura [142].

Para intervalos de tempo curtos, se assumirmos que a pressão é constante, visto que as quantidades adsorvidas são muito pequenas, quando comparadas com a capacidade total do sistema, a curva de adsorção pode ser expressa pela equação seguinte:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 2 \frac{A}{V} \left(\frac{D_{ef} t}{\pi} \right)^{1/2} \quad 1.42$$

onde m_t é a quantidade adsorvida num instante t , m_∞ é a quantidade adsorvida no instante t infinito, que corresponde a um estado de equilíbrio e D_{ef} é o coeficiente de difusividade da molécula, A é a área da partícula e V o volume poroso [142-144]. Para um tempo de equilíbrio mais longo, a expressão pode ser simplificada sob a forma seguinte:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 D_{ef} t / r^2} \quad 1.43$$

onde r é o raio da partícula e as outras variáveis já foram definidas. O caso extremo em que a resistência à transferência de massa está concentrada na superfície da partícula, a curva terá então uma forma simplificada:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - e^{-3Kt/r} \quad 1.44$$

As constantes difusionais são geralmente apresentadas sob a forma de D_{ef}/r_m^2 , r_m é o raio da molécula. O termo A/V , nas equações anteriores equivale à razão entre a área externa e o volume microporoso, o termo $2A/V$ é substituído por $6/r$ e o valor de D_{ef}/r_m^2 pode ser determinado segundo a equação:

$$\frac{D_{ef}}{r_m^2} = \left[\frac{m_t}{6 m_\infty} \right]^2 (\pi/t) \quad 1.45$$

Os coeficientes de difusão variam com a quantidade de gás adsorvida na superfície do sólido e, neste caso, a energia de activação pode ser calculada tendo em conta o coeficiente de difusão determinado para duas temperaturas. Os estudos cinéticos de adsorção de vários hidrocarbonetos realizados por Rasheed et al. [144] permitiram também confirmar que a energia de activação para a difusão aumenta com o aumento da cadeia do hidrocarboneto.

Com base nos coeficientes de difusão determinados a diferentes temperaturas é também possível calcular o valor da energia de activação, pela seguinte equação:

$$E_a = 2.303 R * \frac{(\log D_{ef1} - \log D_{ef2})}{1/T_1 - 1/T_2} \quad 1.46$$

Refira-se que, os coeficientes de difusão (D_{ef}) do oxigénio e do azoto diferenciam-se por algumas ordens de grandeza [142] e como D_{ef} do O_2 é superior ao do N_2 , o primeiro adsorve mais rapidamente. Neste caso, é a relação entre os coeficientes de difusão, que indica a eficácia de um sólido para a separação de dois gases. No caso particular do argon e oxigénio, que têm diâmetro cinético, ponto de ebulição e temperatura crítica muito semelhantes, o que faz prever que se comportem de forma idêntica quando em presença de um sólido, a separação só é possível devido à diferença de velocidades de adsorção dos dois gases. É de salientar que, as velocidades de difusão dos gases são função da dimensão mínima da molécula, e são superiores para os gases de menores dimensões [8].

1.15 CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO

Os calores de adsorção são bons indicadores da heterogeneidade superficial dos adsorventes e variam com a cobertura superficial [112, 143]. Dos vários trabalhos publicados, a conclusão geral é que o calor de adsorção diminui com o aumento da espessura da camada adsorvida.

Os calores de adsorção podem ser determinados através da análise de isotérmicas de adsorção realizadas a diferentes temperaturas, com recurso à cromatografia gasosa em fase inversa (IGC), ou por calorimetria de imersão. Com base nas isotérmicas de adsorção realizadas a diferentes temperaturas e através da equação tipo de Clausius-Clapeyron, é possível determinar o calor isostérico de adsorção pela equação [2]:

$$\ln (p)_{na} = - \frac{q_{st}}{RT} + C \quad 1.47$$

onde p é a pressão de equilíbrio, R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura de trabalho e q_{st} é o calor isostérico de adsorção. A representação gráfica de $\ln p$ em função de $1/T$, para uma mesma quantidade de adsorvato presente na superfície do sólido, permite a obtenção de uma recta, designada por isostera e cujo declive possibilita a obtenção de uma grandeza designada por calor isostérico de adsorção [112]. Para valores de cobertura superficial baixos, as interacções adsorvato-adsorvato são desprezáveis, permitindo assim obter uma informação mais concreta sobre a superfície do adsorvente. No entanto, a determinação dos calores isostéricos de adsorção através da análise de isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente, é por vezes menos exacta, isto devido à dificuldade de obtenção de dados a valores de pressão muito baixos, antes que ocorra o preenchimento da monocamada [2]. No caso da adsorção de azoto, alguns autores verificaram que o calor de adsorção varia com a cobertura da superfície e que quando a quantidade adsorvida tende para o seu valor máximo, o calor de adsorção aproxima-se do calor de vaporização.

Nos materiais não porosos o calor isostérico de adsorção dos vários adsorvativos depende apenas das interacções adsorvato-adsorvente, mas em materiais porosos o calor isostérico é também influenciado pela microporosidade. A presença de interacções

não específicas pode ser evidenciada pela determinação dos calores isostéricos de adsorção de hidrocarbonetos, em materiais que foram submetidos a tratamentos de modificação da química superficial. Um aumento das interações específicas é evidenciado pelo aumento do calor isostérico de adsorção, contrariamente, a diminuição das interações adsorvato-adsorvente, que pode ser induzida por uma diminuição da densidade dos grupos funcionais, manifesta-se por um abaixamento dos calores isostéricos de adsorção. Finalmente, a presença de poros estreitos provoca um aumento, considerado mesmo anormal, nos calores de adsorção dos vários hidrocarbonetos. Na realidade, os calores de adsorção muito elevados são atribuídos à presença de microporosidade estreita [112].

1.15.1 Cromatografia gasosa de fase inversa

Algumas técnicas são utilizadas para determinar calores de adsorção, sendo sugerido por vários autores, a utilização da técnica cromatográfica para a determinação de calores isostéricos de adsorção. Quando esta técnica é utilizada para caracterizar os sólidos passa a ser designada por cromatografia gasosa de fase inversa (IGC) [148,150,152-154]. As grandes vantagens deste método são: a entalpia de adsorção é determinada para uma zona de cobertura superficial muito baixa; as medidas são relativamente rápidas e é possível determinar tempos de retenção de vários adsorvativos a diferentes temperaturas; finalmente é possível determinar os calores de adsorção para adsorvativos com pressões de vapor baixas.

Esta técnica pode ser realizada em condições de diluição infinita, em que as interações entre as moléculas do adsorvato são desprezadas e, teoricamente a lei de Henry é obedecida. É possível então relacionar o volume adsorvido, ou volume de retenção, com a energia livre padrão de adsorção:

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln \frac{(B V_g)}{A_s m_s} \quad 1.48$$

Na equação 1.48, ΔG° é a energia livre de adsorção padrão, R e T são respectivamente a constante dos gases perfeitos e a temperatura, A_s e m_s são a área superficial e a massa do adsorvente colocada na coluna, V_g é o volume de retenção

específico e b é uma constante que está relacionada com o estado padrão da fase adsorvida e do adsorativo.

Quando uma pequena quantidade de adsorativo é injectado e o volume de retenção é quase independente da quantidade injectada, as interacções entre as moléculas do adsorativo podem ser desprezadas e, neste caso, apenas as interacções adsorvente-adsorvato podem ser consideradas. Numa primeira fase, o volume de retenção específico por unidade de superfície pode ser calculado através da equação seguinte [152, 153, 155]:

$$V_{g(273)} = \frac{(t_r - t_0) F_c 273}{m_s A_s T_{col}} j \quad 1.49$$

onde $V_{g(273)}$ é o volume de retenção específico a 273 K, t_r é o tempo de retenção do adsorativo, t_0 é o tempo morto (sendo normalmente utilizados para esse fim, o tempo de retenção do H_2 ou do CH_4), F_c é o caudal do gás de arrasto, T_{col} é a temperatura da coluna e j é o factor de correcção do gradiente de pressão, ou coeficiente de James-Martin. Por sua vez, o factor de correcção do gradiente de pressão pode ser avaliado através da seguinte equação:

$$j = \frac{3 (p/p^0)^2 - 1}{2 (p/p^0)^3 - 1} \quad 1.50$$

O volume de retenção específico pode ser relacionado com o calor de adsorção através da equação de Gibbs-Helmholtz, onde o q_{st} é o calor isostérico de adsorção a diluição infinita:

$$\ln (V_g) = + \frac{q_{st}}{RT} + C \quad 1.51$$

A representação gráfica de $\ln V_g$ em função de $1/T$ permite calcular, através do declive, o calor de adsorção. Para coberturas de camada muito reduzidas ou próximas de zero, as interacções laterais adsorvato-adsorvato são desprezadas e os calores de adsorção determinados podem ser identificados com a entalpia de adsorção [183].

$$\Delta H^\circ = -R \frac{\partial \ln(V_g)}{\partial (1/T)} \quad 1.52$$

Num processo de adsorção em condições de diluição infinita, as interacções entre as moléculas adsorvidas são desprezadas, e a entalpia de adsorção depende apenas das interacções superficiais entre adsorvato-adsorvente. Estas últimas são diferenciadas em específicas (polar) ou não específicas (dispersivas). As interacções não específicas são avaliadas através da adsorção de adsorvativos apolares e para esse fim os alcanos lineares são muito utilizados. Neste caso, o ΔG° de adsorção entre dois alcanos consecutivos, ou seja $\Delta G_a^{CH_2}$, é constante e independente do número de carbonos do alcano.

Na adsorção superficial deveremos considerar duas componentes energéticas. Quando a adsorção é realizada, em condições de diluição infinita, além da componente energética de London, (forças dispersivas) é também possível extrair a componente referente às interacções específicas. Mas quando o adsorvativo e o adsorvente são polares, surge o problema de identificar qual a componente energética devido às interacções não específicas, e qual a componente atribuída às interacções específicas [150]. Foi proposto, por alguns autores, que o grau de especificidade seja obtido pela diferença entre os calores de adsorção de um adsorvato polar com um apolar, os quais devem ser seleccionados para que possuam tamanho e polarizabilidade idênticos [112,146]. Esta avaliação é feita com recurso a alguns adsorvativos tratados como referência e considerando a aditividade das duas componentes energéticas. Ainda não estão bem identificados quais os adsorvativos cuja componente dispersiva seja idêntica, mas que a componente específica seja diferente, face ao mesmo adsorvente [148].

Jagiello et al. [148] recorreram à IGC para avaliar os efeitos da oxidação em alguns carvões activados com ácido nítrico. A oxidação favorece as interacções do adsorvente com moléculas polares, mas diminui as interacções da mesma com alcanos, o que foi evidenciado pela diminuição da energia de adsorção destes últimos. Alguns autores verificaram que a adsorção de vários hidrocarbonetos em carvões superactivados levou à obtenção de calores de adsorção elevados, atribuindo esta diferença à adsorção nos microporos. O aumento da energia de adsorção nos carvões activados, face ao obtido num negro de fumo, é função da razão entre o tamanho dos poros e o tamanho das moléculas do adsorvativo [112]. Os adsorvativos com tamanhos diferentes tendem a

adsorver-se em sítios diferentes, o que permite inferir que os resultados obtidos por IGC não são representativos de toda a estrutura microporosa, mas de um grupo de poros com tamanhos delimitados [153].

Alguns trabalhos foram também realizados para fins de obtenção de isotérmicas de adsorção de alguns hidrocarbonetos em materiais de sílica, entre eles, o metanol e o diclorometano. A caracterização de materiais de sílica através da adsorção de hidrocarbonetos lineares e ramificados por IGC, permitiu ainda verificar, que a forma das bandas era influenciada pela presença de ramificações nos hidrocarbonetos e pela heterogeneidade superficial [154]. A IGC é uma técnica muito singular, pois quando a adsorção de moléculas polares e apolares é realizada em concentrações infinitamente diluídas, possibilita a obtenção de informações sobre a estrutura química e a textura do adsorvente, mas a quantificação dos sítios activos ou do tamanho dos poros é ainda difícil [112, 146].

//. MATERIAIS E MÉTODOS

2. 1 CARACTERÍSTICAS DOS ADSORTIVOS

As medidas de adsorção de gases e vapores foram muito usadas como meio de caracterização dos negros de fumo, carvões activados e carvões superactivados, e neste contexto são incluídas as características e as origens dos vários adsortivos.

Tabela 2. 1 Características e origens dos adsortivos e gases utilizados.

Adsorativo	Origem	Estado físico	Pureza
Benzeno C ₆ H ₆	José Manuel Gomes dos Santos, Lda.	Líquido	99.8%
Metanol CH ₃ OH	José Manuel Gomes dos Santos, Lda.	Líquido	99.8%
Diclorometano CH ₂ Cl ₂	José Manuel Gomes dos Santos, Lda.	Líquido	99.8%
Neopentano C(CH ₃) ₄	Linde	Gás	>99%
Azoto N ₂	Linde	Gás	99,995%
Dióxido de carbono CO ₂	Linde	Gás	99,995%
Metano CH ₄	Linde	Gás	99,995%
Etano C ₂ H ₆	Linde	Gás	99.95%
Propano C ₃ H ₈	Linde	Gás	99.95%
Butano C ₄ H ₁₀	Linde	Gás	99.95%
Pentano C ₅ H ₁₂	José Manuel Gomes dos Santos, Lda.	Líquido	99.8%
Hexano C ₆ H ₁₄	José Manuel Gomes dos Santos, Lda.	Líquido	99.8%
Ciclo-hexano C ₆ H ₁₂	José Manuel Gomes dos Santos, Lda.	Líquido	99.8%
Hélio He	Linde	Gás	99,995%

2. 2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

2.2.1 Os adsorventes

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram os negros de fumo, SterlingFT-G 2700, que é um material de referência certificado e que foi fornecido pelo *National Physical Laboratory*, UK, o Carbogal N375 (N375) e o Carbogal N330 (N330) que foram fornecidos pela empresa *Carbogal* em Portugal, e o Elftex120 que é um negro de fumo que já foi utilizado para a obtenção de dados padrão para a adsorção de N_2 a 77 K e de $C(CH_3)_4$ a 273 K em materiais de carbono e cuja área superficial é bem conhecida. Nas amostras microporosas incluímos os peneiros moleculares de carbono fabricados pela empresa *Takeda Chemical Industries*, Lda., Japão (TX2, T5A, T4A e T3A) e os carvões superactivados designados por Maxsorb (M30 e M25), fabricados pela empresa *Kansai Coke*, Japão. Utilizámos também os AC preparados a partir de fibras de poli (tereftalato de etileno) com recurso à activação física com CO_2 a elevadas temperaturas.

2.2.2 Desgasificação dos adsortivos

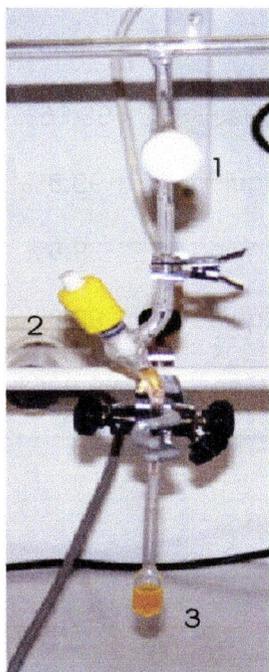


Figura 2. 1 Ampola com o adsortivo a ser desgaseificado.

1 – Torneira Ace de ligação da ampola à instalação de vidro, que está por sua vez ligada à zona de análise 2 – Torneira Young de isolamento do adsortivo 3 – Ampola com o adsortivo.

Os adsorvivos líquidos foram desgaseificados para remover o ar dissolvido. Estes eram colocados numa ampola e submetidos três vezes consecutivas a ciclos de solidificação / fusão. A torneira 2, ilustrada na figura 2.1, era fechada e a ampola era ligada a um sistema de vácuo, o adsorvivo era então mergulhado num contentor com azoto líquido, que permitia a sua solidificação. Quando o adsorvivo se encontrava solidificado, a torneira da ampola era aberta para a linha de vácuo e procedia-se à desgaseificação durante quinze minutos. O adsorvivo era então isolado e o contentor de azoto líquido era retirado, permitindo a liquefacção do mesmo. Durante esta etapa os gases que se encontravam retidos no interior do sólido emergiam à superfície e eram removidos no ciclo seguinte. Após os três ciclos de solidificação-desgaseificação-fusão o adsorvivo era isolado de todo e qualquer contacto com o ar e estava pronto a ser utilizado.

2.2.3 Adsorção de vapores

A adsorção de benzeno, metanol, e diclorometano foi realizada a 298 K e a de neopentano a 273 K, mas para os quatro adsorvivos, as isotérmicas foram obtidas manualmente, através de medidas de adsorção gravimétricas, na instalação ilustrada na figura 2.2. Todos os números referentes à adsorção de vapores são alusivos à figura 2.2. Para esse fim utilizámos uma instalação em pírex convencional equipada com uma microbalança Disbal da marca CI Electronics (1), acoplada a um controlador Disbal da marca CI Electronics (6).

Uma quantidade de amostra, entre 50 e 150 mg, era colocada num dos pratos da balança (2), deixada estabilizar e posteriormente desgaseificada. O prato da balança que contém a amostra é protegido por um tubo em sílica e à volta deste é colocado um forno vertical. A temperatura do forno era programada através de um controlador da marca Termolab. As condições utilizadas foram uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até uma temperatura de 660 K, à qual permanecia durante algumas horas.

O sistema de produção de vácuo era constituído por uma bomba rotatória da marca Edwards, modelo RV5 e por uma difusora da marca Alcatel, modelo PDR250. O vácuo era lido por um sistema de dois sensores, e quando este era da ordem de 10^{-4} mbar a desgaseificação era considerada completa. Após desgaseificação, a amostra era arrefecida até à temperatura de trabalho, sob um vácuo contínuo, e a massa era então registada.

Durante a adsorção a temperatura era mantida constante recorrendo a um banho termostático LTD20 da marca Grant (4) que continha uma mistura de água com etilenoglicol, em proporções adequadas para alcançar a temperatura de trabalho. Uma bomba peristáltica da marca Masterflex (5) mantinha esta mistura em circulação contínua num vaso térmico (3) que envolvia o tubo de sílica, dentro do qual se encontra o prato da balança com o adsorvente, conservando uma temperatura constante de ± 0.1 °C.

A admissão do adsortivo no sistema é controlada através de torneiras de regulação fina (15). E a pressão era lida através de uma unidade de leitura (12) ligada a dois sensores de pressão de capacitância do tipo Barocel, da marca Edwards (13 e 14). Um dos sensores, modelo 622, estava calibrado para valores de pressão de 0 a 100 mbar e o outro, modelo 600, para valores de 0 a 1000 mbar.

A gama de pressão relativa utilizada para a obtenção das isotérmicas variou entre 0.0001 e 0.98, onde p^o é a pressão de saturação dos adsortivos à temperatura de trabalho e p é a pressão de equilíbrio. A pressão de saturação de cada adsortivo, para as várias temperaturas de trabalho foi calculada com base na equação de Wagner [157].

$$\ln (p^o/p_c) = \frac{a X + b X^{1.5} + cX^3 + d X^6}{Tr} \quad 2.1$$

Na equação 2.1, $X = (1-Tr)$, $Tr = T/T_c$ (onde T é a temperatura de trabalho e T_c é a temperatura crítica) e os valores das constantes (a , b , c e d) estão tabelados, para todos os adsortivos utilizados, em anexo do livro utilizado [157].

Após a admissão do adsortivo, quando se atingia um estado de equilíbrio, a massa era registada em simultâneo com a pressão de equilíbrio e com a temperatura. A quantidade de adsorvato, expressa por grama de adsorvente, é determinada através da diferença entre a massa lida para cada valor de pressão de equilíbrio e a massa do adsorvente, colocada na microbalança, após desgasificação. A quantidade adsorvida expressa em mmol g^{-1} ou em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ de adsorvente, em função da pressão relativa, a temperatura constante, é designada de isotérmica.

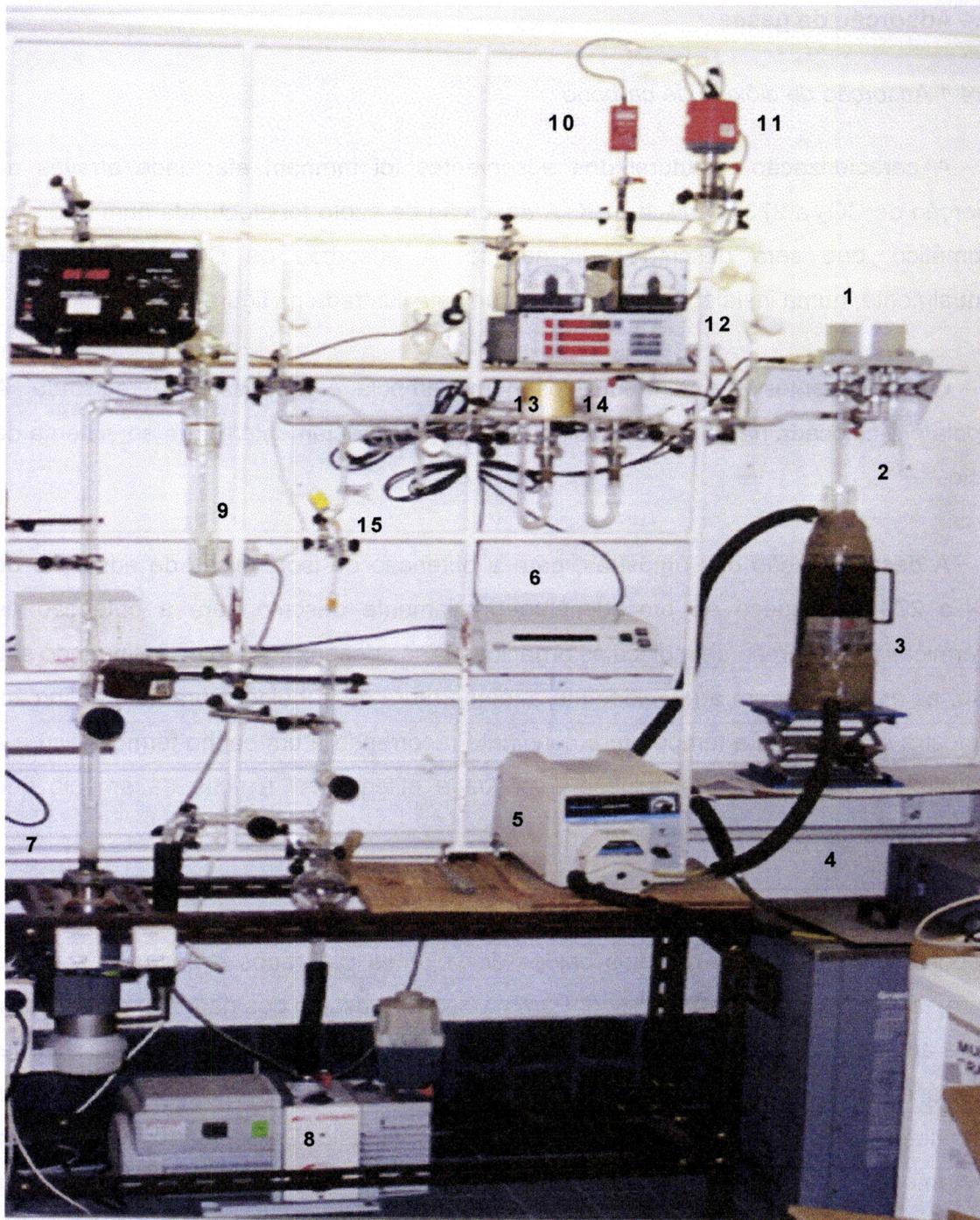


Figura 2. 2 Instalação laboratorial gravimétrica para a adsorção de vapores.

1 – Microbalança CI Electronics **2** - Pratos da balança **3** - Vaso térmico **4** - Banho termostático **5** - Bomba peristáltica **6** - Unidade de leitura Disbal **7**- Bomba difusora **8** – Bomba rotatória **9** -Armadilha de frio **10** - Pirani **11** - Penning **12**- Unidade de leitura de pressão **13** - Sensor de pressão até 100 mbar **14** - Sensor de pressão até 1000 mbar **15** – Ampola que contém o adsorvivo.

2.2.4 Adsorção de gases

2.2.4.1 Adsorção de dióxido de carbono

A caracterização estrutural dos adsorventes foi também efectuada através da adsorção de CO_2 a 273 K e N_2 a 77 K. A adsorção de azoto foi efectuada num aparelho automático, que será descrito mais adiante. A adsorção de CO_2 foi efectuada, manualmente, numa instalação volumétrica que está ilustrada na figura 2.3.

Os adsorventes eram introduzidos numa ampola e a massa era registada. A ampola era colocada na linha de trabalho, que estava directamente ligada ao sistema de vácuo.

A desgasificação das amostras, para a obtenção de isotérmicas de adsorção de CO_2 a 273 K, obedece ao procedimento previamente descrito para a obtenção de isotérmicas de adsorção de moléculas orgânicas. Após desgasificação e continuando sob vazio, as amostras eram arrefecidas até à temperatura de trabalho. Durante a adsorção, a amostra era mantida a temperatura constante recorrendo a um banho termostático e a uma circulação contínua da solução de água e etilenoglicol à volta da ampola que contém a amostra.

A Instalação de trabalho está representada na figura 2.3, mas a zona de análise é composta essencialmente por dois balões de volumes calibrados e por uma zona de leitura, também de volume conhecido. Para proceder à recolha dos dados experimentais, com a amostra isolada na bureta, o gás era inicialmente introduzido na zona de análise, ou seja em V_1 , V_2 e V_3 e a pressão era registada. A pressão era registada por um manómetro de capacitância da marca Edwards, modelo Barocel 570, que estava directamente ligado a uma extremidade do volume da zona de análise designado V_3 . As torneiras entre V_1 e V_3 e V_2 e V_3 eram fechadas e o gás presente em V_3 era então expandido para a ampola que continha a amostra. Quando o equilíbrio era atingido, o que poderia levar entre 10 e 20 minutos, a pressão era registada. O gás contido em V_1 era então expandido para o resto do sistema, o equilíbrio era aguardado e a pressão era registada. Por último, o gás contido em V_2 era expandido para a restante zona de análise e após o sistema ter atingido um estado de equilíbrio a pressão era registada.

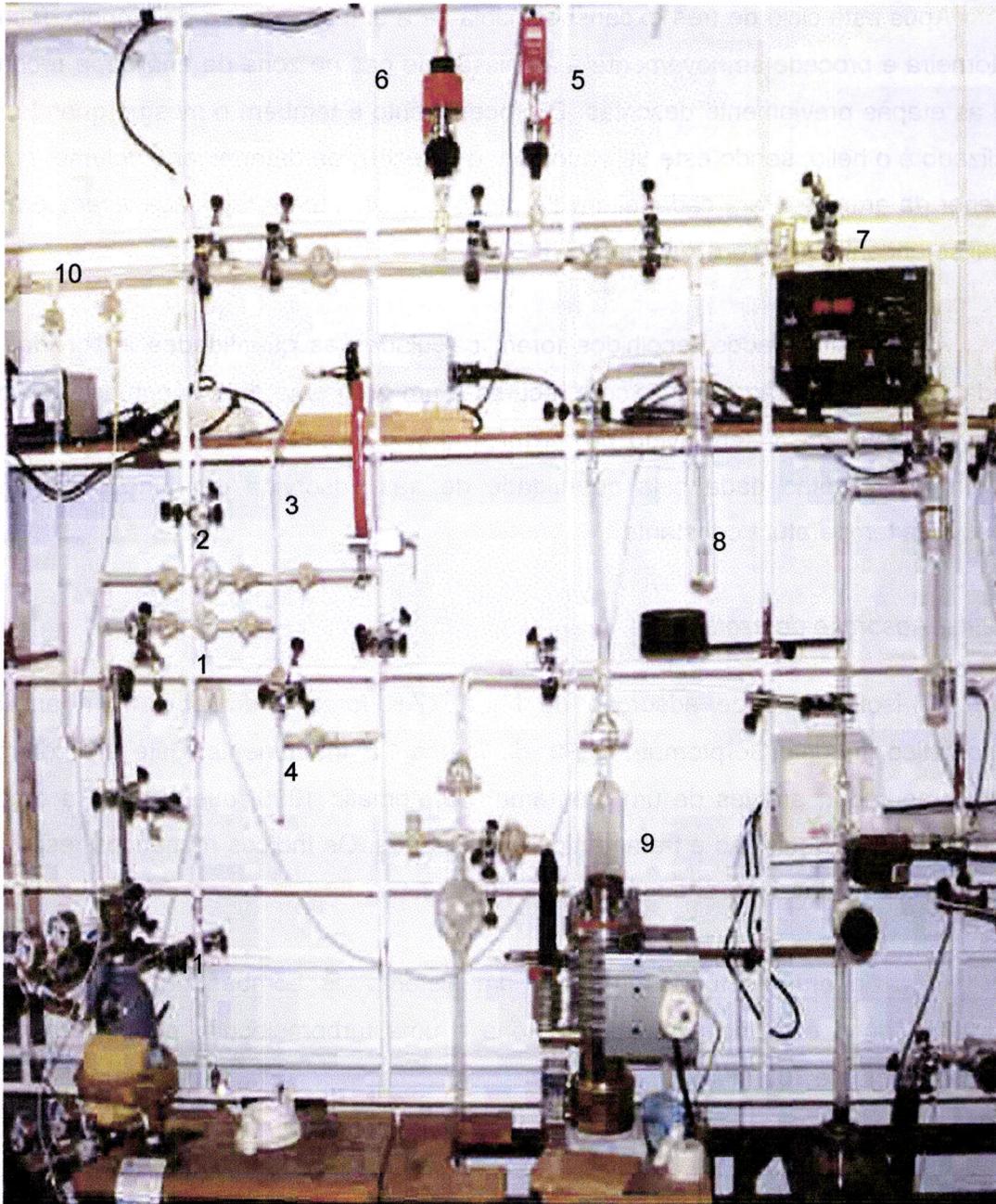


Figura 2. 3 Instalação laboratorial volumétrica para a adsorção de gases.

1 - Volume calibrado V_1 2 - Volume calibrado V_2 3 - Zona de análise V_3 , também calibrado 4 - Ligação à ampola que contém o adsorvente 5 - Pirani 6 - Penning 7 - Sensor de pressão 8 - Armadilha de frio 9 - Bomba difusora 10 - Torneira de acesso à entrada de gases 11 - Garrafa de gases (CO_2 , N_2).

Após este ciclo de três expansões, isola-se a amostra dentro da ampola, fechando a torneira e procede-se novamente à admissão de gás na zona de análise, e recomeça-se as etapas previamente descritas. O procedimento é também o mesmo quando o gás utilizado é o hélio, sendo este utilizado com o objectivo de determinar o volume morto no interior da ampola. Para cada leitura de pressão era também registada a temperatura à qual se encontrava a zona de análise.

A partir dos dados recolhidos foram calculadas as quantidades adsorvidas para cada valor de pressão relativa, com recurso a um programa de computador, designado "Fawlty ", que foi desenvolvido pelo Prof. P.J.M. Carrott. A representação gráfica da isotérmica é então dada pela quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa, a temperatura constante.

2.2.4.2 Adsorção de azoto

As isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K foram efectuadas num analisador automático, modelo Sorptomatic 1990, da marca CE Instruments. Este era controlado, por computador, através de um programa, Sorptomatic 1990, que permite a operação automática e a aquisição e tratamento de resultados. Os índices numéricos respeitantes à adsorção de N₂ a 77 K são referentes à figura 2.4.

O vazio era efectuado graças a um sistema de bombas de vácuo da marca Edwards, onde está incluído uma rotatória e uma turbomolecular podendo atingir um vazio máximo de 10⁻⁷ mbar.

Os adsorventes eram introduzidos numa bureta em pírex (2), eram pesados e desgaseificados (1). A bureta de sílica estava ligada por um sistema de rosca de metal à válvula por onde é efectuado o vazio. As ordens de programação da rampa de temperatura para o forno, durante a desgasificação eram transmitidas através do computador. Para a desgasificação dos carvões activados e negros de fumo foi utilizada uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 660 K e uma permanência de cinco horas a esta temperatura. O arrefecimento da amostra até à temperatura ambiente era também feito em vazio.

Quando a bureta atingia a temperatura ambiente, a amostra era isolada, e esta era transferida para o interior do aparelho, ao qual era ligada através de um sistema de rosca. Procedia-se novamente a uma degasificação, com recurso às duas bombas de vácuo, durante alguns minutos, até se atingir uma pressão na ordem de 10^{-6} mbar.

À volta da bureta era colocado um “dewar” contendo azoto líquido que estava directamente conectado a um contentor que contém azoto líquido suplementar (6). Uma sonda de nível (5) e uma sonda de temperatura (4) eram colocadas junto da bureta, durante a adsorção, e sempre que o nível de azoto líquido baixava, este era compensado automaticamente por uma transferência do contentor. Os parâmetros do método a executar eram definidos e enviados para o aparelho e iniciava-se então a adsorção de N_2 a 77 K.

A introdução de azoto na zona de análise processa-se graças a um sistema automático de abertura e fecho de válvulas e os resultados já eram apresentados sob a forma de volume de gás adsorvido por grama de sólido para os diferentes valores de pressão relativa. As isotérmicas de N_2 a 77 K obtidas por este aparelho foram comparadas com algumas isotérmicas de adsorção de azoto realizadas manualmente, na mesma instalação onde se obtiveram as isotérmicas de CO_2 a 273 K, e os resultados eram excelentes.

As isotérmicas dos vários adsorptivos foram analisadas recorrendo aos vários métodos utilizados para esse fim que já foram detalhados na introdução. Entre eles utilizámos os métodos BET e α_s e as equações DR, DRK e FHH. Os limites de aplicabilidade de cada método estão identificados nas representações gráficas por linhas verticais e os resultados serão apresentados, comparados e discutidos no capítulo III.



Figura 2. 4 Sorptomatic 1990", aparelho onde se realiza a adsorção de N_2 a 77 K.

1 - Forno **2** - Bureta que comporta a amostra **3** - Torneira de isolamento da amostra e ligação em metal em forma de rosca **4** - Sonda de temperatura **5** - Sonda de nível de azoto líquido **6** - Contentor de azoto líquido **7** - Visor da pressão do azoto **8** - Visor da pressão do hélio **9** - Visor da pressão do ar **10** - Turbomolecular **11** - Leitor de pressão do sistema.

2.2.5 Estudos cinéticos de adsorção de gases

O estudo cinético da adsorção de gases foi efectuado no mesmo tipo de instalação volumétrica manual que serviu para efectuar as isotérmicas de adsorção de CO₂. A adsorção de metano, dióxido de carbono, azoto e oxigénio foi realizada a uma temperatura de 298 K.

Este estudo inicia-se com a introdução de uma quantidade de 0.2 a 0.5 g de adsorvente numa ampola. A amostra é desgaseificada durante 3 horas a uma temperatura de 660 K, até que uma pressão de final de 10⁻⁴ mbar fosse atingida. A desgaseificação e o controle da temperatura foram realizados mediante os procedimentos previamente descritos.

Quando a temperatura da amostra estabilizava, um volume de gás conhecido, correspondente a uma pressão inicial de 950 ± 0.1 mbar, era introduzido na ampola. A diminuição progressiva da pressão era lida através do sensor de pressão Barocel 570 e registada de 5 em 5 segundos nos primeiros 60 segundos, sendo depois registada de 30 em 30 segundos até perfazer um tempo máximo de 15 minutos.

A quantidade de gás adsorvida era calculada utilizando a lei dos gases perfeitos e era então representada em função do tempo de adsorção. Todos os resultados estão apresentados em tabelas ou sob uma forma gráfica no capítulo III. Os resultados serão discutidos principalmente em termos dos materiais que exibem propriedades de peneiro molecular.

2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

2.3.1 Análise elementar

A caracterização química dos vários adsorventes foi realizada através da análise elementar o que permitiu determinar o teor em oxigénio, carbono, azoto, hidrogénio e enxofre. Estas análises foram efectuadas num analisador automático CHNS-O, Elemental Analyser, marca Eurovector série EuroEA 3000. O aparelho era controlado por computador através de um programa CadillacTM, que permitia o controlo do analisador, assim como a aquisição e o tratamento dos resultados.

O método era baseado numa oxidação completa e instantânea das amostras colocadas no porta-amostras e que as convertia em produtos de combustão. O aparelho era calibrado com reagentes padrão, ou seja para o CHNS utilizou-se a sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$; C=41.84; H=4.68; N=16.27; O=18.58; S=18.62%) e para o oxigénio a cyclohexanona 2,4 dinitro phenil hydrazona ($C_{12}H_{14}N_4O_4$; O = 23.00%).

Para a determinação do C, H, N e S, as quantidades de amostra utilizadas variavam entre 1 e 3 mg e eram pesadas numa balança de alta precisão da marca Sartorius AGP Gottingen M2P e colocadas num cadinho de estanho e posteriormente no porta-amostras, sendo este seguidamente colocado no aparelho. Durante a análise a amostra passava para o interior do mesmo, e era varrida por um caudal contínuo de hélio de pureza GC grade que a transportava até ao reactor. Quando a amostra era introduzida no reactor, que se encontrava a 1273 K, este era momentaneamente enriquecido em oxigénio, de pureza 99.996%, provocando assim a combustão total da amostra e do cadinho.

Por combustão formavam-se os seguintes gases: NO_x , H_2O , SO_2 e CO_2 e um excesso de O_2 . Todos os produtos da combustão passam por um catalisador de WO_3 e por uma camada de cobre que remove o oxigénio em excesso e permite a redução dos óxidos de azoto em azoto elementar.

A separação dos gases provenientes da combustão era efectuada por uma coluna cromatográfica (GC packed column Stainless Steel 2m – PQS- 50/80) que se encontrava a uma temperatura de 333 K. Os gases eram detectados por um TCD e os sinais obtidos

eram integrados, permitindo o cálculo da área de cada banda. A quantificação era feita por comparação com os resultados obtidos nas mesmas condições para o sólido padronizado.

Para a detecção do oxigénio, as amostras eram colocadas em cadinhos de prata e procedia-se da mesma forma como para a determinação do C, H, N e S, mas a análise realizava-se em ausência de oxigénio. Neste caso, os gases obtidos passavam por uma coluna cromatográfica (packed column ss – Molecular Sieve 5A) que permitia a separação do CO dos restantes gases, ou sejam o N₂, CH₄, e H₂. A conversão do oxigénio em monóxido de carbono era ainda assegurada por uma película de níquel revestida de carbono. O CO era quantificado através da passagem pelo TCD. A quantificação é feita por comparação com os valores obtidos a partir do padrão utilizado, que neste caso é a cyclohexanona 2,4 dinitro phenil hydrazona. Todos os resultados serão apresentados e discutidos no capítulo III.

2.3.2 Calores de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados com recurso a um cromatógrafo da Hewlett Packard da série HP 6890. Como estávamos face a um processo de cromatografia inversa (IGC), as colunas de empacotamento foram preparadas com os diferentes adsorventes em estudo.

As colunas eram em metal, com um comprimento útil que variava de 4 a 6 cm e com um diâmetro interno de 0.64 cm (1/4 de polegada). Os materiais de empacotamento foram dois negros de fumo (Elftex 120 e Carbogal N375) e os materiais de carbono superactivados (M25 e M30). A ligação da coluna ao aparelho foi efectuada por uma extensão em metal, cujo interior estava preenchido por esferas de vidro, com a finalidade de reduzir o volume morto.

As condições de trabalho utilizadas foram um caudal de hidrogénio de 30 ml min⁻¹ e um caudal de ar reconstituído de 300 ml min⁻¹ para o detector de chama. O gás de arrasto foi o hélio e os caudais do mesmo variaram de 5 a 70 ml min⁻¹. A temperatura do injecto foi conservada a 423 K e a do detector a 623 K.

Para os adsorvivos gasosos foi injectado um volume de 2 μL e para os adsorvivos líquidos injectaram-se apenas 1 μL . Os vários adsorvivos eram separados no interior da coluna e detectados por um detector de chama. Os sinais detectados eram convertidos em bandas, cuja altura máxima permitia determinar o tempo de retenção de cada adsorvivo e a integração da área correspondente permitia quantificá-los.

A altura mínima dos pratos teóricos foi identificada para os diferentes adsorvivos a várias temperaturas de trabalho, o que permitiu determinar o caudal do gás de arrasto a utilizar. Verificou-se que a altura mínima dos pratos teóricos era pouco influenciada pela temperatura e para os vários adsorvivos o caudal ideal para o gás de arrasto foi identificado como sendo de 25 ml min^{-1} qualquer que fosse a temperatura da análise.

Para cada adsorvivo foram efectuadas injeções em intervalos de temperaturas entre 333 e 493 K. Os calores de adsorção foram determinados nos diferentes adsorventes para o CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_6 , C_6H_{14} , C_5H_{12} , CH_3OH , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ e C_8H_{12} .

A IGC quando realizada em condições de diluição infinita obedece à lei de Henry, o que foi verificado experimentalmente variando a quantidade de gás injectada e constatando que o volume de retenção se mantinha constante.

O volume de retenção específico, por unidade de superfície, foi calculado a partir dos cromatogramas e com recurso à equação 1.49. O volume de retenção específico foi então correlacionado com o calor de adsorção através da equação 1.51 ($\ln V_g = + \frac{Q_{st}}{RT} + C$). A representação gráfica de $\ln V_g$ em função de $1/T$ permitia calcular através do declive o calor isostérico de adsorção dos adsorvivos e foi também determinado o ΔG° de adsorção entre os vários alcanos lineares consecutivos. Todos os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo III.

2.3.3 Titulações mássicas

O ponto de carga zero dos vários negros de fumo e dos carvões activados microporosos foi determinado através da realização de titulações mássicas. Esta técnica é muito simples e consiste apenas em colocar pequenas quantidades de adsorvente em dispersão em diferentes meios dispersantes. As quantidades de amostra variaram de 0.1 a 7 g e foram colocadas em três meios diferentes, ou sejam: 100 ml de solução de ácido clorídrico 0.1 mol dm^{-3} , 100 ml de solução de hidróxido de sódio 0.1 mol dm^{-3} e 100 ml de água destilada.

As amostras eram colocadas nos diferentes meios dispersantes e deixadas em agitação continua durante quarenta e oito horas, após este período de agitação o pH do meio era lido e registado. Para percentagens elevadas de sólido ou seja na ordem dos 7%, o valor de pH tende para um valor constante qualquer que seja o pH inicial do meio dispersante, sendo este valor identificado com o ponto de carga zero.

2.4 PREPARAÇÃO DE CARVÕES ACTIVADOS

As fibras de poli (tereftalato de etileno) foram utilizadas como precursor para a preparação de carvões activados, por constituírem um desperdício da indústria têxtil regional. A possível obtenção de materiais com propriedades de peneiro molecular a partir deste precursor é sem dúvida uma forma de dispor destes desperdícios e permitir a valorização dos mesmos.

A preparação de AC foi realizada num forno horizontal da marca Thermolab, que está ilustrado na figura 2.5 e este permitia atingir uma temperatura máxima de 1373 K e era programado através de um controlador da marca Eurotherm.

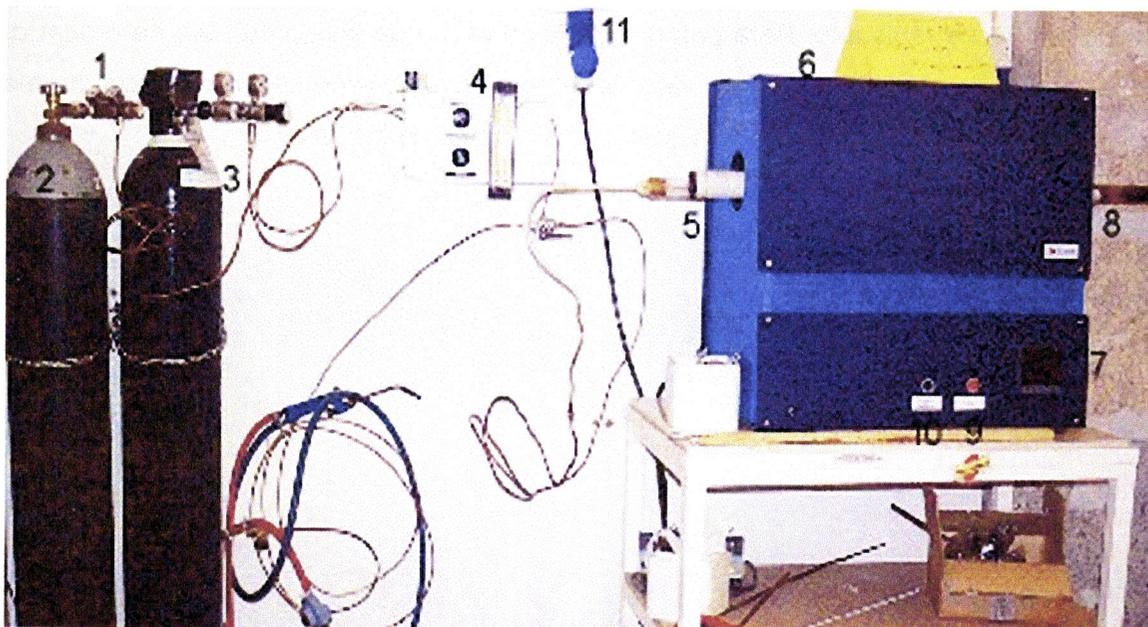


Figura 2. 5 Forno tubular de laboratório onde se procedeu à preparação dos carvões activados.

1 – Manorredutor 2 – Garrafa de azoto 3 – Garrafa de dióxido de carbono 4 - Fluxómetro
5 – Tubo de quartzo 6 - Forno 7 - Visor e controlador das condições de trabalho 8 –
Saída de gases 9 – Botão ON/OFF 10 – Botão que permite aceder aos comandos de
controlo de temperatura 11 - Tomada.

Alguns ensaios foram efectuados para definir as condições de trabalho. Verificou-se que a rampa de aquecimento influencia pouco os resultados finais. Também na literatura [139] confirmámos que a influência da rampa de aquecimento não era muito relevante nos resultados finais. Mas, alguns autores, aquando da preparação de AC com base em diferentes precursores, sugeriam o uso de uma temperatura de carbonização e activação de 1073 K.

Neste contexto, entre 3 a 4 gramas de fibras foram colocadas numa barquinha de metal e introduzidas no forno tubular. O interior do forno era varrido por um caudal de azoto, de 85 ml min^{-1} , o qual era controlado e lido através de um fluxómetro (4). Inicialmente, as fibras precursoras foram aquecidas a uma rampa de temperatura de 1°C min^{-1} até 573 K, designada rampa de estabilização, e permaneceram a esta temperatura durante 60 minutos. O aquecimento prosseguiu até 1073 K, mas a rampa de temperatura era agora de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, permanecendo à temperatura final durante 30 minutos. O rendimento desta etapa, designada por carbonização, foi de 19,6%.

Terminada a carbonização, o azoto era substituído pelo CO_2 e o carvão era conservado à temperatura final por intervalos de tempo que variaram de 30 e 480 minutos. O aquecimento era então suprimido e o caudal de CO_2 era substituído novamente pelo caudal de azoto, que era conservado durante o arrefecimento do AC até uma temperatura da ordem de 323 K. Os tempos de activação utilizados permitiram a obtenção de AC com graus de queima que variavam de 4 a 90%.

Na série de carvões activados preparada a partir de fibras de poli (tereftalato etileno) designamos os carvões com base no seguinte exemplo: A4A60 - tem a seguinte indicação: a primeira letra designa o nome atribuído à série, e estipulamos designá-la por A. Como foram utilizadas rampas de temperatura diferentes nos trabalhos preliminares, o 4 refere-se ao programa utilizado no forno para preparar os diferentes AC e neste caso, corresponde a uma rampa de aquecimento de 1°C min^{-1} até 573 K, permanência a esta temperatura durante 60 min, prosseguindo o aquecimento com uma rampa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1073 K e mantendo-se a esta temperatura durante 30 minutos. A60 corresponde a percentagem de grau de queima.

Os diferentes AC foram caracterizados num primeiro tempo através de medidas de adsorção de N₂ a 77 K, seguindo o procedimento previamente descrito. Algumas amostras foram também seleccionadas para serem caracterizadas através da adsorção de benzeno, metanol, diclorometano a 298 K e de neopentano a 273 K. As condições de trabalho utilizadas para a adsorção de vapores nos AC foram idênticas às já descritas para a adsorção de vapores nos negros de fumo, nos peneiros moleculares de carbono e nos carvões superactivados.

Finalmente, as isotérmicas de adsorção foram analisadas pelos métodos BET e α_s , (recorrendo aos dados de referência previamente definidos) e com base na equação DR, permitindo assim obter uma comparação dos resultados entre os vários métodos utilizados, para os vários AC preparados.

2.4.1 Modificação textural

2.4.1.1 Deposição de carbono por pirólise de benzeno

Alguns ensaios de deposição de benzeno foram efectuados na amostra do carbonizado preparada a partir das fibras de poli (tereftalato de etileno). Esta amostra foi seleccionada visto que ela já apresentava microporosidade estreita e a distribuição de poros mais homogénea, que são condições recomendadas por vários grupos de investigação para o sucesso desta etapa.

A modificação do substrato foi realizada num forno, que está ilustrado na figura 2.6 e que permite atingir uma temperatura máxima de 1373 K. A temperatura era controlada através de um controlador-programador da marca Thermolab. A célula onde foi realizada a deposição de carbono é composta por um tubo em quartzo com as extremidades abertas, onde no seu interior, a meia altura encontra-se uma placa de cerâmica porosa onde é colocada a amostra. Foram efectuados alguns ensaios de deposição de benzeno num carbonizado A4A0, para que os parâmetros de trabalho fossem definidos. Estabeleceram-se como condições de trabalho, um caudal para o azoto de 80 ml min⁻¹ e uma temperatura de deposição de 1073 K. Nestas condições, o tempo de deposição de benzeno variou entre os 5 e os 60 minutos.

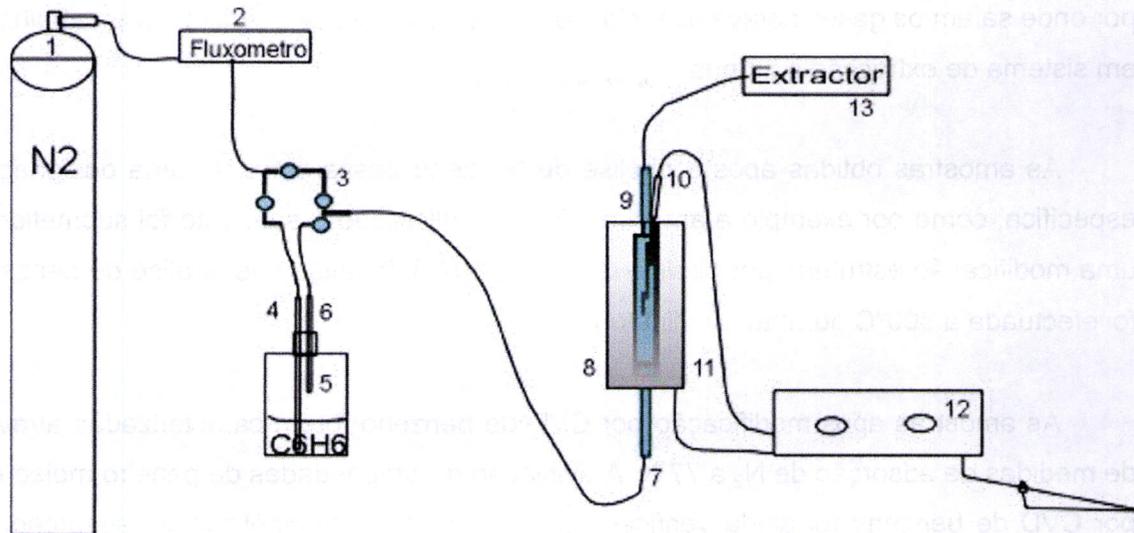


Figura 2. 6 Montagem utilizada na deposição de carbono pirolítico (CVD).

1 – Cilindro de azoto; 2 - Fluxómetro; 3 - Sistema de torneiras que permite a passagem de azoto pelo contentor que contém o benzeno; 4 - Entrada de azoto no contentor que contém o benzeno; 5 - Contentor com o benzeno; 6 - Passagem do caudal de azoto com vapor de benzeno; 7 - Entrada do caudal de azoto pela parte inferior da célula; 8 - Placa de cerâmica no interior da célula; 9 – Tubo de quartzo onde foi efectuada a CVD de benzeno; 10 - Sonda de temperatura que está ligada ao controlador; 11 - Forno; 12 - Controlador-programador de temperatura do forno; 13 - Extractor de gases.

Após pesagem, o tubo era colocado dentro de forno em posição vertical, e era submetido a uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1073 K durante o aquecimento, no interior do tubo passava um caudal contínuo de azoto de 80 ml min^{-1} , que era alimentado pela parte inferior da mesma.

O sistema de alimentação do gás estava intersectado por um conjunto de torneiras que permitia a passagem do mesmo dentro dum frasco, com uma tampa com duas entradas, onde estava o benzeno. Quando a temperatura atingia 1073 K, o caudal de azoto passava então pelo contentor que continha o benzeno. O caudal de gás saturado em vapor de benzeno passava de forma homogénea através de todo o substrato sendo pirolisado e depositado na sua superfície. Após o tempo de deposição pretendido, o aquecimento era desligado e era cortada a alimentação em benzeno. O arrefecimento da amostra era efectuado sob um caudal unicamente de azoto. A parte superior da célula

por onde saíam os gases estava direccionada para um extractor de gases que trabalhava em sistema de extracção contínua.

As amostras obtidas após a pirólise de benzeno passaram a ter uma designação específica, como por exemplo a amostra P810. P indica que o substrato foi submetido a uma modificação estrutural por pirólise de benzeno e 810 indica que pirólise de benzeno foi efectuada a 800°C durante 10 minutos.

As amostras após modificação por CVD de benzeno foram caracterizadas através de medidas de adsorção de N₂ a 77 K. A avaliação de propriedades de peneiro molecular por CVD de benzeno foi ainda verificada através de estudos cinéticos de adsorção de CH₄, CO₂, N₂ e O₂. Todos os resultados inerentes a cada etapa são apresentados e discutidos ao longo do capítulo III.

///. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Num contexto de identificação geral, os vários adsorventes utilizados no decorrer deste trabalho são caracterizados quimicamente. Com base na análise elementar é quantificada a presença de azoto, enxofre, hidrogénio, carbono e o oxigénio, e os resultados estão incluídos na tabela 3.1. Os resultados da análise elementar permitem constatar que, os negros de fumo Elftex120, N375, N330 e SterlingFT apresentam baixas percentagens de oxigénio. No caso específico do SterlingFT, que é um negro de fumo grafitizado e homogéneo, o oxigénio quantificado é da ordem de 0.02%, que é uma razão de aproximadamente 40 vezes inferior ao determinado nos outros negros de fumo. Nos carvões superactivados da série Maxsorb a percentagem de oxigénio determinada foi de 2.3 e 8.7% para o M30 e M25 respectivamente. As indicações do fabricante referem que estes adsorventes podem conter entre 7 a 11% de oxigénio determinado pelo método indirecto [159].

Tabela 3.1 Resultados da análise elementar, expressos em % de massa/massa (g/g) e pontos de carga zero (pcz) dos vários adsorventes utilizados no decorrer do trabalho.

Adsorvente	Carbono (%)	Azoto (%)	Hidrogénio (%)	Oxigénio directo (%)	Total (%)	pcz
Elftex 120	95.2	0.69	0.54	0.79	97.22	7.80
SterlingFT	98.9	0.70	--	0.022	99.62	9.09
N375	91.9	0.93	0.64	2.27	95.74	9.18
N330	95.3	0.80	0.46	1.35	97.91	10.2
Maxsorb 30	93.6	0.67	0.62	2.34	97.23	6.15
Maxsorb 25	87.8	0.77	0.35	8.73	97.65	7.6
Takeda TX2	87.8	0.73	0.85	4.94	94.32	9.9
Takeda 5A	91.2	0.74	0.54	4.80	97.28	9.6
Takeda 4A	91.1	0.82	0.47	4.25	96.64	9.7
Takeda 3A	89.2	0.65	0.54	4.80	95.19	9.3

Os carvões analisados não apresentam enxofre e por isso, as percentagens do mesmo não estão incluídas na tabela anterior. A percentagem de oxigénio foi determinada por análise directa e não por diferença quando quantificamos os outros elementos. A percentagem total dos elementos determinada é inferior a 100% e esta diferença é devida à presença de cinzas dos diferentes materiais de carbono. Quando analisamos em detalhe a percentagem total dos elementos determinada para o SterlingFT aferimos do rigor da análise, visto que obtivemos uma diferença em relação aos 100% de apenas 0.38%, e na realidade, este negro de fumo é grafitizado e por isso se justifica que a presença de cinzas seja reduzida.

Na tabela 3.1 estão também incluídos os pontos de carga zero dos vários adsorventes determinados por titulação mássica. Esta técnica é mais indicada por ser mais consistente e conveniente, quando se pretende determinar o ponto de carga zero dos vários adsorventes do que as titulações potenciométricas [61].

Boehm [198], num artigo de revisão relaciona os valores de pcz com a presença de oxigénio e de uma maneira geral, nos negros de fumo, o ponto de carga zero aumenta com a percentagem de oxigénio e o carácter básico é associada à presença de grupos pirona na superfície do sólido.

No âmbito deste trabalho, e para os negros de fumo a relação anterior não é possível de confirmar. Na série Maxsorb os pontos de carga zero situam-se em meio relativamente neutro. A amostra M25, cuja percentagem de oxigénio é superior à do M30, exhibe um ponto de carga zero com carácter ligeiramente básico, o que estaria de acordo com o aumento do pcz com a percentagem de oxigénio. Nos trabalhos de Bandosz [49] foi demonstrado que a amostra M25 contém grupos ácidos carboxilos (0.075 meq g^{-1}), lactonas (0.388 meq g^{-1}), grupos fenólicos (0.038 meq g^{-1}) e grupos básicos (1.025 meq g^{-1}), ou seja contém mais grupos básicos do que ácidos. No entanto, o carácter básico desta amostra, ou seja, a presença elevada de grupos básicos pode ser consequência da presença de impurezas inorgânicas, provenientes do processo de activação química com KOH. As amostras da série Takeda apresentam pontos de carga zero muito idênticos, o que está de acordo com uma composição química semelhante das quatro amostras, evidenciada pela análise elementar.

3.2 OS ADSORTIVOS

O azoto é, sem dúvida, o gás utilizado como referência para a caracterização dos vários adsorventes através de medidas de adsorção, e não seria possível enumerar os trabalhos nos quais este adsorativo foi utilizado. Mas, a adsorção de azoto não permite determinar o volume dos ultramicroporos e a falta de flexibilidade dos adsorventes a baixas temperaturas pode impedir a entrada de azoto nos poros de pequenas dimensões, mas que seriam acessíveis a outros gases. Por outro lado, é cada vez mais contestado o valor da densidade do azoto quando este se encontra no interior dos microporos, a uma temperatura tão baixa, o que levou alguns autores a sugerirem o recurso a outros adsorativos para a caracterização dos vários adsorventes [2, 17].

A escolha dos adsorativos a utilizar foi determinada com base na diferença de polaridade e tamanho das respectivas moléculas e tendo em consideração que os mesmos são os mais utilizados e também sugeridos pelos vários grupos de investigação. Foi, também tida em linha de conta, a pressão de saturação de cada adsorativo, pois os adsorativos escolhidos permitem-nos trabalhar a temperaturas próximas da temperatura ambiente e obter a isotérmica para a gama de pressão relativa completa (excepção feita ao CO₂ para o qual só é possível experimentalmente obter dados à temperatura ambiente até uma $p/p^{\circ} \sim 0.03$).

O benzeno foi um dos adsorativos muito utilizado nos primeiros trabalhos de adsorção de vapores realizados em carvões activados [104]. Este adsorativo é também utilizado como referência na equação DR para a determinação do coeficiente de afinidade, ao qual foi atribuído o valor de referência $\beta(\text{C}_6\text{H}_6) = 1$. A molécula de benzeno é plana e não dipolar, mas a presença de electrões π faz com esta seja sensível à presença de grupos polares na superfície dos sólidos. No entanto, quando comparado com o metanol, este é pouco sensível à presença de oxigénio na superfície dos adsorventes o que já foi verificado pela constância do calor de adsorção em função da oxidação dos carvões activados [106]. Aquando da adsorção em adsorventes apolares a fraca interacção entre adsorvato-adsorvente é balanceada pela repulsão exercida pelos electrões, o que faz com a energia de adsorção permaneça constante durante o preenchimento da monocamada [104]. A molécula de benzeno possui um diâmetro de

0.37 nm, ocupa uma área superficial da ordem de 0.4 nm² a 0.43 nm² e a densidade do benzeno líquido é 0.871 g cm⁻³ a 298 K [5, 99, 104].

O metanol possui uma das dimensões mais pequenas entre os vários adsorptivos existentes em fase líquida à temperatura ambiente, ou seja um diâmetro de 0.315 nm, quando calculado com base nas técnicas de espectroscopia [165], mas é também referido um diâmetro cinético de 0.36 nm [2, 94], o que concorda razoavelmente com o valor calculado a partir da equação 1.10, ou ainda um diâmetro molecular de 0.43 nm [2]. Admitindo um empacotamento igual ao líquido, que tem uma densidade de 0.785 g cm⁻³ a uma temperatura de 298 K, obtém-se o valor de 0.18 nm² para a área ocupada por uma molécula. A molécula deste adsorptivo é polar e por essa razão a adsorção pode ser influenciada pela presença de interações específicas, como acontece com água [165].

A água é também um adsorptivo muito utilizado e apresenta dimensões inferiores ao metanol, ou seja, um diâmetro na ordem de 0.27 nm e uma área de 0.11 nm². No caso particular da água, as forças de interação específicas que se estabelecem entre o adsorvato e os grupos activos na superfície dificultam a definição de dados padrão [2].

A molécula de diclorometano é quase esférica e possui dimensões intermédias entre o azoto e o benzeno, podendo ser útil para identificar peneiros moleculares na ordem de 0.4 nm [134, 136]. É referido um valor da área de 0.29 nm², mas o valor calculado a partir da densidade do líquido é de apenas 0.25 nm², o seu diâmetro é de 0.33 nm e a densidade do líquido é 1.327 g cm⁻³ a 298 K [2, 17, 99].

O neopentano é uma molécula esférica com um diâmetro de 0.62 nm e uma área de 0.33 nm² e encontra-se em fase gasosa à temperatura ambiente. A pressão de saturação deste adsorptivo a 273 K é relativamente baixa, o que permite obter medidas de adsorção até à pressão de saturação a esta temperatura. Por outro lado, este adsorptivo já foi bem estudado, já se encontrando disponível uma série de dados padrão para a respectiva adsorção em materiais de carbono [97]. Neste caso particular, a definição de outra série de dados referência é meramente a título comparativo e como meio de validação dos dados referência disponibilizados para os outros adsorptivos.

A molécula de dióxido de carbono ocupa uma área de 0.17 nm^2 e tem um diâmetro cinético de 0.33 nm que é inferior ao N_2 (0.36 nm). Este é muito utilizado para determinar o volume dos ultramicroporos, que não são acessíveis ao N_2 , e também porque a adsorção de CO_2 não é influenciada pela presença de grupos oxigenados na superfície dos sólidos [38, 43].

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS VÁRIOS ADSORVENTES

3.3.1 Adsorção de azoto

3.3.1.1 Adsorção de azoto nos negros de fumo

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo de viabilidade da definição de isotérmicas padrão para a adsorção de quatro adsorvivos, que são, o benzeno, o metanol, o diclorometano e o neopentano, em materiais de carbono. Os negros de fumo utilizados no decorrer deste trabalho, já haviam sido estruturalmente bem caracterizados, pelo nosso grupo de investigação, através da realização de isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K [139] e as isotérmicas incluídas na figura 3.1 concordam com os resultados publicados. Quando representadas numa forma normalizada, as mesmas são razoavelmente sobreponíveis numa gama de pressão relativa completa, como é perceptível na figura 3.2.

Nos quatro negros de fumo, a ausência de micro e mesoporosidade foi confirmada através da representação α_s da adsorção de N_2 a 77 K , utilizando os dados padrão disponibilizados pelo grupo de investigação de Sing [100], com base na adsorção de N_2 a 77 K em Eiftext 120. As representações α_s estão incluídas na figura 3.3, nas quais, a zona da multicamada não apresenta qualquer desvio da linearidade até 0.95 p/p° . Por outro lado, a extrapolação da zona de linearidade passa pela origem o que também é característico de sólidos completamente não porosos.

Por último, a representação FHH na figura 3.4, permitiu a aplicação da equação FHH na zona da multicamada e a obtenção de valores de r constantes ($r = 2.7$) para a adsorção de N_2 a 77 K nos diferentes negros de fumo.

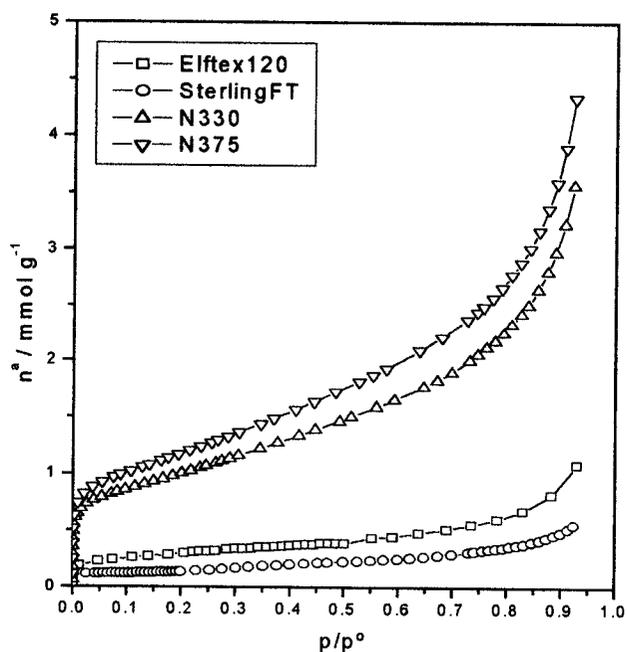


Figura 3.1 Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K obtidas nos negros de fumo.

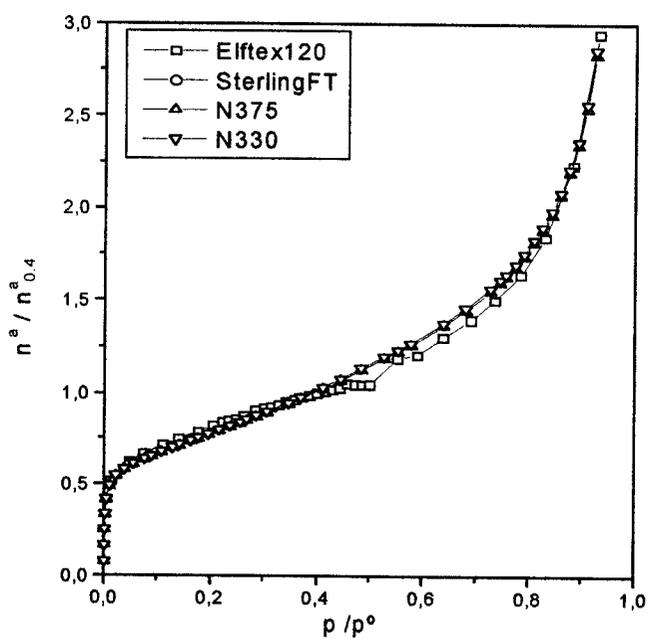


Figura 3.2 Isotérmicas normalizadas da adsorção de N₂ a 77 K obtidas nos negros de fumo.

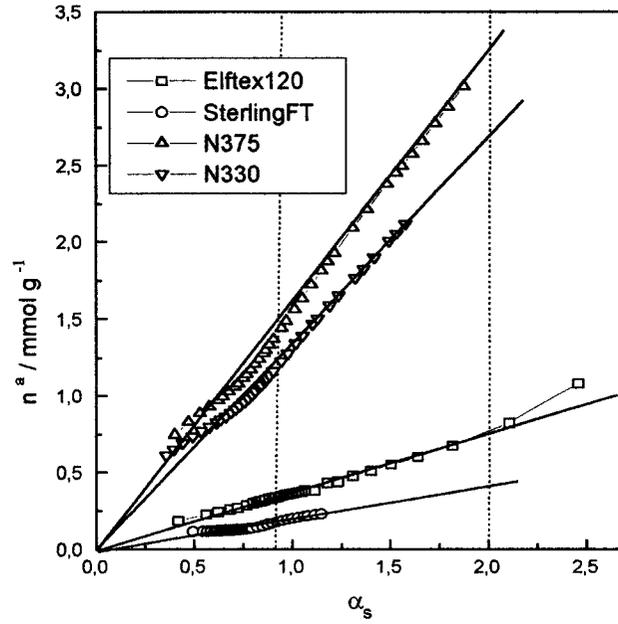


Figura 3.3 Representações α_s da adsorção de N_2 a 77 K nos negros de fumo.

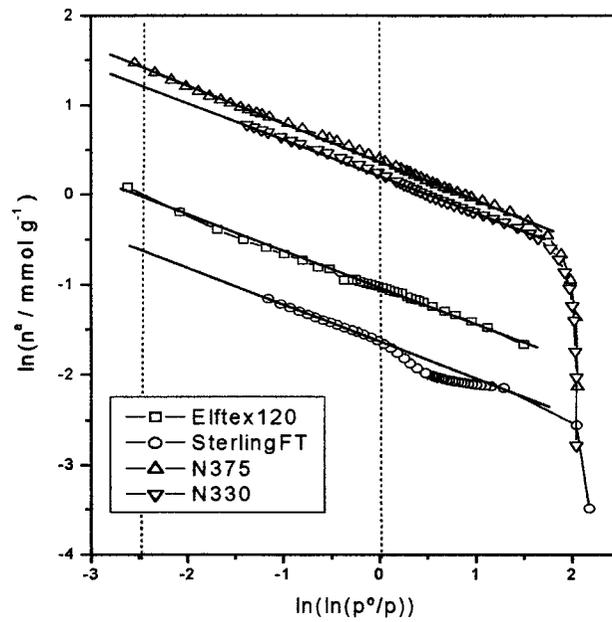


Figura 3.4 Representações FHH da adsorção de N_2 a 77 K obtidas nos negros de fumo.

3.3.2 Adsorção de benzeno

3.3.2.1 Adsorção de benzeno nos negros de fumo

A adsorção de C_6H_6 a 298 K foi realizada em 4 amostras de negros de fumo, SterlingFT, Elftex120, N375 e N330. A quantidade de benzeno adsorvida nos diferentes negros de fumo foi dividida pela respectiva quantidade adsorvida à pressão relativa de 0.4 ($n_{0,4}$), e as quantidades adsorvidas e sob uma forma reduzida em função de p/p° são apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6 respectivamente.

As isotérmicas de adsorção de benzeno, nos quatro negros de fumo, correspondem ao tipo II, segundo a classificação da IUPAC. Quando representadas sob uma forma normalizada, estas são todas muito semelhantes, na região da monocamada, mas não são completamente idênticas e desviam ligeiramente na zona da multicamada.

Na adsorção de azoto em diferentes negros de fumo, as isotérmicas sob uma forma reduzida eram coincidentes em toda a gama de pressão relativa, figura 3.2. Com base nas figuras 3.2 e 3.6 verifica-se que a forma das isotérmicas de adsorção de benzeno nos negros de fumo é mais sensível às interações que se estabelecem entre a superfície dos mesmos e o adsorvato, do que no caso da adsorção de N_2 a 77 K. Esta constatação impede desde o início a definição de uma isotérmica padrão por combinação das isotérmicas de adsorção de benzeno dos quatro negros de fumo e induz na definição de duas isotérmicas designadas de referência com base na adsorção de benzeno no Elftex120 e no SterlingFT. Estas isotérmicas são designadas de “referência”, visto que o método de identificação de cada uma delas é ligeiramente diferente do método aplicado para a definição de uma isotérmica padrão, aquando da adsorção de azoto e de neopentano em materiais de carbono [97, 111].

As isotérmicas de adsorção de benzeno foram analisadas com base no método BET e a representação gráfica de $p/[n^a(p^\circ-p)]$ em função de p/p° para as quatro isotérmicas, figura 3.7, apresenta em alguns casos uma gama de linearidade extensa. No entanto, para que houvesse consistência na aplicação da equação BET, a capacidade da monocamada e o valor de C foram determinados, utilizando a gama de pressão relativa entre 0.05 a 0.25 e estes dados estão incluídos na tabela 3.2.

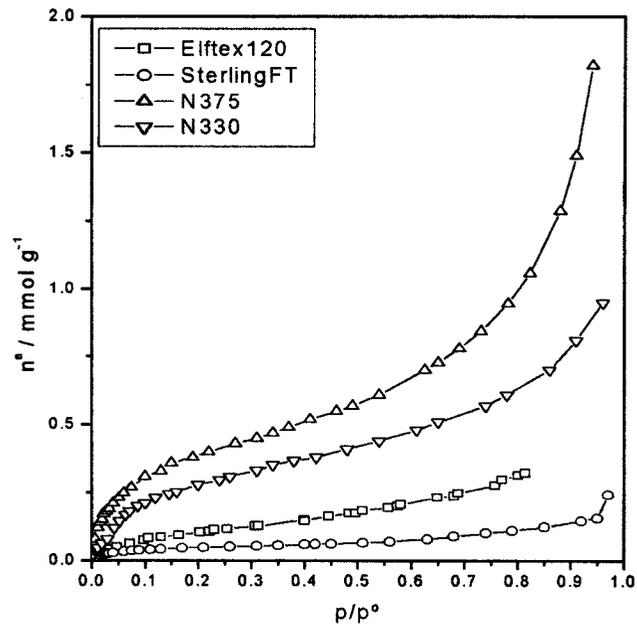


Figura 3.5 Isotérmicas de adsorção de C₆H₆ a 298 K obtidas nos negros de fumo.

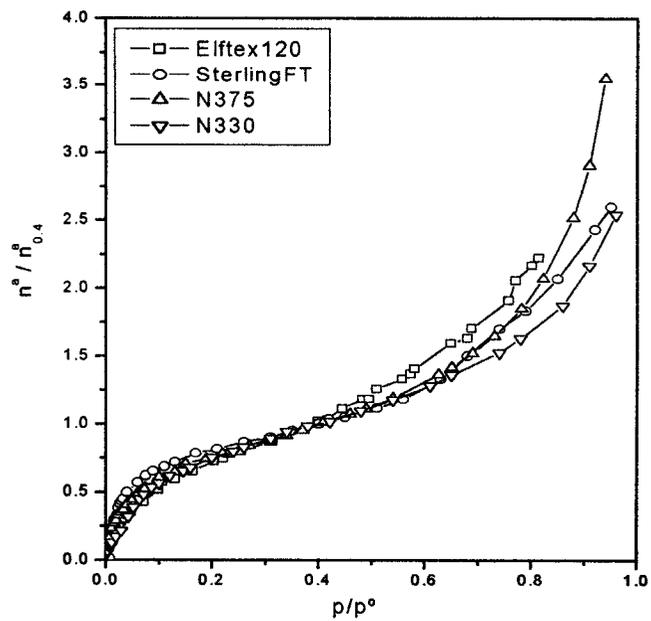


Figura 3.6 Isotérmicas normalizadas da adsorção de C₆H₆ a 298 K obtidas nos negros de fumo.

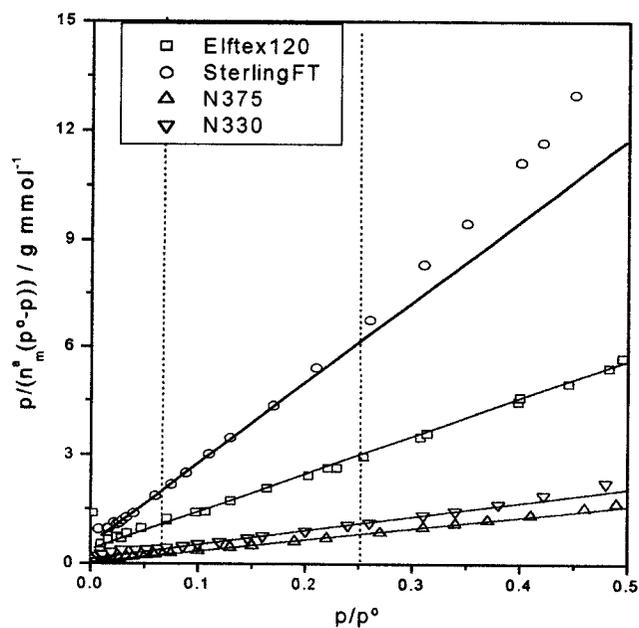


Figura 3.7 Representações BET da adsorção de C_6H_6 a 298 K nos negros de fumo.

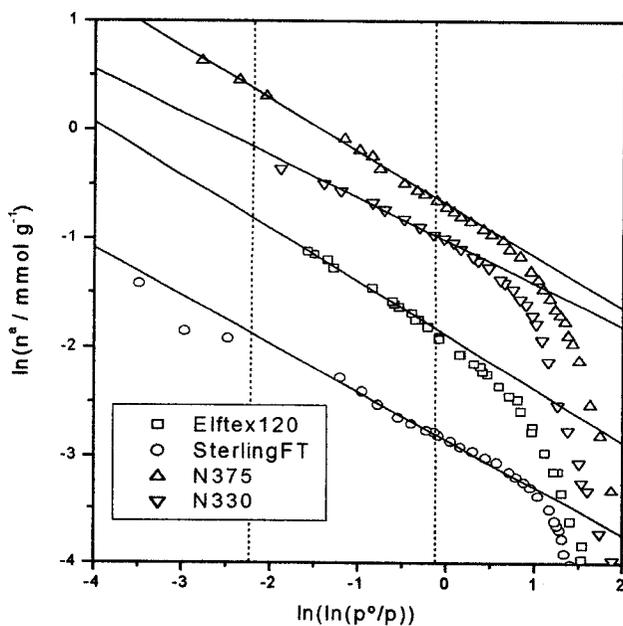


Figura 3.8 Representações FHH da adsorção de C_6H_6 a 298 K nos negros de fumo.

Se a área superficial de cada negro de fumo for considerada igual à área BET determinada pela adsorção de N_2 a 77 K, então é possível com recurso à equação 1.11 calcular a área ocupada por cada molécula de benzeno na superfície do sólido (σ_b) com base nos valores que se apresentam na tabela 3.2. É possível verificar que à medida que o valor de C aumenta, o que corresponde a um aumento das interações adsorvente-adsorvato, a área ocupada pela molécula de benzeno na superfície do sólido diminui.

As representações FHH, apresentadas na figura 3.8, exibem uma gama de linearidade relativamente extensa, sendo o limite de linearidade inferior de 0.4 e o limite superior de aproximadamente $0.9 p/p^0$. Novamente, para facilitar a comparação dos resultados, utilizou-se a mesma gama de pressão relativa, ou seja entre 0.4 e $0.87 p/p^0$, e a partir do inverso do declive da zona linear obteve-se o valor de r. Os valores de r determinados nos quatro negros de fumo não são constantes, ao contrário do que se verificou no caso da adsorção de azoto. Mais precisamente, na adsorção de N_2 a 77 K nos negros de fumo, o valor de r era constante ($r = 2.7$), enquanto que na adsorção de C_6H_6 a 298 K o valor de r varia entre 1.92 e 2.26.

O valor de r dá uma indicação sobre a influência da superfície do adsorvente na adsorção à medida que a espessura da camada vai aumentando e que a multicamada é constituída. Como é possível verificar, quando as interações entre sólido e adsorvato são mais fortes, maior é o efeito desta interação ao nível da adsorção na multicamada e mais elevado é o valor de r.

Tabela 3.2 Resultados da análise, pelas equações BET e FHH, das isotérmicas de adsorção de benzeno nos negros de fumo.

Amostra	$A_s(N_2)$ / $m^2 g^{-1}$	n_m^a BET / $mmol g^{-1}$	σ_b / nm^2	C	r
Elftex 120	37.5	0.1009	0.617	19	1.92
N330	84.8	0.2605	0.541	36	2.12
N375	107.2	0.3488	0.510	33	2.08
SterlingFT	12.4	0.0418	0.493	56	2.26

A comparação entre a evolução dos valores de C e de r permite certificar que estes dois parâmetros evoluem no mesmo sentido, pois os dois parâmetros são indicadores das forças de interação adsorvato-adsorvente.

As isotérmicas de adsorção de benzeno nos negros de fumo foram também analisadas com recurso à equação DRK. As representações DRK estão incluídas na figura 3.9 e apresentam uma gama de linearidade extensa, mas os valores da capacidade da monocamada e da energia característica de adsorção foram calculados utilizando uma gama de pressão relativa entre 0.02 a 0.15. Estes resultados estão incluídos na tabela 3.3.

A energia característica de adsorção de benzeno determinada nos quatro negros de fumo evolui de acordo com os valores de r e C. Finalmente, a capacidade da monocamada determinada pelo método DRK é da ordem de 22 a 38% superior aos valores obtidos pela aplicação do método BET (tabela 3.3). Também o grupo de investigação de Stoeckli, aquando da realização da adsorção de benzeno, numa gama de temperatura entre 285 e 323 K, em negros de fumo não porosos, refere resultados que exibem este tipo de desvios [105]. Ainda recentemente, este grupo refere a obtenção de resultados idênticos aquando da realização da adsorção de CO₂ em materiais de carbono [177]. As explicações para esta diferença ainda não são muito claras, mas podem estar relacionadas com diferenças na aplicação da equação DRK e no método BET.

Tabela 3.3 Resultados da aplicação da equação DRK às isotérmicas de adsorção de benzeno nos negros de fumo.

Amostra	n_m^a DRK / mmol g ⁻¹	n_m^a DRK / n_m^a BET	E_0 / kJ mol ⁻¹
Elftex 120	0.1234	1.22	8.26
N330	0.3248	1.25	9.77
N375	0.4408	1.26	9.40
Sterling FT	0.0577	1.38	9.60

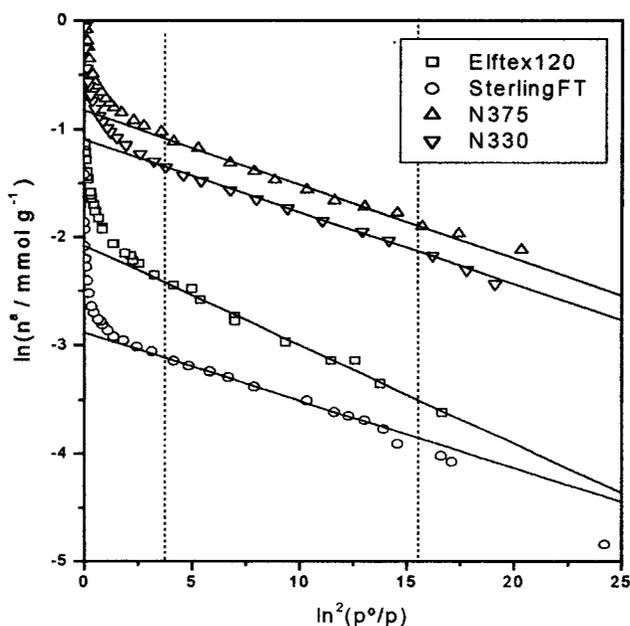


Figura 3.9 Representações DRK da adsorção de C_6H_6 a 298 K nos negros de fumo.

Como já foi referido na introdução, uma isotérmica padrão deve ser construída de preferência a partir da combinação de isotérmicas de adsorção em diferentes adsorventes, com estrutura química semelhante. Na prática, não foi obtida uma curva única por combinação das diferentes isotérmicas e, portanto foi decidido definir dois conjuntos de dados referência. Uma série com base na adsorção de benzeno em Eلفتex 120, que já está muito bem caracterizado estruturalmente e outra a partir da adsorção em SterlingFT. Este último apresenta uma área superficial muito pequena, uma grande homogeneidade superficial e uma baixa percentagem de oxigénio já referenciada, sendo estes os parâmetros que constituíram os factores de diferenciação na escolha do mesmo.

Para a definição das duas séries de dados de referência o procedimento foi essencialmente o mesmo. Após obtenção das isotérmicas de adsorção de benzeno a 298 K, nos vários negros de fumo, as isotérmicas foram analisadas recorrendo ao método BET e às equações FHH e DRK.

Os dados para uma gama de pressão relativa muito baixa foram obtidos com base na extrapolação da isotérmica de adsorção de C_6H_6 a 298 K, com recurso à equação DRK ($0.002 < p/p^\circ < 0.1$). Com base nesta equação e através de um processo de interpolação dos dados experimentais, foi possível a obtenção de valores de adsorção para valores de pressão relativa intermédios. A equação BET foi aplicada numa gama de valores de pressão relativa intermédios ($0.15 < p/p^\circ < 0.25$), permitindo a disponibilização de valores de adsorção intermédios. Procedemos ainda à interpolação dos dados experimentais, na gama de 0.25 a $0.4p/p^\circ$, para proporcionar a obtenção de valores de adsorção intermédios na zona de transição entre a mono e a multicamada.

As quantidades adsorvidas para valores de pressão relativa elevados ($0.4 < p/p^\circ < 0.98$) foram obtidas por interpolação e extrapolação dos dados experimentais com base na equação FHH. Uma análise dos valores de r permite também aferir se os adsorventes são realmente não porosos. No caso de benzeno, como já foi referido, os valores de r não são constantes, e este parâmetro vem evidenciar a dificuldade de obtenção de uma isotérmica padrão por combinação da adsorção de C_6H_6 nos diferentes negros de fumo.

Todos os processos de extrapolação e interpolação de dados foram efectuados até gamas de pressão relativa fora dos limites de aplicação dos respectivos métodos ou equações e a combinação dos valores obtidos permitiu, com base na intersecção dos mesmos, definir uma curva única de referência. Os factores de calibração foram então determinados e são referidos seguidamente. Neste caso {E} refere-se à utilização de Elftex120 como referência e {S} refere-se à utilização de SterlingFT.

$$F_s(E) = A_s(N_2)\{E\} / n_{0.4}\{E\} = 244,75 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad \mathbf{3.1}$$

$$F_s(S) = A_s(N_2)\{S\} / n_{0.4}\{S\} = 207,88 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad \mathbf{3.2}$$

Com base nestes dados de referência [96, 135], foram construídas as representações em coordenadas α_s , que estão ilustradas nas figuras 3.10 e 3.11. Salienta-se que as representações gráficas apresentam uma gama de linearidade que vai até pressões relativas da ordem de 0.9. Quando extrapoladas foram forçadas a passar pela origem, visto que estes negros de fumo já estão bem caracterizados através da adsorção de N_2 a 77 K e não exibem qualquer tipo de porosidade.

A escala das coordenadas α_s é diferente em função da referência utilizada devido à diferença da forma exibida pelas duas isotérmicas. Quando o Eftex120 é utilizado como referência (figura 3.10), na zona das baixas pressões verifica-se a presença de pequenos desvios positivos para os outros negros de fumo, SterlingFT, N375 e N330. Estes desvios indicam uma interacção mais forte das moléculas de benzeno com a superfície destas amostras do que com a superfície do adsorvente utilizado como referência. Os mesmos são positivos quando o valor de C é superior ao determinado na referência (Eftex120), o que corrobora os resultados apresentados na tabela 3.2.

Quando o SterlingFT é utilizado como referência verifica-se a presença de pequenos desvios negativos na zona das baixas pressões relativas para os outros adsorventes. Estes adsorventes, por sua vez, apresentam valores de C inferiores ao determinado no SterlingFT, indicando a presença de interacções mais fortes entre o benzeno e o SterlingFT. Verifica-se que o limite de linearidade inferior nas representações α_s é de cerca de 0.4 e 0.5 p/p^0 , respectivamente quando o SterlingFT e o Eftex120 são utilizados. Como a extrapolação da zona linear passa pela origem, a área superficial dos negros de fumo pode ser determinada, dados esses que estão incluídos na tabela 3.4, com recurso a uma simples equação, onde F_s é o factor de calibração:

$$A_s (E) = (\text{declive}) * F_s (E) \quad \mathbf{3.3}$$

$$A_s (S) = (\text{declive}) * F_s (S) \quad \mathbf{3.4}$$

Quando a referência é o Eftex120, o valor da área superficial para o respectivo negro de fumo é idêntico ao determinado a partir da adsorção de N_2 a 77 K, mas para os outros três adsorventes o valor obtido é cerca de 10% superior. Por outro lado, quando a referência é o SterlingFT, o valor da área superficial determinado para o N375, N330 e SterlingFT é semelhante ao determinado a partir da adsorção de N_2 a 77 K, mas para o Eftex120, o valor obtido é cerca de 9% inferior.

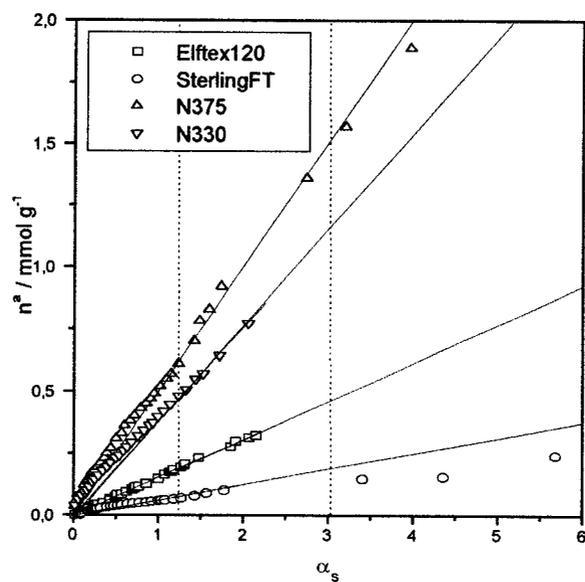


Figura 3.10 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K nos negros de fumo.
Referência: Eftex 120.

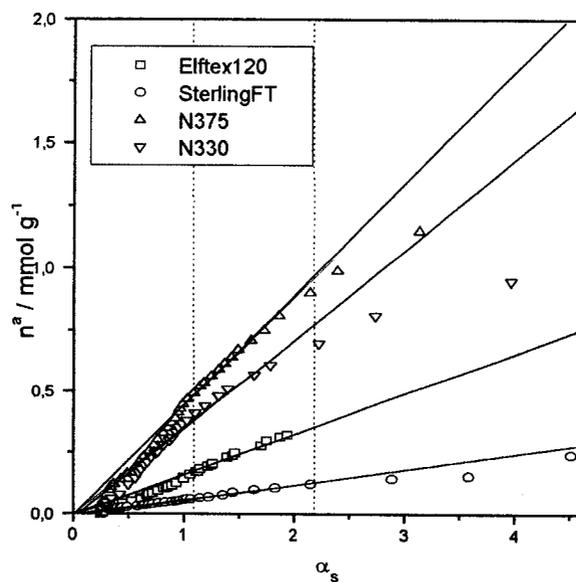


Figura 3.11 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K nos negros de fumo.
Referência: SterlingFT.

Para inquirir da validade das referências disponibilizadas, estas foram utilizadas na análise de isotérmicas de adsorção de C_6H_6 realizadas, em 1960, pelo grupo de investigação de Kiselev em três negros de fumo e esses dados estão incluídos nas figuras 3.12 e 3.13 e na tabela 3.4. Quando estas isotérmicas de adsorção de benzeno foram analisadas com base nas referências disponibilizadas, obtiveram-se valores para as áreas superficiais com a referência Elftex120 que são cerca de 10% superiores aos valores determinados através da adsorção de azoto. Quando a referência utilizada é o SterlingFT, as áreas determinadas são no máximo 7% superiores aos valores determinados pelos próprios autores com base na adsorção de N_2 a 77 K [104]. Refira-se que os dados experimentais estavam representados sob uma forma normalizada em relação à área superficial do respectivo adsorvente, o que pode ainda justificar alguma diferença devido aos arredondamentos dos dados.

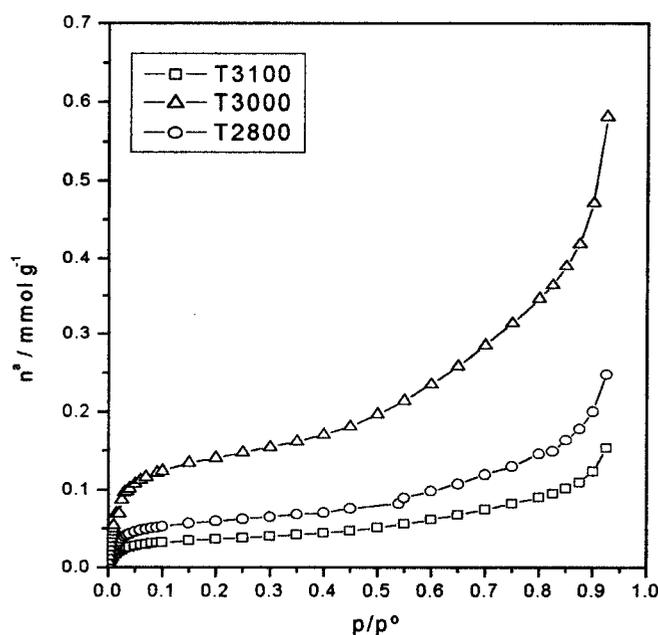


Figura 3.12 Isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K, obtidas em negros de fumo grafitizados, pelo grupo de Kiselev em 1960 [104].

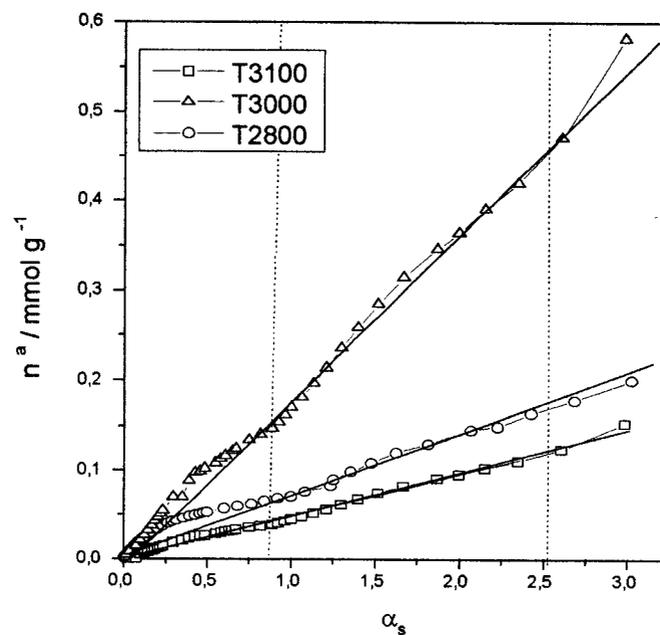


Figura 3.13 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K obtidas em negros de fumo grafitizados. Referência: SterlingFT.

Tabela 3.4 Resultados da aplicação das duas séries de dados de referência na análise de isotérmicas de adsorção de benzeno. (*) - trabalho realizado pelo grupo de Kiselev em 1960 [104].

Amostra	$A_s(N_2)$ / $m^2 g^{-1}$	$A_s(Elftex120)$ / $m^2 g^{-1}$	$A_s(SterlingFT)$ / $m^2 g^{-1}$
Elftex 120	37.5	37.5	34.1
N375	107.2	119.2	109.6
N330	84.8	91.4	84.8
SterlingFT 2700	12.4	13.4	12.4
SterlingMT (T3100)*	7.7*	8.5	8.1
SterlingFT (T2800)*	12.2*	13.4	12.7
(T3000)*	29.1*	32.2	31.3

A comparação das áreas superficiais obtidas com base nas duas referências levamos a sugerir que para a adsorção de benzeno em negros de fumo grafitizados é recomendável a utilização dum padrão mais homogéneo como o SterlingFT. Mas um desvio de 10% nos valores das áreas face aos valores determinados por adsorção de N₂ a 77K é uma confirmação da utilidade e da valia acrescida que podem trazer estes dados referência.

Alguns autores referem que a utilização do método α_s para a análise de isotérmicas de adsorção de argon e n-butano são um excelente meio de determinar o volume microporoso total dos carvões activados [132]. Nesta ordem de ideias, a validação dos dados referência disponibilizados é efectuada através da sua aplicação na análise de isotérmicas de adsorção dos adsortivos utilizados em materiais de carbono superactivados, em materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular e em carvões activados obtidos a partir de fibras de poli(tereftalato de etileno).

3.3.2.2 Adsorção de benzeno nas séries Maxsorb e Takeda

Os carvões superactivados designados por Maxsorb (M), são obtidos por um processo contínuo para fins comerciais, a partir de uma mistura de alcatrão com um excesso de KOH [159]. Os carvões activados da série Takeda (T), são adsorventes preparados a partir de um precursor comum, ou seja a casca de coco, e que se diferenciam apenas pelo volume microporoso e pelo tamanho dos poros. Estes exibem propriedades de peneiro molecular, face a alguns adsortivos, que lhes são impostas por uma cobertura polimérica.

A adsorção de C_6H_6 a 298 K foi realizada nas amostras das séries Maxsorb e Takeda, e as isotérmicas estão representadas nas figuras 3.14 e 3.16, respectivamente. No caso dos carvões superactivados (M), as isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K são completamente reversíveis e do tipo I, segundo a classificação da IUPAC. Na série Takeda as isotérmicas também pertencem ao tipo I, mas em algumas amostras é bem notória a presença do ciclo de histerese até baixas pressões relativas.

Estas isotérmicas foram analisadas com recurso à equação DR e as representações estão ilustradas nas figuras 3.15 e 3.17. A representação gráfica de $\ln(n^a)$ em função de $\ln^2(p^0/p)$ permite obter o volume microporoso acessível às moléculas de benzeno, a energia de adsorção e a largura dos poros, dados esses que estão incluídos na tabela 3.5. Na mesma tabela apresenta-se também os valores de A (BET).

Tabela 3.5 Resultados obtidos a partir da aplicação do método BET e da equação DR à adsorção de C_6H_6 a 298 K nos AC, $\sigma_b = 0.43 \text{ nm}^2$ [99].

Amostra	A_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{DR} / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	E_0 / kJ mol^{-1}	dp / nm
M30	2740	1.09	13.6	4.90
M25	2324	0.90	16.2	2.23
TX2	515.6	0.18	27.3	0.68
T5A	228.8	0.12	27.3	0.68
T4A	370.9	0.13	28.8	0.62
T3A	---	---	---	---

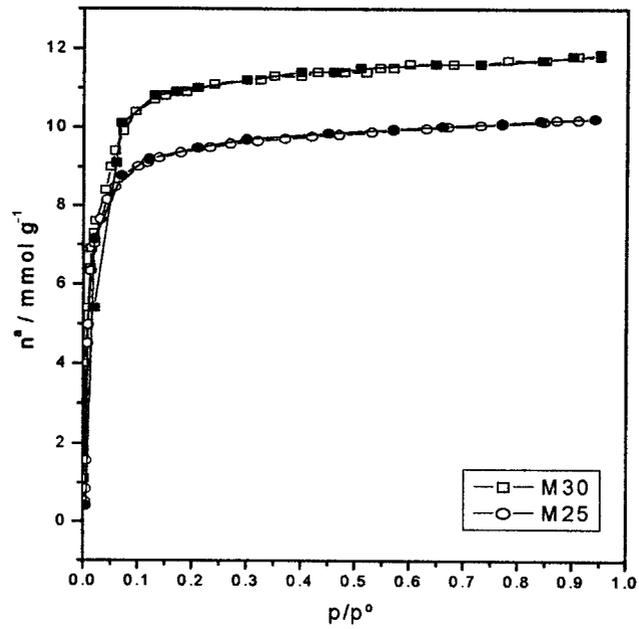


Figura 3.14 Isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Maxsorb.

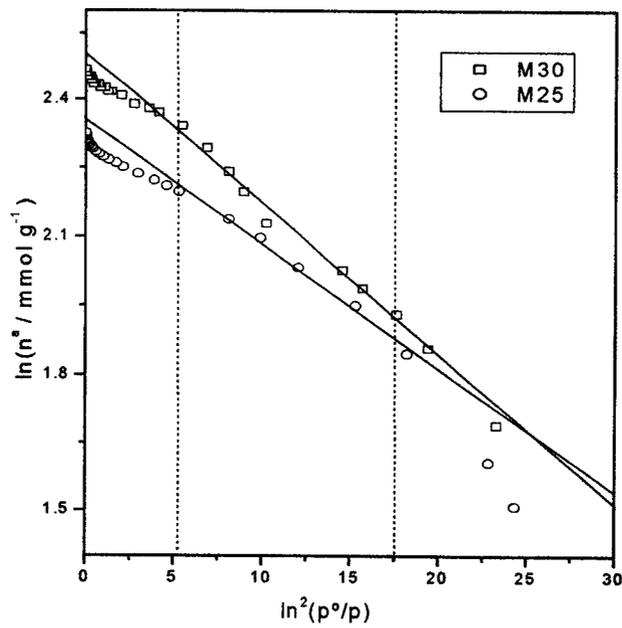


Figura 3.15 Representações DR da adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Maxsorb.

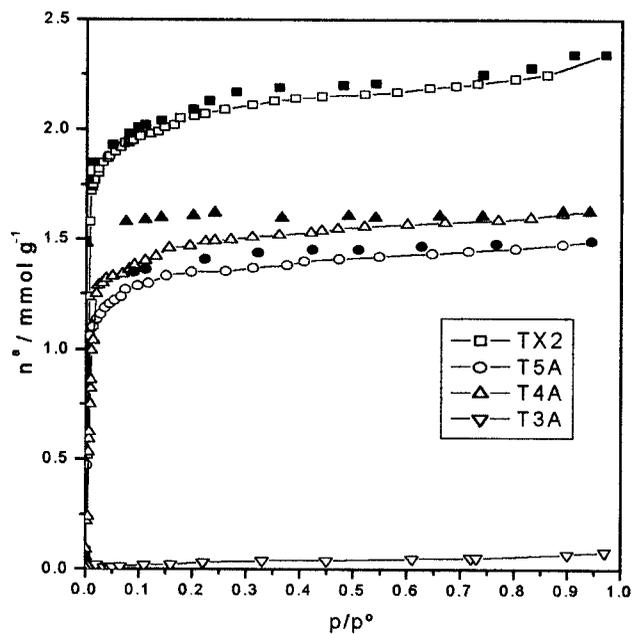


Figura 3.16 Isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Takeda.

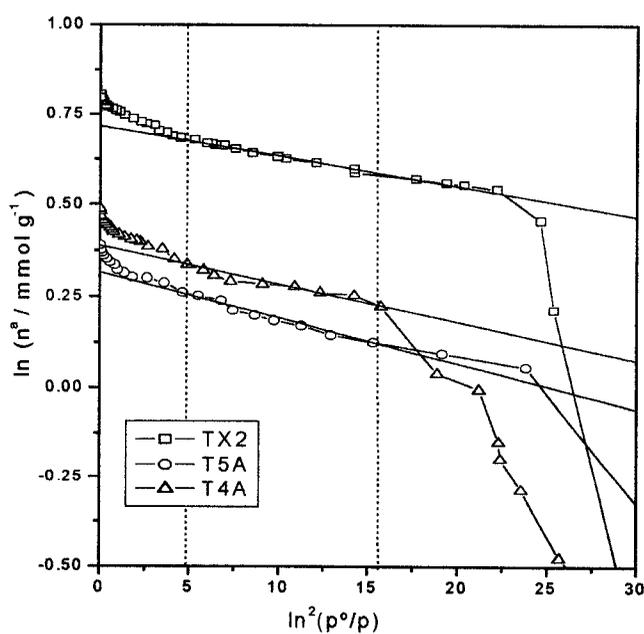


Figura 3.17 Representações DR da adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Takeda.

Os dados de referência disponibilizados para a adsorção de benzeno em materiais de carbono foram testados com sucesso na análise das isotérmicas de adsorção em materiais microporosos e foi possível determinar o volume microporoso total e a área externa, dados esses que estão incluídos na tabela 3.6.

As isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K nas amostras M30 e M25 e as respectivas representações α_s , que se encontram nas figuras 3.18 e 3.19, apresentam um patamar quase paralelo ao eixo da pressão relativa. O patamar é característico de sólidos que apresentam uma ausência de mesoporosidade e uma pequena área externa. Nas amostras M30 e M25 verifica-se que o volume microporoso determinado através da adsorção de C_6H_6 a 298 K é, respectivamente, 8 e 10% inferior ao determinado por adsorção de N_2 a 77 K [139]. Esta diferença tem sido referida por vários autores aquando da realização de trabalhos de adsorção de moléculas orgânicas e de azoto em carvões activados [20, 21, 98, 162]. Também Dubinin [162], refere que o volume microporoso calculado a partir da adsorção de C_6H_6 pode ser 10% inferior ao volume real do adsorvente devido ao erro do factor de compressibilidade. Carrott [98] sugere que esta diferença é atribuída à adsorção localizada de N_2 na monocamada e que conduz à obtenção de um volume microporoso superior.

A utilização das duas séries de dados de referência na análise das isotérmicas de adsorção de benzeno na série Maxsorb permite a obtenção de volumes microporosos que diferem de 1%, o que é considerado um excelente resultado. As áreas externas exibem desvios na ordem de 8%, o que na prática equivale a uma diferença de $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Com base na adsorção de benzeno na série Takeda, cujas representações α_s estão incluídas nas figuras 3.20 e 3.21, a primeira constatação é que a amostra T3A não adsorve praticamente nenhum C_6H_6 , mas também já tinha sido confirmada a ausência de adsorção de N_2 a 77 K [135, 139]. A T3A é comercializada industrialmente como um peneiro molecular para a separação de N_2/O_2 , o que corrobora os resultados obtidos.

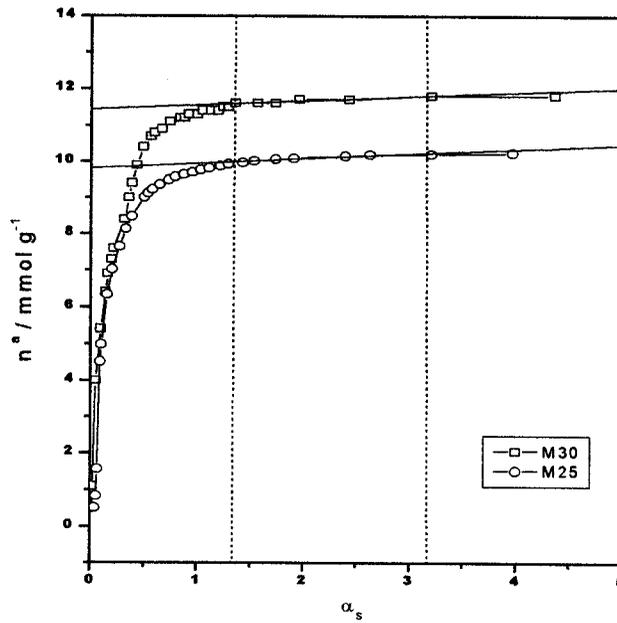


Figura 3.18 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Maxsorb.
Referência: Eftex120.

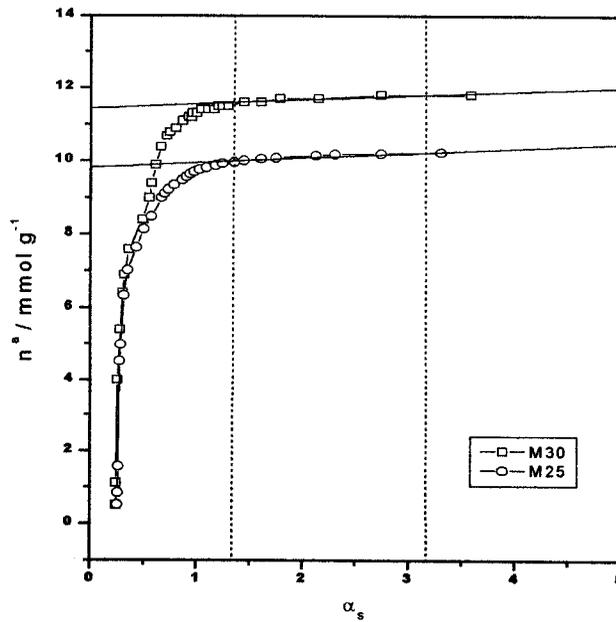


Figura 3.19 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Maxsorb.
Referência: SterlingFT.

As isotérmicas de adsorção nas amostras T4A e T5A exibem um ciclo de histerese na gama de baixas pressões relativas, sendo este característico dos adsorventes que apresentam dimensões de poros da mesma ordem de grandeza das dimensões moleculares do adsorvivo. Na amostra TX2 a adsorção a pressões relativas muito baixas também indica a presença de porosidade estreita, embora nesta amostra seja menos perceptível a presença do ciclo de histerese.

A aplicação do método de α_s para a análise das isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Takeda, figuras 3.20 e 3.21, permitiu verificar que as representações gráficas apresentam uma zona de linearidade paralela ao eixo da pressão relativa. A extrapolação da zona linear permitiu determinar o volume microporoso total acessível às moléculas de C_6H_6 e a área externa, dados que estão incluídos na tabela 3.6. O início da zona de linearidade, para os adsorventes que apresentam poros mais estreitos está deslocado para a zona de p/p^0 superior à observada no caso da adsorção de N_2 a 77 K.

Na série Takeda, os valores de volume microporoso total determinado a partir da adsorção de C_6H_6 a 298 K e de N_2 a 77 K, com base no método de α_s , apresentam algumas diferenças que variam de 10 a 22%. Nas amostras TX2 e T4A há uma diferença de 10%, ou seja semelhante à obtida com os Maxsorb, indicando que o volume microporoso acessível às moléculas de N_2 e de C_6H_6 é muito idêntico. Assim, poderíamos pressupor que estas amostras possuem poros com dimensões superiores à dimensão mínima da molécula de C_6H_6 (0.37 nm). Uma análise mais pormenorizada das isotérmicas permite confirmar a presença de histerese no T4A, o que indica a presença de microporos com dimensões da mesma ordem de grandeza das dimensões moleculares do C_6H_6 e nos quais a adsorção é activada.

No T5A, o volume microporoso determinado é cerca de 22% inferior em relação ao volume acessível às moléculas de N_2 , indicando que o tamanho dos microporos nesta amostra deve ser próximo das dimensões moleculares de C_6H_6 e que uma parte dos poros apresenta dimensões inferiores, nos quais a adsorção é activada.

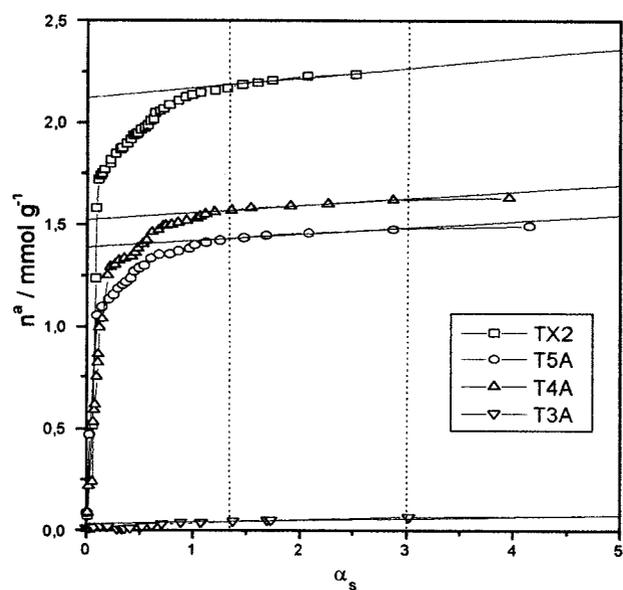


Figura 3.20 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Takeda.
Referência: Elftex120.

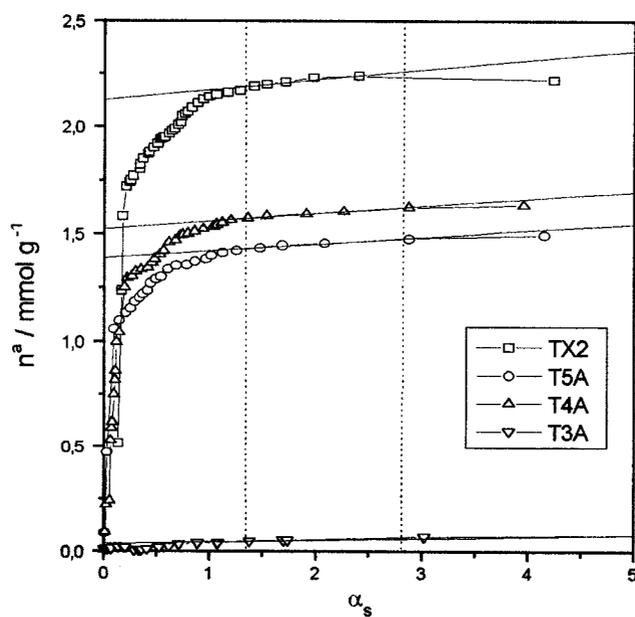


Figura 3.21 Representações α_s da adsorção de C_6H_6 a 298 K na série Takeda.
Referência: SterlingFT.

Tabela 3.6 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K em carvões activados com base no método α_s . Referência: E-Elftex120; S-SterlingFT. Inclusão dos volumes microporosos e áreas externas determinados com recurso à adsorção de N_2 a 77 K [139].

Amostra	$A_s(N_2)$ / $m^2 g^{-1}$	$V_s(N_2)$ / $cm^3 g^{-1}$	$A_s(E)$ / $m^2 g^{-1}$	$V_s(E)$ / $cm^3 g^{-1}$	$A_s(S)$ / $m^2 g^{-1}$	$V_s(S)$ / $cm^3 g^{-1}$
M30	40	1.09	29	1.01	32	1.00
M25	36	0.96	32	0.87	35	0.86
TX2	15	0.21	12	0.19	13	0.19
T5A	1	0.16	7	0.12	8	0.12
T4A	7	0.15	8	0.14	8	0.15
T3A	--	--	3	0.003	3	0.003

Nos adsorventes que exibem propriedades de peneiro molecular face a um adsorativo, parte da adsorção ocorre devido a um processo de adsorção activada. Além disso, as mesmas amostras podem ter microporos, cujas entradas não são acessíveis às moléculas de C_6H_6 a 298 K mas são acessíveis às moléculas de N_2 a 77 K.

Alguns autores referem que o volume microporoso total determinado com base no método α_s é pouco influenciado pelo sólido de referência utilizado, mas que a área superficial é muito influenciada pelo adsorvente padrão [126]. No caso particular da aplicação das duas séries de dados de referência, na análise de isotérmicas de adsorção de C_6H_6 a 298 K nos carvões superactivados e nos carvões activados com propriedades de peneiro molecular, as áreas externas determinadas e o volume microporoso total são pouco influenciados pela referência escolhida como pode ser verificado através dos valores apresentados na tabela 3.6.

Para a adsorção de C_6H_6 a 298 K em carvões activados, as duas séries de dados referência identificadas podem ser utilizadas com sucesso, não havendo resultados que levem a sugerir a utilização de uma em detrimento da outra. Neste caso particular, o SterlingFT é um negro de fumo grafitizado e por essa razão pode ser mais indicado para a análise das isotérmicas de adsorção em sólidos mais homogéneos.

3.3.3 Adsorção de metanol

3.3.3.1 Adsorção de metanol nos negros de fumo

A adsorção de CH₃OH a 298 K foi realizada em quatro negros de fumo, (Elftex120, SterlingFT, N330 e N375) e as isotérmicas de adsorção estão representadas na figura 3.22. No SterlingFT não se registou adsorção de metanol, o que parece estar relacionado com a baixa área superficial e com a grande homogeneidade superficial traduzida na reduzida percentagem de oxigénio. As isotérmicas de metanol normalizadas para os restantes negros de fumo estão representadas na figura 3.23. Estas apresentam um degrau pouco acentuado, o que dificulta a sua inserção nos tipos de isotérmicas incluídos na classificação da IUPAC [2].

Se relacionarmos os resultados obtidos por análise elementar, com a área superficial de cada negro de fumo, e se admitirmos que todos os átomos de oxigénio se encontram na superfície do sólido, verificamos que a área disponível para cada átomo de oxigénio (em nm²) pode ser determinada através da equação 3.5:

$$a_m(O) = \frac{10^{20} M A_s(N_2)}{N \%O} \quad 3.5$$

onde M é a massa molar do oxigénio, A_s(N₂) é a área superficial determinada a partir da adsorção de N₂ (m² g⁻¹), N é a constante de Avogadro e %O é a percentagem de oxigénio determinada directamente por análise elementar. Os valores de área disponíveis para cada átomo de oxigénio estão incluídos na tabela 3.7, onde é possível verificar que no caso do SterlingFT o valor é muito superior face aos restantes negros de fumo.

Os resultados são ainda mais elucidativos se compararmos estes valores com o valor médio para a área da molécula de metanol calculado a partir da densidade na fase líquida (0.18 nm²) [133]. Para N330, N375 e Elftex120 a área média correspondente a cada átomo de oxigénio é muito próxima da área ocupada pela molécula de metanol, mas para o SterlingFT a área disponível para cada átomo de oxigénio é cerca de oito vezes superior à da molécula de metanol. Justifica-se assim a possibilidade de ocorrerem interacções laterais entre as moléculas de metanol nestes três negros de fumo, mas a ausência das mesmas no SterlingFT.

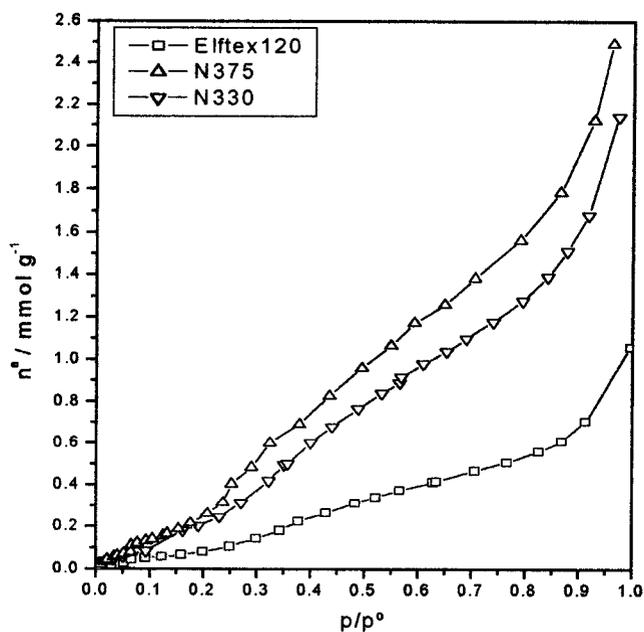


Figura 3.22 Isotérmicas de adsorção de CH₃OH a 298 K nos negros de fumo.

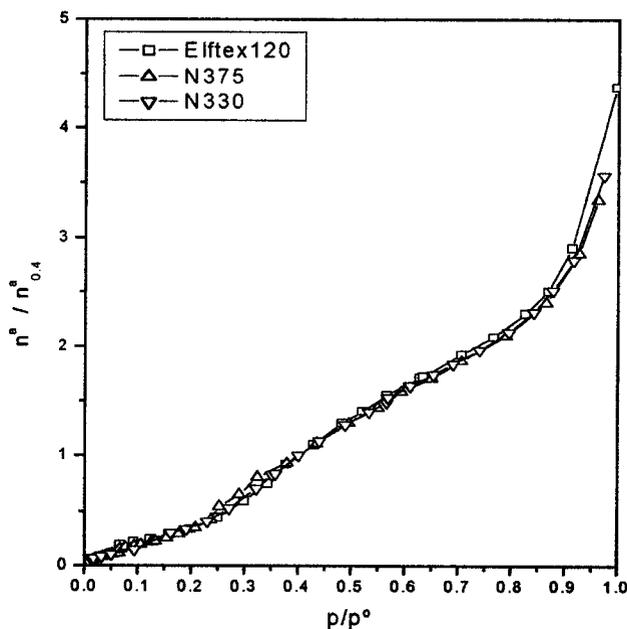


Figura 3.23 Isotérmicas normalizadas da adsorção de CH₃OH a 298 K obtidas nos negros de fumo.

Tabela 3.7 Área superficial disponível por átomo de oxigénio presente nos negros de fumo.

Amostra	$A_s (N_2)$ / m^2g^{-1}	%O g/100 g	$a_m(O)$ / nm^2
Elftex 120	37.5	0.792	0.126
N330	84.8	1.355	0.166
N375	107.2	2.271	0.126
Sterling FT	12.4	0.022	1.509

O procedimento utilizado para a definição de dados referência para a adsorção de metanol foi essencialmente idêntico ao descrito para a definição de dados referência para a adsorção de benzeno. As equações BET, DRK e FHH foram utilizadas, como meio de interpolação e extrapolação dos dados experimentais. As isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K sob a forma reduzida são coincidentes em quase toda a gama de pressão relativa, mas no seguimento do que tinha sido efectuado para a adsorção de benzeno, optou-se pela definição de duas séries de dados referência.

As isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K nos negros de fumo foram analisadas com base no método BET. Como ilustrado na figura 3.24, quando representamos graficamente $p/[n^a(p^0-p)]$ em função de p/p^0 , observa-se que os três negros de fumo apresentam gamas de linearidade restritas e que o Elftex120 exhibe mesmo um máximo para valores de pressão relativa próximos de 0.25.

O método BET é frequentemente aplicado numa gama de pressão relativa que vai de 0.005 até 0.25, consoante o adsorvivo. Neste caso particular, só foi possível aplicar o modelo BET para uma gama de 0.002 a 0.125 p/p^0 e os valores de C e de n_m^a foram determinados nesta gama de pressão e estão incluídos na tabela 3.8. Com base na capacidade da monocamada, e na equação 1.11, foi determinada a área ocupada pela molécula de metanol na superfície dos sólidos (σ_m) e os valores determinados são muito superiores ao valor obtido com base na densidade do líquido que é de $0.18 nm^2$.

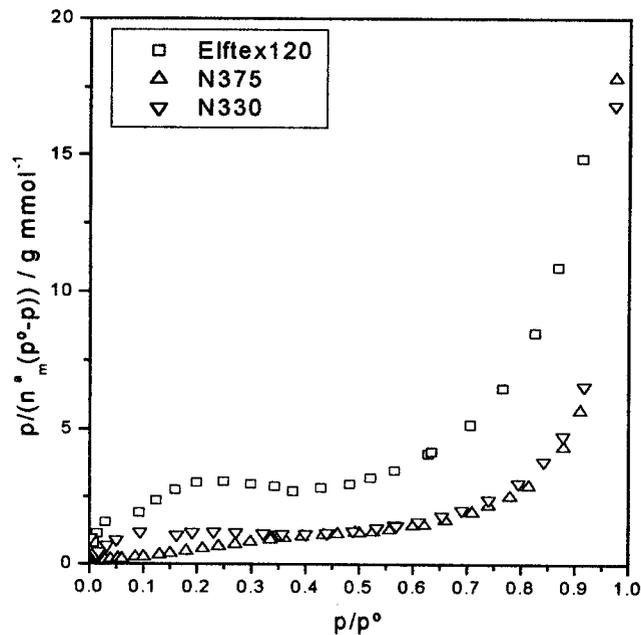


Figura 3.24 Representações BET da adsorção de CH_3OH a 298 K nos negros de fumo.

Verificamos que, a área ocupada pela molécula de metanol varia de forma inversa ao valor de C , o que também já tinha sido verificado para o benzeno. A comparação entre a área ocupada pela molécula de metanol, calculada com base na área BET de azoto, e a área atribuída a cada átomo de oxigénio na superfície dos negros de fumo, permite constatar que só um átomo, em cada quatro, no N330 e um em cada oito, no Elftex120 e no N375 interage com o metanol. Estes resultados levam-nos a sugerir que uma parte dos átomos de oxigénio interage mais fortemente com o metanol e que o primeiro degrau da isotérmica está associado à adsorção nesses sítios activos.

Com base na área da molécula de metanol determinada a partir da densidade na fase líquida e na área BET determinada a partir da adsorção de N_2 a 77 K, foram calculados valores estatísticos para a capacidade da monocamada (n_{ms}^a) e que estão incluídos na tabela 3.8. Quando estes valores são divididos pelas quantidades adsorvidas a $0.4 p/p^\circ$, obtém-se uma razão de 1.4 a 1.5, o que permitiu verificar que a cobertura da monocamada estatística só é atingida para um valor de $0.5 p/p^\circ$. Estes resultados em consonância com a forma sinusoidal da isotérmica revelam que, inicialmente não ocorre o preenchimento compacto da monocamada e que este só tem lugar para valores de $0.5 p/p^\circ$, o que ocorre em simultâneo com a formação da multicamada, o que é uma característica da adsorção de adsortivos polares [112].

As representações FHH da adsorção de benzeno, incluídas na figura 3.8, azoto [111] e neopentano [110] determinadas nestes negros de fumo apresentam uma gama de linearidade, cujo limite inferior é de $0.4 p/p^0$. No metanol verificamos que as representações, incluídas na figura 3.25, exibem uma curvatura até $0.7 p/p^0$ e só para valores de pressão relativa superiores é evidenciada uma zona linear que permitiu determinar os valores de r que se apresentam na tabela 3.8.

Na literatura é referido que o valor teórico de r deve ser aproximadamente 3 [2, 5, 110], mas alguns trabalhos referem valores de r que variam entre 2 e 3. Os valores de r inferiores a 3 são atribuídos à heterogeneidade superficial que pode estar relacionada com a presença de mesoporos e os valores de r superiores a 3 são atribuídos à presença de microporos. Mas, os negros de fumo são completamente não porosos e os valores de r determinados a partir da adsorção de metanol são relativamente superiores a 3.

De momento, as explicações não são completamente conhecidas, e refere-se apenas, que os valores de r parecem um tanto estranhos. Como o valor de r dá uma indicação da repercussão das forças de interacção entre a superfície do sólido e as moléculas do adsorvato na zona da multicamada, pode sugerir-se que as interacções específicas têm os seus efeitos até pressões relativas mais elevadas.

Tabela 3.8 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K nos negros de fumo, pelo método BET e pela equação FHH.

Amostra	n_m^a / mmol g^{-1}	σ_m / nm^2	C	$\sigma_m a_m(\text{O})$	n_{ms}^a / mmol g^{-1}	$n_{ms}^a/n_{0.4}^a$	r
Elftex 120	0.0658	0.946	27	7.5	0.353	1.46	3.39
N330	0.1922	0.733	17	4.4	0.798	1.35	3.41
N375	0.1941	0.917	17	7.3	1.009	1.35	3.44
Sterling FT	0	---	---				

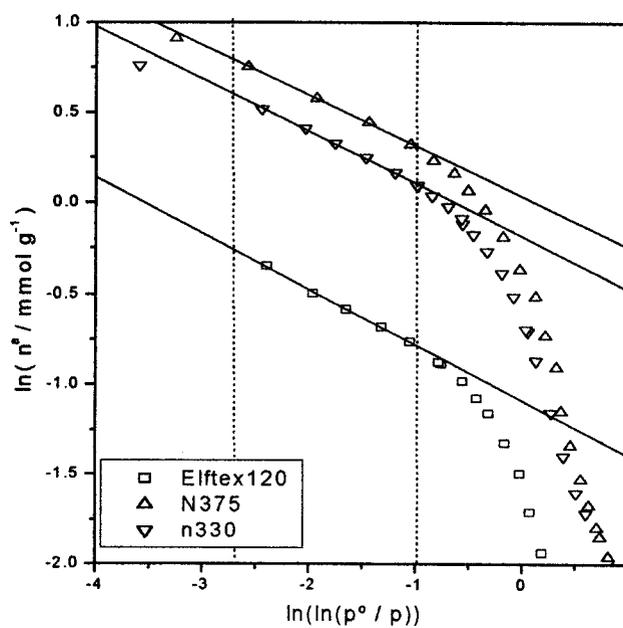


Figura 3.25 Representações FHH da adsorção de CH_3OH a 298 K nos negros de fumo.

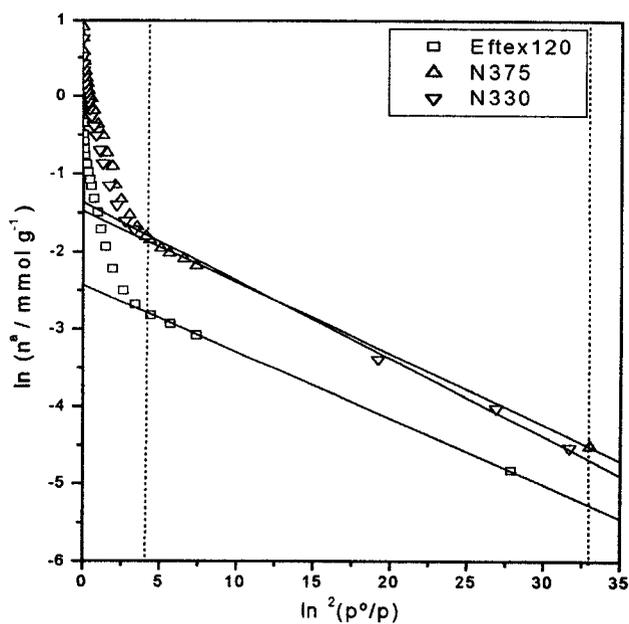


Figura 3.26 Representações DRK da adsorção de CH_3OH a 298 K nos negros de fumo.

A equação DRK foi utilizada para determinar os valores da capacidade da monocamada e da energia característica de adsorção, que se apresentam na tabela 3.9, e também como recurso para a interpolação e extrapolação dos dados experimentais a pressões baixas. As representações DRK apresentam uma extensa zona de linearidade e os valores de E_o e de n_m^a foram determinados numa gama de pressão relativa entre 0.03 e 0.1. Os valores de E_o , para a adsorção de metanol nos negros de fumo são cerca de duas vezes superiores aos valores determinados para a adsorção de benzeno nos respectivos negros de fumo. O valor de E_o mais elevado do metanol, face ao benzeno, pode indicar a importância das interações por pontes de hidrogénio que se estabelecem entre moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.

Para o cálculo da energia característica de adsorção de metanol foi utilizado o coeficiente de afinidade (β) de 0.44, sendo este valor determinado pela razão dos paracores entre o metanol e o benzeno. O valor do coeficiente de afinidade pode ser determinado pela razão da energia de adsorção do adsorvato em estudo face a uma referência, sendo normalmente utilizado o benzeno. Como o β é um parâmetro característico do adsorvato, então este deveria ser constante e independente do adsorvente e da forma como é expresso. No entanto, alguns autores chegaram à conclusão que este difere quando é determinado através da razão dos paracores, volumes molares ou energias características de adsorção. Wood sugere a utilização para o metanol de um valor de β em diferentes materiais de carbono da ordem de 0.44 e indica que a melhor correlação para a obtenção dos valores de β é através da razão dos paracores [115].

Outros autores mencionam que para o caso de metanol, o coeficiente de afinidade é influenciado pela presença de oxigénio do adsorvente [106]. Esta observação leva-nos a sugerir que a determinação do coeficiente de afinidade através da razão dos paracores ou dos volumes molares em que o benzeno é utilizado como referência pode induzir em algum erro, visto que contrariamente ao metanol, a energia de adsorção de benzeno é pouco sensível à presença do oxigénio.

Tabela 3.9 Resultados da aplicação da equação DRK às isotérmicas de adsorção de metanol nos negros de fumo.

Amostra	n_m^a / mmol g ⁻¹	n_m^a DRK / n_m^a BET	E_0 / kJ mol ⁻¹
Elftex 120	0.0837	1.27	19.68
N330	0.2310	1.20	21.70
N375	0.2236	1.20	22.02
SterlingFT	---	---	---

Foi verificado por calorimetria de imersão, que para o metanol, o coeficiente de afinidade varia de 0.44 a 0.95, quando a quantidade de oxigénio do sólido varia de 0.4 a 4.0 mmol g⁻¹ respectivamente [106]. Outros autores referem, ainda, que o valor do β é função do tamanho, da forma dos poros e da química superficial dos adsorventes, da forma e ponto de ebulição do adsorvido [163]. Parece então justo referir que o valor de β terá de ser ajustado em função da % de oxigénio do adsorvente.

Para os adsorvidos polares a designação de isotérmica de referência é ainda mais relevante do que no caso de benzeno, porque a definição de uma única isotérmica padrão é ainda mais problemática. Na adsorção de metanol a forma das isotérmicas realizadas nos vários negros de fumo serão tanto mais diferentes da referência quanto mais estes se diferenciarem quimicamente. Considerando as limitações identificadas foram definidas duas séries de dados referência baseados na adsorção de metanol no Elftex120 e no N375.

Numa gama de pressão relativa entre ~0.1 e 0.8, os valores intermédios foram obtidos por interpolação dos dados experimentais. A equação DRK foi utilizada como recurso para a extrapolação dos dados experimentais para gamas de pressões relativas muito baixas. Na zona das altas pressões relativas recorreremos à equação FHH, de igual modo como procedemos aquando da definição de dados referência para a adsorção de benzeno.

Os dados obtidos com base na adsorção de metanol no Elftex120 já se encontram publicados [133] e os obtidos com base no N375 serão disponibilizados no anexo I. Os factores de calibração utilizados foram determinados a partir das expressões seguintes:

$$F_s(E) = A_s(N_2)\{E\} / n_{0,4}\{E\} = 154.429 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad \mathbf{3.6}$$

$$F_s(N) = A_s(N_2)\{N\} / n_{0,4}\{N\} = 144.262 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad \mathbf{3.7}$$

onde {E} e {N} se referem à definição de dados referência com base na adsorção no Elftex120 e no N375, respectivamente.

As representações α_s para a adsorção de CH₃OH a 298 K utilizando como referência o Elftex120 e o N375 estão apresentadas nas figuras 3.27 e 3.28 respectivamente. Quando o Elftex120 é utilizado como referência é perceptível um pequeno desvio positivo na zona de baixas pressões relativas, mas para todos os negros de fumo a gama de linearidade prolonga-se até pressões relativas elevadas. A extrapolação das zonas de linearidade foi forçada a passar pela origem, visto que estes sólidos já estão bem identificados como sendo completamente não porosos.

A aplicação dos dados referência permitiu calcular a área superficial dos negros de fumo através duma simples multiplicação do valor do declive pelo factor de calibração, e os resultados estão apresentados na tabela 3.10. Verificamos que a área superficial determinada para o N375 e N330 é cerca de 4 e 7% superior ao valor determinado por adsorção de N₂ a 77 K.

Quando se utiliza como referência a adsorção de metanol no N375, as representações α_s de Elftex120 e de N330 apresentam desvios negativos na zona das baixas pressões relativas, o que indica uma interacção mais fraca das moléculas de CH₃OH com a superfície destas amostras do que com a referência. Na realidade, o N375 é o negro de fumo que apresenta uma maior % de O, segundo os resultados apresentados na tabela 3.1, o que pode explicar as interacções mais fortes das moléculas de metanol com a sua superfície.

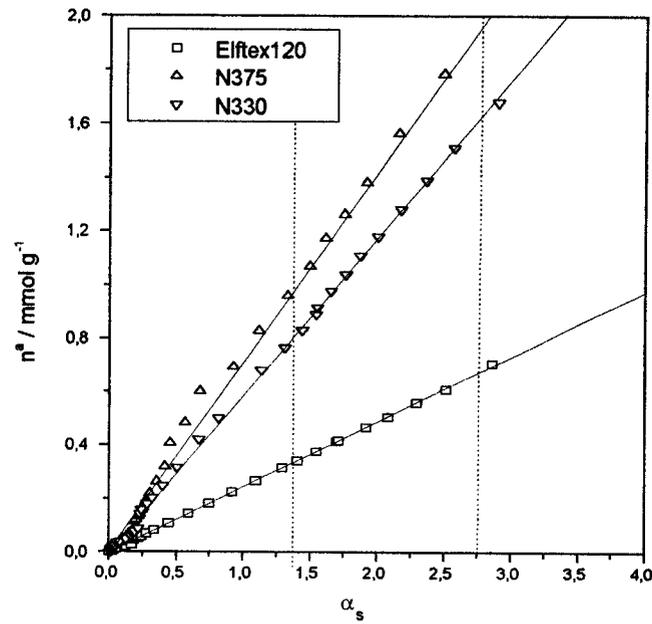


Figura 3.27 Representações α_s da adsorção de CH₃OH a 298 K nos negros de fumo.
Referência : Eftex120.

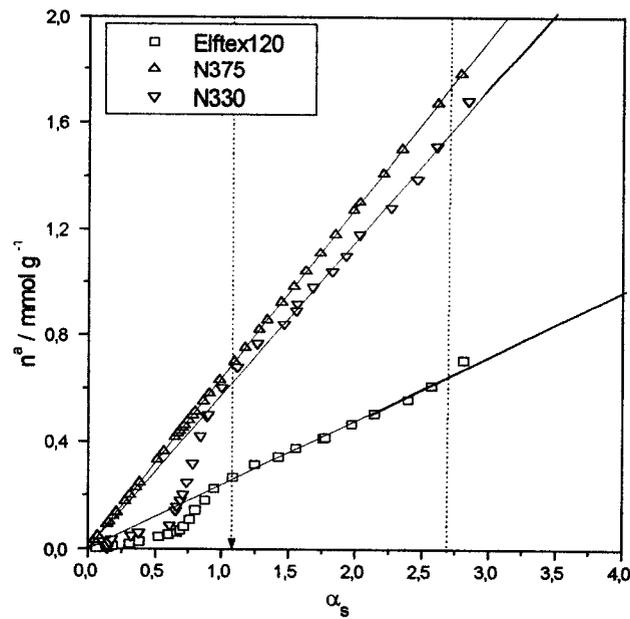


Figura 3.28 Representações α_s da adsorção de CH₃OH a 298 K nos negros de fumo.
Referência : N375.

Tabela 3.10 Resultados da aplicação do método α_s na análise das isotérmicas de adsorção de CH₃OH a 298K nos negros de fumo com recurso às duas referências.

Amostra	A _s (N ₂) / m ² g ⁻¹	A _s (Elftex 120) / m ² g ⁻¹	A _s (N375) / m ² g ⁻¹
Elftex 120	37.5	37.50	37.4
N375	107.2	111.11	107.2
N330	84.8	90.63	88.3
SterlingFT	12.4	--	--

As zonas de linearidade para os três negros de fumo prolongam-se até valores de pressão relativa da ordem de 0.9, como pode ser observado na figura 3.28 e a cuja extrapolação foi forçada a passar pela origem. Com base nesta referência foram calculadas as áreas superficiais dos negros de fumo que apresentam um desvio de 1 e 4 % face aos valores determinados por adsorção de N₂ a 77 K.

Com base nos dados, apresentados na tabela 3.10, podemos sugerir a utilização das duas referências para a análise de isotérmicas de adsorção de CH₃OH a 298 K nos negros de fumo. No entanto, em função da percentagem de oxigénio do adsorvente uma das referências pode ser mais recomendável em detrimento da outra.

3.3.3.2 Adsorção de metanol nas séries Maxsorb e Takeda

As isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K obtidas nas amostras das séries Maxsorb e Takeda estão representadas nas figuras 3.29 e 3.31, respectivamente.

As isotérmicas de adsorção de metanol nos carvões superactivados são completamente reversíveis, mas a forma da isotérmica não corresponde exactamente ao tipo I da classificação aceite pela IUPAC. Na série Maxsorb, a forma das duas isotérmicas manifesta-se por uma adsorção contínua até uma pressão relativa de 0.7. Na M25 a subida a pressões ligeiramente mais baixas, evidencia a presença de poros ligeiramente mais estreitos quando comparado com o M30. A análise elementar permitiu verificar que o M25 tem uma percentagem de oxigénio superior à de M30, e a presença de grupos oxigenados na superfície dos sólidos pode contribuir para o estabelecimento de interacções mais fortes com o grupo OH do CH_3OH . Mas com base nestas informações não é possível referir sem equívoco qual a contribuição da %O ou da microporosidade na adsorção de metanol nestas amostras.

A comparação da forma das isotérmicas de adsorção de metanol com as de benzeno permite evidenciar a influência do parâmetro tamanho do adsorvente/tamanho dos poros do adsorvente. Esta razão é inferior no metanol, ou seja a dimensão crítica para a adsorção de metanol é inferior à de benzeno, o que se manifesta pela subida das quantidades de metanol adsorvidas deslocada para pressões relativas superiores.

As isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K foram também analisadas com base na equação DR, cujas representações estão incluídas na figura 3.30. Estas apresentam gamas de linearidade relativamente restritas e com pequenos desvios positivos, face à linearidade, na gama das baixas p/p° . Embora as isotérmicas não sejam do tipo I convencional, uma estimativa do volume microporoso foi obtido com base na adsorção de metanol nestas amostras. Por outro lado, as energias características de adsorção baixas, incluídas na tabela 3.11, reflectem a presença de interacções não específicas. A influência do oxigénio dos adsorventes só poderia ser confirmada através de uma modificação da química superficial das amostras que permitisse seguir a evolução da energia característica em função da percentagem de oxigénio.

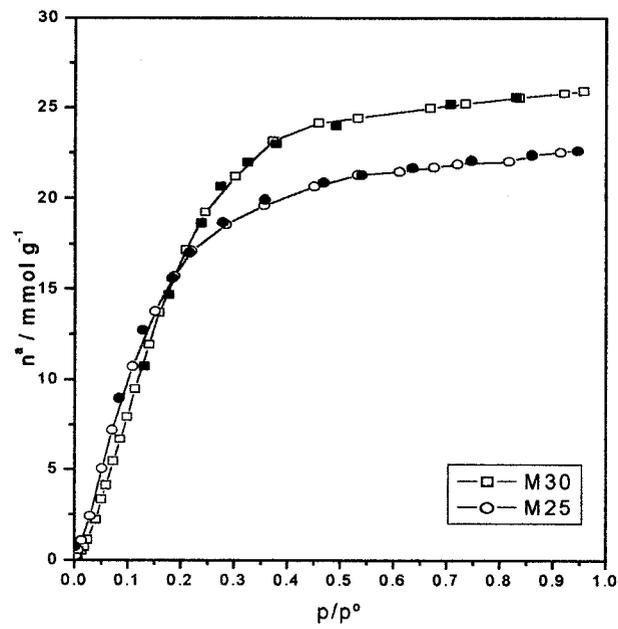


Figura 3.29 Isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K na série Maxsorb.

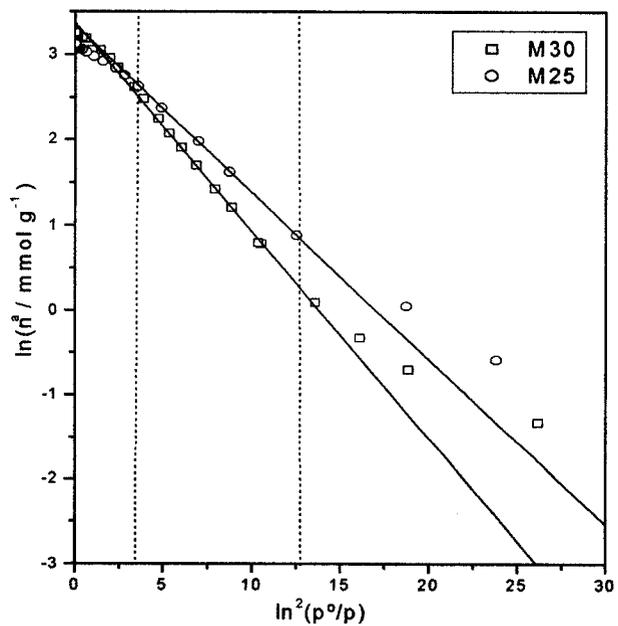


Figura 3.30 Representações DR da adsorção de CH_3OH a 298 K na série Maxsorb.

A adsorção de metanol foi também realizada nas amostras da série Takeda, e as isotérmicas obtidas, com excepção da T3A, são completamente reversíveis e do tipo I. A subida correspondente à quantidade adsorvida é mais abrupta nas amostras que apresentam uma distribuição de tamanho de poros mais estreita. Este aumento da quantidade adsorvida é o resultado do aumento do potencial devido à contribuição do potencial das paredes laterais nos poros mais estreitos.

A aplicação da equação DR permitiu determinar as energias características de adsorção, o volume microporoso acessível às moléculas de metanol e o tamanho médio dos poros, dados esses que estão incluídos na tabela 3.11. As representações DR, apresentadas na figura 3.32, apresentam desvios negativos na zona das baixas pressões relativas, que são mais pronunciados nas amostras que possuem poros mais estreitos. O mais relevante é sem dúvida a amostra T3A, que é um peneiro molecular face ao benzeno e ao azoto, mas que adsorve metanol. A representação DR desta amostra apresenta desvios significativos, para os baixos valores de p/p^0 , que permitem concluir que nesta amostra a dimensão dos poros é idêntica à dimensão molecular do metanol, e que a adsorção é activada.

Algumas destas amostras evidenciaram propriedades de peneiro molecular face ao benzeno e ao azoto, mas no caso de metanol os volumes microporosos determinados pela equação DR, nas quatro amostras, são idênticos ou superiores aos determinados por adsorção de N_2 a 77 K. As amostras da série Takeda foram preparadas a partir do mesmo precursor, a casca de coco, e diferem essencialmente pelo tamanho da entrada dos poros. Refira-se que, estes resultados permitem reforçar a ideia de que é possível induzir propriedades de peneiro molecular nos carvões activados com recurso a um revestimento polimérico.

Os dados referência previamente apresentados permitiram a utilização do método α_s na análise das isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K, cujas representações estão incluídas nas figuras 3.33 a 3.36. Foi então possível determinar o volume microporoso total e a área externa dos vários AC, dados esses que estão incluídos na tabela 3.11.

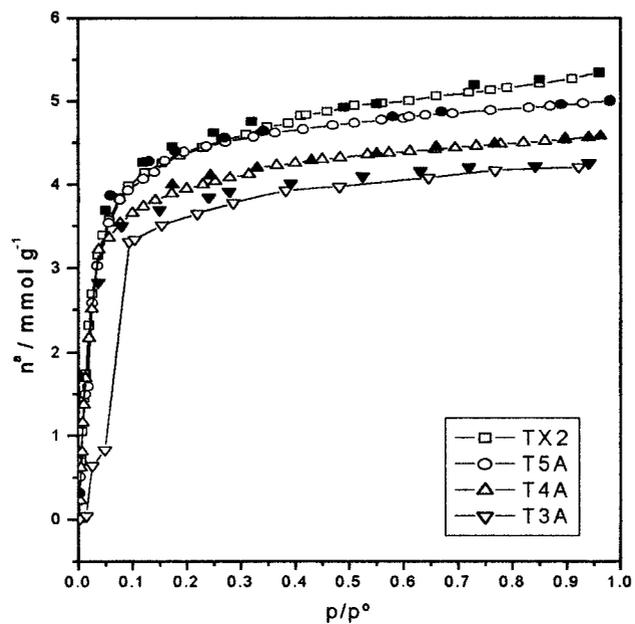


Figura 3.31 Isotérmicas de adsorção de CH_3OH a 298 K na série Takeda.

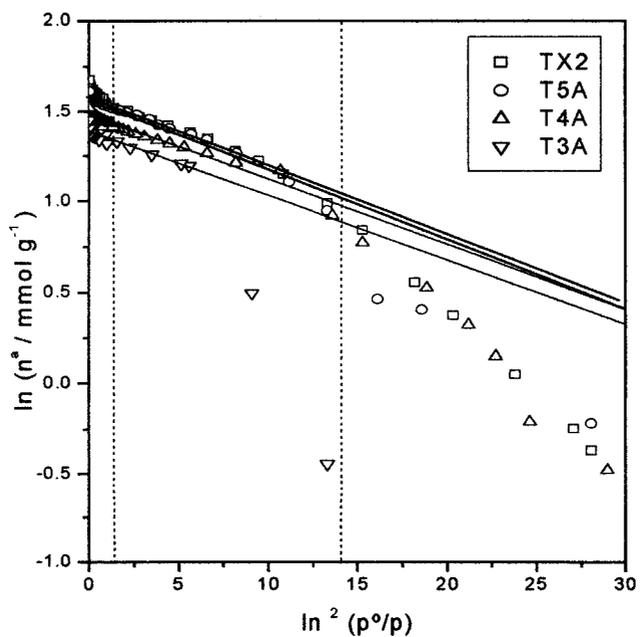


Figura 3.32 Representações DR da adsorção de CH_3OH a 298 K na série Takeda.

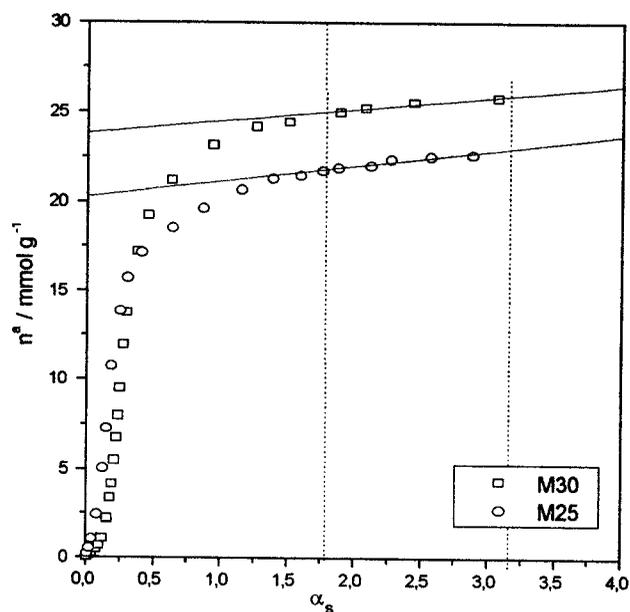


Figura 3.33 Representações α_s da adsorção de CH₃OH a 298 K na série Maxsorb.
Referência : N375.

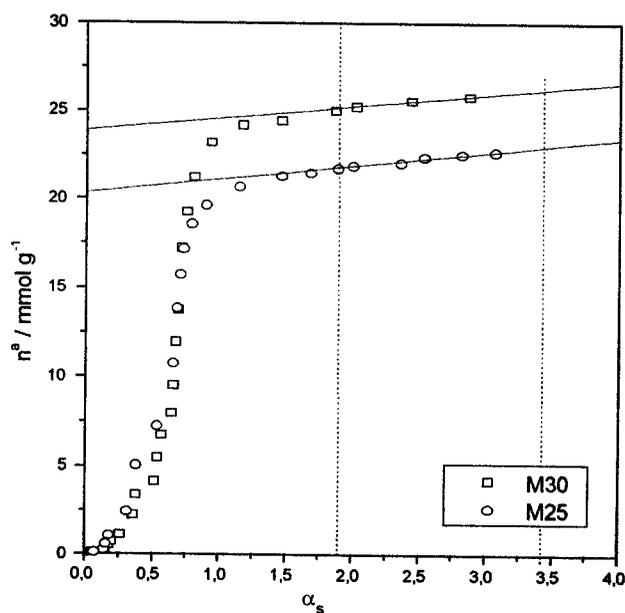


Figura 3.34 Representações α_s da adsorção de CH₃OH a 298 K na série Maxsorb.
Referência : Eiltex 120.

Tabela 3.11 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH₃OH a 298K nas séries Maxsorb e Takeda, pelo método α_s e pela equação DR.

Amostra	$A_s(E)$ / m ² g ⁻¹	$V_s(E)$ / cm ³ g ⁻¹	$A_s(N)$ / m ² g ⁻¹	$V_s(N)$ / cm ³ g ⁻¹	V_{DR} / cm ³ g ⁻¹	E_0 / kJ mol ⁻¹	dp / nm
M30	90	0.98	90	0.96	1.13	11.8	27.0
M25	90	0.84	95	0.84	0.89	13.7	4.70
TX2	22	0.20	27	0.20	0.21	27.3	0.68
T5A	12	0.19	24	0.19	0.20	27.3	0.68
T4A	10	0.18	15	0.18	0.19	28.1	0.65
T3A	11	0.16	22	0.16	0.16	30.5	0.57

Nos Maxsorb, a parte inicial das representações α_s , apresentadas nas figuras 3.33 e 3.34, varia ligeiramente em função da referência utilizada. Mas nos dois casos está patente que o preenchimento total dos microporos só ocorre a valores de pressão relativa superiores quando comparados com o preenchimento dos mesmos durante a adsorção de benzeno. Após o preenchimento dos microporos obtém-se um patamar que corresponde à adsorção de metanol na área externa, e é com base nesta zona de linearidade que se determina a área externa e o volume microporoso total. Os limites inferiores das zonas de linearidade são a cerca de 0.7 p/p^o, mas os valores das áreas externas obtidos sugerem que, mesmo para os valores de pressão relativa referidos, os supermicroporos poderiam ainda não estar completamente preenchidos.

Os valores das áreas externas obtidos através da adsorção de CH₃OH a 298 K são muito superiores aos obtidos através da adsorção de N₂ a 77 K ou de C₆H₆ a 298 K, como é possível verificar nas tabelas 3.6 e 3.11, o que permite sugerir que para adsorventes que possuem supermicroporos, o metanol pode não ser o adsorativo mais aconselhável para determinar a área externa. No entanto, o metanol é recomendável para a determinação do volume microporoso, em materiais que possuem exclusivamente ultramicroporos, que quase sempre é determinado com recurso à adsorção de CO₂ a 273 K. Os ultramicroporos não são acessíveis às moléculas de N₂ a 77 K, mas é sem dúvida importante determinar todo o volume microporoso que pode estar disponível para a adsorção de outros gases de menores dimensões à temperatura ambiente.

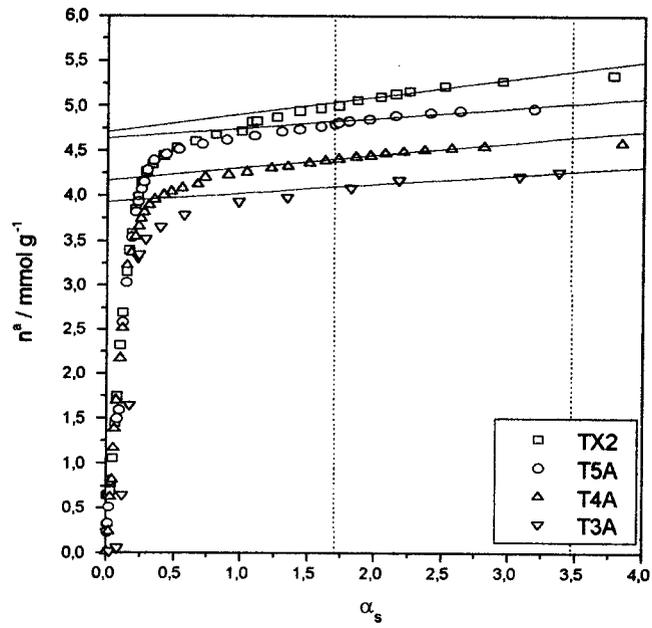


Figura 3.35 Representações α_s da adsorção de CH₃OH a 298 K nos Takeda.
Referência : N375.

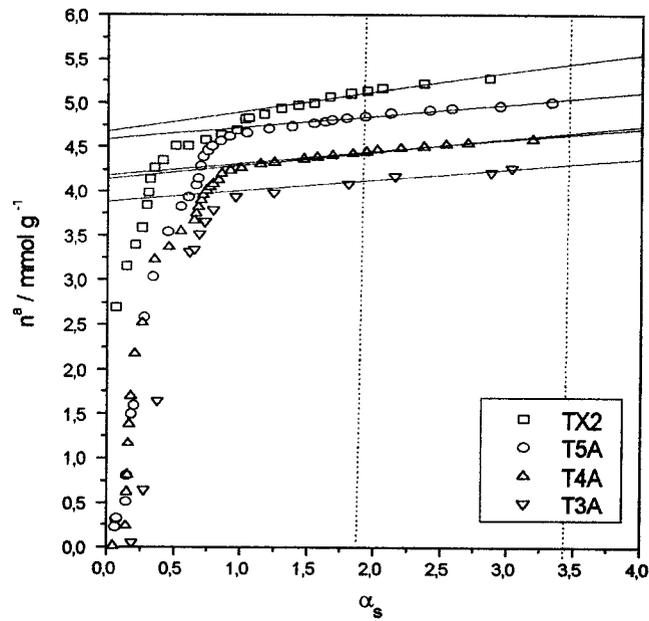


Figura 3.36 Representações α_s da adsorção de CH₃OH a 298 K nos Takeda.
Referência : Eftex 120.

Na série Takeda, as representações α_s , apresentadas nas figuras 3.35 e 3.36, possibilitaram a obtenção de áreas externas que são muito semelhantes às obtidas através da adsorção de N_2 a 77K ou de C_6H_6 a 298 K. Quando comparamos os volumes microporosos determinados por adsorção de CH_3OH a 298 K e de N_2 a 77 K deparamos com dois fenómenos opostos, isto é, em alguns adsorventes o volume microporoso obtido com o metanol é superior mas noutros é inferior.

No TX2, o volume microporoso determinado por adsorção de metanol é cerca de 5% inferior ao determinado por adsorção de azoto, mas nos carvões activados T5A, T4A o volume microporoso é agora 16 e 17% superior, respectivamente. O caso a salientar é sem dúvida a adsorção de metanol no T3A, que permitiu verificar que esta amostra tem um volume microporoso de $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mas que não é acessível ao azoto a 77 K e ao benzeno a 298 K.

É de salientar que, para todas as amostras microporosas, os volumes determinados pelo método α_s com base nas duas referências são iguais, enquanto que, as áreas externas apresentam alguns desvios em função da referência utilizada. A adsorção de metanol permite-nos corroborar a opinião de alguns autores, que referem que o valor da área externa é mais influenciado pela natureza do padrão utilizado do que o volume microporoso.

Face aos resultados obtidos com o peneiro molecular T3A, o metanol é sem dúvida uma boa alternativa face à utilização de CO_2 , que é o gás frequentemente utilizado na determinação do volume dos ultramicroporos. A adsorção de metanol apresenta três grandes vantagens. Primeiro, a adsorção é realizada à temperatura ambiente e permite determinar o volume dos ultramicroporos inacessíveis às moléculas de N_2 a 77 K. Segundo, à temperatura ambiente é possível determinar as isotérmicas de adsorção numa gama de pressão relativa completa, o que não acontece com o CO_2 . Finalmente, eliminam-se os gastos decorrentes do uso de azoto líquido.

3.3.4 Adsorção de diclorometano

3.3.4.1 Adsorção de diclorometano nos negros de fumo

O diclorometano é um hidrocarboneto halogenado de pequenas dimensões e tem sido utilizado por vários grupos de investigação [95, 99] para a caracterização de adsorventes através de medidas de adsorção, daí advém o interesse em estabelecer dados referência para a respectiva adsorção em materiais de carbono.

As isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K realizadas nos negros de fumo, Eلفتex120, SterlingFT, N330 e N375 estão representadas na figura 3.37 e sob uma forma normalizada na figura 3.38. As isotérmicas na forma reduzida são muito semelhantes, com excepção do SterlingFT e apresentam uma curvatura muito arredondada. A isotérmica de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K no SterlingFT na forma reduzida apresenta um desvio negativo na zona da multicamada e um desvio positivo na zona da monocamada em relação aos outros três negros de fumo. Esta diferença de comportamento pode estar associada à grande homogeneidade superficial desta amostra.

Os dados padrão ou referência para a adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K em materiais de carbono foram definidos seguindo o procedimento previamente utilizado aquando da definição de dados padrão para a adsorção de C_6H_6 e de CH_3OH a 298 K.

As isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K foram analisadas utilizando o método BET e no caso do Eلفتex120, N330 e N375 as representações gráficas da figura 3.39 apresentam gamas de linearidade extensas. Os valores de C e de n_m^a foram determinados a partir da zona de linearidade, entre 0.05 e 0.24 p/p^0 e os resultados estão incluídos na tabela 3.12. No caso particular do SterlingFT, a gama de linearidade da representação BET é muito restrita, exibindo mesmo um desvio positivo na gama de pressões relativas muito baixas. Os valores de C e de n_m^a neste negro de fumo foram determinados na gama de pressão relativa entre 0.15 e 0.24.

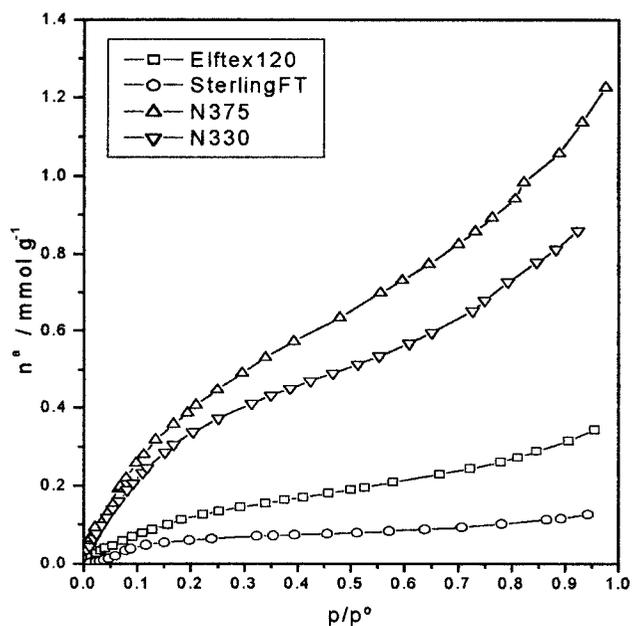


Figura 3.37 Isotérmicas de adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K obtidas nos negros de fumo.

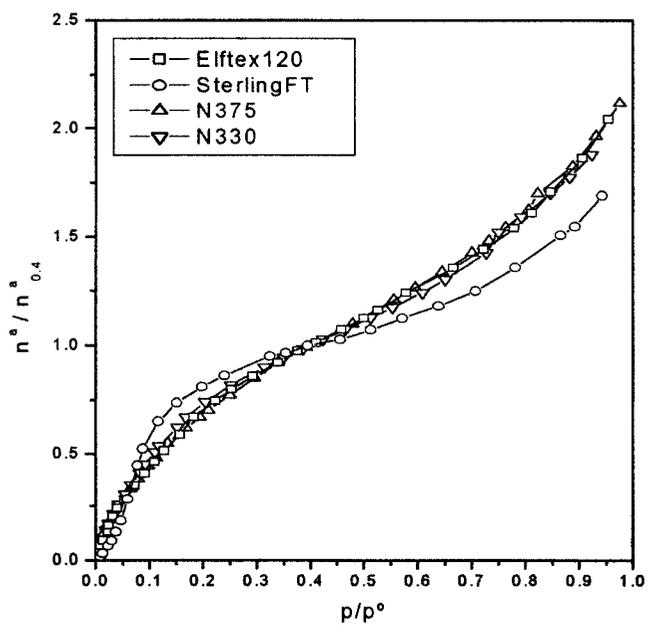


Figura 3.38 Isotérmicas normalizadas da adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K obtidas nos negros de fumo.

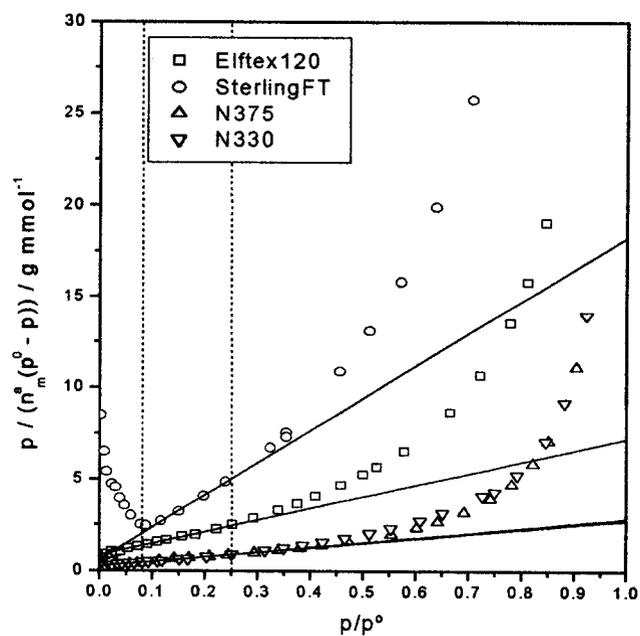


Figura 3.39 Representações BET da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K nos negros de fumo.

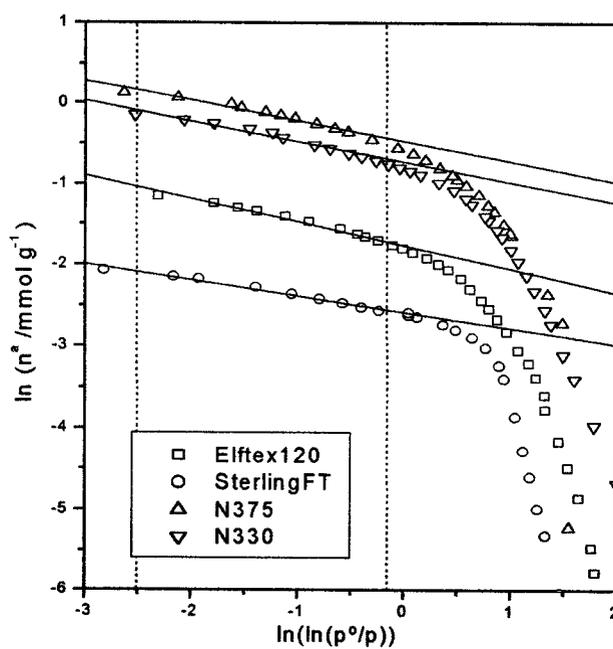


Figura 3.40 Representações FHH da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K nos negros de fumo.

Tabela 3.12 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K nos negros de fumo, pelo método BET e recorrendo à equação FHH.

Amostra	n^a_m / mmol g ⁻¹	σ_d / nm ²	C	r
ElfTex 120	0.1422	0.438	8	3.25
N330	0.3897	0.361	9	3.36
N375	0.4471	0.398	10	3.28
Sterling FT	0.0526	0.391	47	4.62

A partir dos valores de área superficial dos negros de fumo e dos valores de n^a_m , foram também determinados os valores de área ocupada pela molécula de CH₂Cl₂ na superfície, que se apresentam na tabela 3.12. Embora o N375, o N330 e o ElfTex120 apresentem valores de C muito semelhantes e o SterlingFT apresente um valor de C que é muito superior, os valores das áreas determinados para a molécula de CH₂Cl₂ são muito idênticos no N330, N375 e SterlingFT e o valor é ligeiramente superior no caso do ElfTex120. O valor da área da molécula de CH₂Cl₂ determinado directamente a partir da densidade do líquido, com recurso à equação 1.9 ($\sigma_d = 0.27 \text{ nm}^2$) é muito inferior ao valor determinado com base na capacidade da monocamada ($\sigma_d \sim 0.4 \text{ nm}^2$).

A equação FHH foi também aplicada na análise das isotérmicas de adsorção de diclorometano e as representações apresentadas na figura 3.40 ostentam uma gama de linearidade inferior à encontrada nas isotérmicas de adsorção de benzeno, mas uma curvatura que é menos pronunciada do que a exibida no caso de CH₃OH. A aplicação desta equação tem como primeiro objectivo a obtenção de dados por interpolação dos dados experimentais e, se possível, uma extrapolação da isotérmica para valores de pressão relativa mais elevados. Nos negros de fumo ElfTex120, N330 e N375, a representação FHH, não é completamente linear na zona da multicamada, mas o valor de r foi determinado através de uma regressão linear na gama de pressões superiores a 0.4 p°. Verificou-se que para o ElfTex120, o N330 e o N375 o valor de r é apenas ligeiramente superior a 3, mas para o SterlingFT obtivemos um valor de r de 4.6.

Reavaliando os gráficos das representações FHH verifica-se que a zona de linearidade se limitaria apenas a um número de pontos muito reduzido, o que nos leva a concluir que neste caso particular a equação FHH não é muito recomendável para fins de extrapolação dos dados experimentais.

A equação DRK foi também utilizada, para fins de extrapolação da isotérmica para valores de pressão relativa muito baixos e interpolação dos dados na gama de pressão relativa onde a representação é linear. As representações DRK, que se encontram na figura 3.41, apresentam zonas de linearidade razoáveis entre 0.01 e 0.1 p/p^0 para o Eلفتex120, N330 e N375, que são relativamente paralelas entre elas, o que justifica a obtenção de valores de E_0 semelhantes. Como as representações DRK apresentam pequenos desvios para pressões relativas muito baixas, esta equação não é recomendável para a extrapolação dos dados para valores de pressão muito baixos. É de referir, contudo, que o grupo de Stoeckli utilizou com sucesso a representação DRK na análise de isotérmicas de adsorção de diclorometano, de azoto e de benzeno, a diferentes temperaturas em óxidos de manganês não porosos [113, 119] e em negros de fumo também completamente não porosos [105].

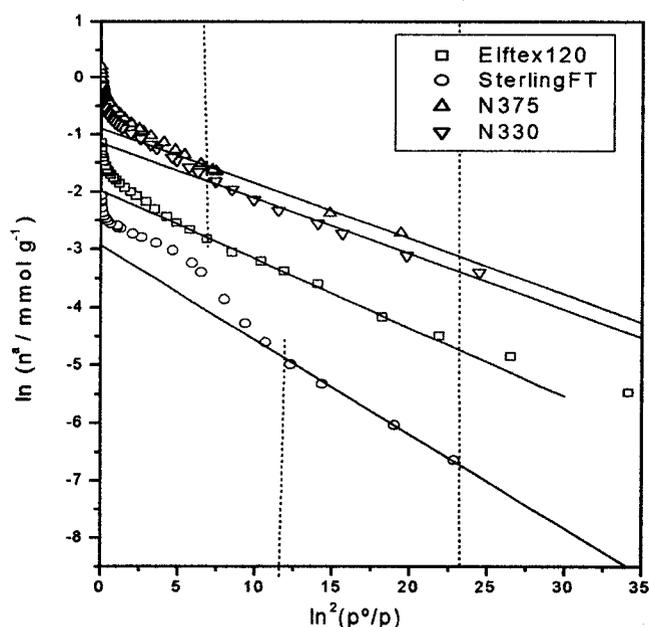


Figura 3.41 Representações DRK da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K nos negros de fumo.

Os valores de n_m^a e E_0 incluídos na tabela 3.13 foram determinados a partir da gama de pressões relativas de 0.03 a 0.1 p/p^0 , para o SterlingFT e de 0.01 a 0.1 p/p^0 para os restantes negros de fumo. O valor de E_0 foi obtido utilizando um valor de β de 0.72, que foi calculado através da razão dos paracores de CH_2Cl_2 e de C_6H_6 . Também Stoeckli sugere a utilização dum valor de 0.7 para o coeficiente de afinidade para o diclorometano, relativamente à adsorção em óxidos de manganês não porosos [119]. No entanto, para a adsorção de diclorometano em negros de fumo este grupo utilizou um valor de β de 0.66 [105].

Os valores de E_0 determinados no SterlingFT para a adsorção de CH_2Cl_2 e de C_6H_6 são muito idênticos, mas nos restantes negros de fumo os valores de E_0 de CH_2Cl_2 são superiores aos determinados para o C_6H_6 , e inferiores aos obtidos para o CH_3OH . A diferença entre as energias de adsorção confirma a importância das interacções específicas presentes no N330, N375 e Elftex120, mas ausentes no caso do SterlingFT.

Os valores de E_0 determinados no N375, no N330 e no Elftex120 são cerca de 50% superiores aos obtidos para a adsorção de benzeno, o que parece inconsistente com os baixos valores de C . Os valores de E_0 para o CH_2Cl_2 são muito semelhantes para o Elftex120, N330 e N375, o que indica a presença de interacções da mesma natureza entre o CH_2Cl_2 e a superfície dos negros de fumo. Novamente, o SterlingFT apresenta o valor de C mais elevado, mas o valor de E_0 mais baixo. Estes são ambos parâmetros que comprovam a existência de interacções preferenciais entre o adsorvato e alguns grupos activos presentes na superfície dos negros de fumos.

Com base nas figuras 3.37 e 3.38 podemos verificar a diferença na forma da isotérmica de adsorção de diclorometano no SterlingFT face aos restantes negros de fumo. Esta é característica da presença de interacções muito fracas a valores de p/p^0 baixas devido à não polaridade da superfície, o que se reflecte num valor de E_0 baixo. Para valores de p/p^0 mais elevados há uma adsorção cooperativa que é evidenciada pela distorção da representação BET.

O coeficiente de afinidade é considerado um parâmetro que depende apenas do adsorvato, e que teoricamente pode ser determinado pela razão dos paracores entre o adsorvato e a referência, ou pela razão dos volumes molares. Na prática o coeficiente de

afinidade pode ser determinado pela razão entre as energias de adsorção características do adsorvato e a energia característica de adsorção da referência (benzeno). De acordo com os dados da tabela 3.13, os valores, calculados pela razão das energias de adsorção, apresentam grandes discrepâncias. Alguns autores exprimem a convicção de que os valores de β devem ser ajustados em função da percentagem de oxigénio do adsorvente [115]. Parece plausível que os valores de β determinados através da razão dos valores de E_0 , apenas são um indicativo da presença de forças de interacção mais significativas em alguns adsorventes do que noutros. As interacções do diclorometano com a superfície do adsorvente variam directamente com a presença de oxigénio superficial.

A representação gráfica DRK para a adsorção deste adsorvato nos negros de fumo apresenta pequenos desvios à linearidade, na gama de baixas pressões relativas, o que sugere a não utilização desta equação para a extrapolação de dados experimentais para pressões relativas muito baixas. Também Sing refere a necessidade de cuidados na utilização desta equação, visto que num primeiro tempo, a equação DR foi sugerida para a análise de isotérmicas em materiais microporosos e daí advêm as dúvidas quanto à respectiva extensão para os sólidos não porosos [112]. Por outro lado, para este adsorvato a capacidade da monocamada determinada pelo método BET é superior à capacidade da monocamada determinada com base na equação DRK, o que é antagónico ao verificado com os outros adsorvatos e apenas confirma a diferença na aplicabilidade das duas equações.

Tabela 3.13 Resultados da aplicação da equação DRK à adsorção de CH_2Cl_2 a 298K nos negros de fumo.

Amostra	n_m^a / mmol g ⁻¹	$n_m^a\text{DRK}/$ $n_m^a\text{BET}$	$n_m^a/n_{0.4}^a$	E_0 / kJ mol ⁻¹	$E_{0\text{dic}}/E_{0\text{ben}}$
Elftex 120	0.1285	0.90	0.84	12.24	1.48
N330	0.3602	0.92	0.85	13.37	1.37
N375	0.4188	0.94	0.88	14.82	1.57
SterlingFT	0.0455	0.87	0.70	9.35	0.98

Entre os vários trabalhos publicados [105, 119] de adsorção de vapores realizados nos diferentes materiais, não foi possível elucidar um termo de comparação entre n_m^a determinada pelo método BET ou pela equação DRK. Os trabalhos de adsorção de CH_2Cl_2 realizados pelo grupo de Stoeckli em negros de fumo não porosos permitiram verificar que os valores da capacidade da monocamada determinados com recurso à equação DRK eram idênticos aos valores obtidos pelo método BET. No entanto, a adsorção de N_2 a 77 K e de CH_2Cl_2 a 278, 293 e 314 K, em óxidos de manganês não porosos, permitiu determinar valores da capacidade de monocamada pela equação DRK, superiores aos determinados pelo método de BET. É também referido, que de momento as explicações, para esta diferença, ainda não são suficientemente conhecidas [105].

Como as isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K nos vários negros de fumo, sob uma forma reduzida, não eram completamente sobreponíveis foram então definidas duas séries de dados referência, uma com base no Elftex120 e outra com base no N375. A interpolação e extrapolação dos dados experimentais foi alvo de prudência, como já foi supracitado aquando da definição dos dados referência para a adsorção de metanol e de benzeno. Os dados referência com base no Elftex120 já se encontram publicados [134], e os dados com base no N375 serão apresentados no anexo I. Os factores de calibração utilizados são então apresentados para as duas séries de dados:

$$F_s(E) = A_s(\text{N}_2)\{E\} / n_{0,4}\{E\} = 221.76 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad 3.8$$

$$F_s(N) = A_s(\text{N}_2)\{N\} / n_{0,4}\{N\} = 210.99 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad 3.9$$

As representações α_s para a adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K nos negros de fumo utilizando o Elftex120 e o N375 como referências estão ilustradas nas figuras 3.42 e 3.43. Quando a referência é baseada no Elftex120, as representações α_s exibem pequenos desvios positivos na zona da monocamada, mas para valores superiores a $0.4p/p^\circ$, a extrapolação da zona linear passa pela origem. O caso particular é o SterlingFT que quando forçamos a extrapolação da representação α_s a passar pela origem, exhibe desvios à linearidade na zona de baixas pressões.

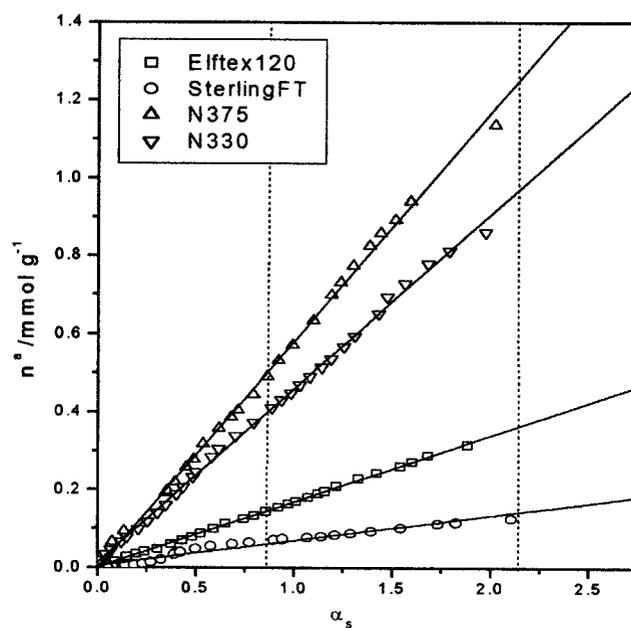


Figura 3.42 Representações α_s da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K. Referência: Eiftex120.

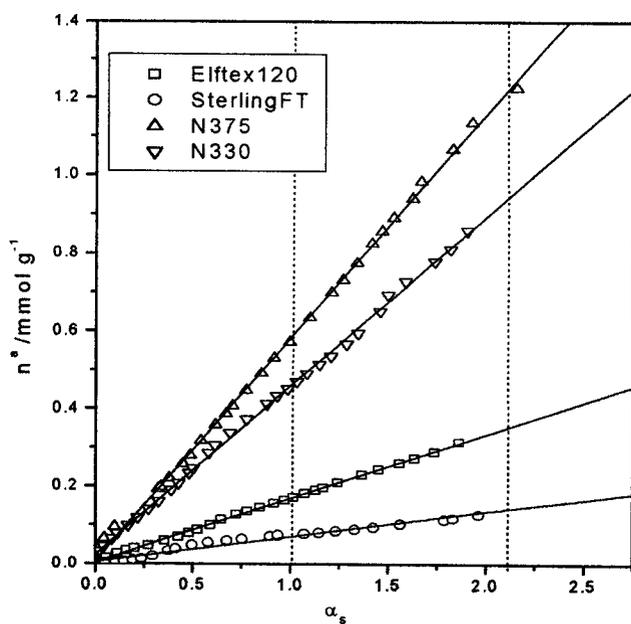


Figura 3.43 Representações α_s da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K. Referência: N375.

Quando a referência utilizada é baseada no N375, as representações α_s apresentam uma gama de linearidade ligeiramente superior, embora o Eلفتex120 apresente um pequeno desvio positivo na zona de baixas pressões relativas. Verifica-se que, os valores das áreas superficiais calculados para os vários negros de fumo, e que se apresentam na tabela 3.14, são mais concordantes com os valores das áreas calculadas a partir das isotérmicas de adsorção de N_2 do que quando o Eلفتex 120 é utilizado como referência. Finalmente, os ligeiros desvios nas representações α_s , na zona da monocamada não impedem o uso das referências definidas, porque este método é aplicável essencialmente na zona da multicamada.

Os resultados obtidos levam-nos a sugerir que a referência definida a partir da adsorção no N375 é mais aconselhável para a análise de isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K nos negros de fumo do que a estabelecida com base no Eلفتex120. No entanto, os valores das áreas determinados nos negros de fumo, com recurso a qualquer uma destas referências, apresentam desvios de 1 a 13% superiores aos valores das áreas determinados por adsorção de N_2 a 77 K, e ainda ligeiramente aos valores determinados através da adsorção de C_6H_6 ou CH_3OH a 298 K.

Tabela 3.14 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 nos negros de fumo, pelo método α_s .

Amostra	$A_s(N_2)$ / $m^2 g^{-1}$	$A_s(Eلفتex120)$ / $m^2 g^{-1}$	$A_s(N375)$ / $m^2 g^{-1}$
Eلفتex 120	37.5	37.6	35.3
N375	107.2	129.8	107.2
N330	84.8	101.6	94.9
SterlingFT	12.4	15.2	13.2

3.3.4.2 Adsorção de diclorometano nas séries Maxsorb e Takeda

As isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K obtidas nas amostras das séries Maxsorb e Takeda estão representadas nas figuras 3.44 e 3.48 e são do tipo I. Na série Maxsorb, as isotérmicas são completamente reversíveis, mas é ainda perceptível que a adsorção se processa de forma mais progressiva face ao benzeno. Na série Takeda, algumas amostras exibem um ciclo de histerese em função do tamanho dos poros, mais precisamente, na amostra T3A a quantidade de diclorometano adsorvida é muito reduzida e a T4A apresenta um ciclo de histerese até valores de pressões relativas baixas.

A aplicação da equação DR, cujas representações estão nas figuras 3.45 e 3.49, permitiu determinar o volume microporoso acessível às moléculas de diclorometano, o valor médio do tamanho de poros e a energia característica de adsorção, dados esses que estão incluídos na tabela 3.15.

As representações α_s nas amostras da série Maxsorb, que estão incluídas nas figuras 3.46 e 3.47, apresentam gamas de linearidade muito semelhantes, independentemente da referência utilizada. No entanto, como já foi verificado anteriormente com adsorção de metanol nestas amostras, as representações α_s apresentam uma curvatura bem marcada, o que indica que os supermicroporos só são completamente preenchidos para valores de pressão relativamente elevados. A partir da zona de linearidade foram determinados os valores das áreas externas e os volumes microporosos totais de cada amostra, que estão incluídos na tabela 3.15. A utilização das duas referências, nas amostras da série Maxsorb, permite a obtenção de volumes microporosos e áreas externas muito semelhantes, ou seja, com desvios na ordem de 1%.

No entanto, os valores da área externa são superiores quando comparados com os determinados por adsorção de N_2 a 77 K. O declive da zona de linearidade é acentuado indicando a contribuição de CH_2Cl_2 adsorvido nos supermicroporos. Neste caso, a área externa só deveria ser determinada a partir de valores de pressão relativa ainda mais elevados, para os quais os supermicroporos estivessem completamente preenchidos.

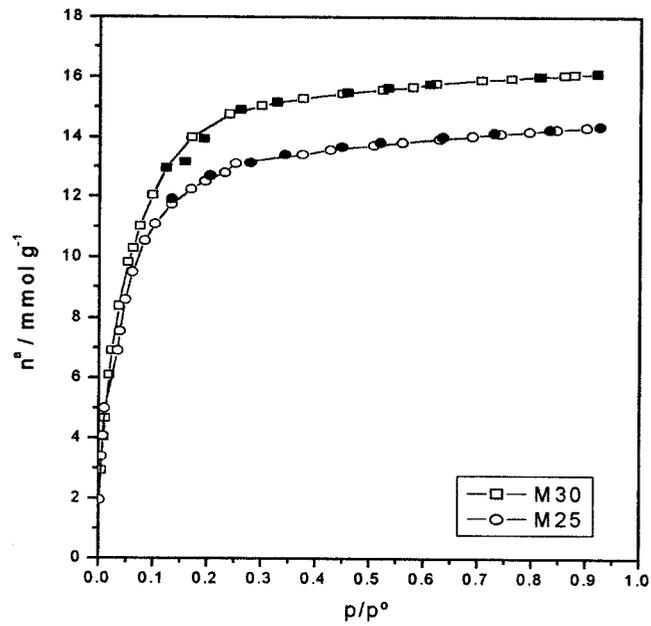


Figura 3.44 Isotérmicas de adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K na série Maxsorb.

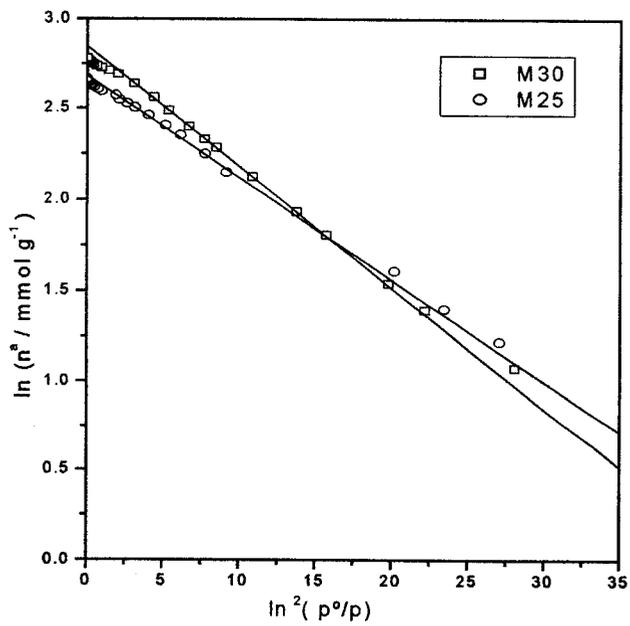


Figura 3.45 Representações DR da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K na série Maxsorb.

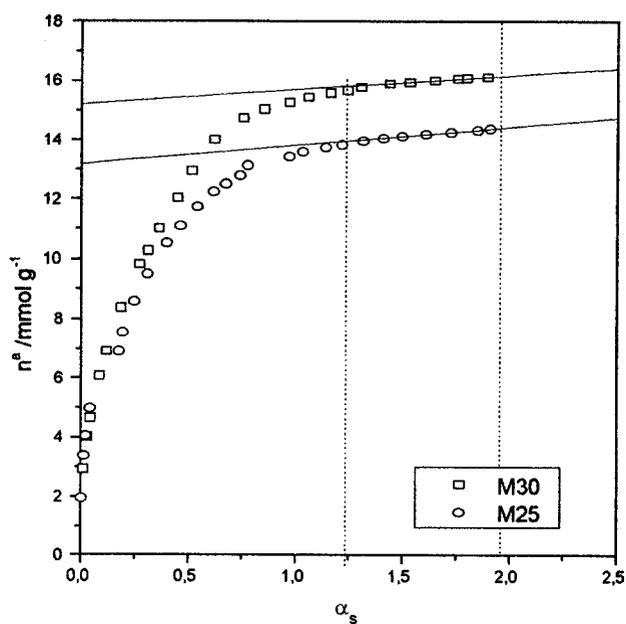


Figura 3.46 Representações α_s da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K na série Maxsorb.

Referência: N375.

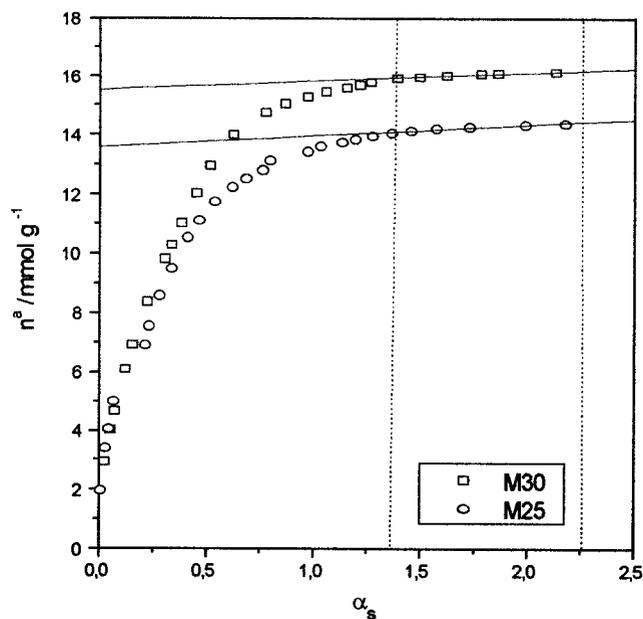


Figura 3.47 Representações α_s da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K na série Maxsorb.

Referência: Elftex 120.

Tabela 3.15 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K nos vários carvões microporosos, com recurso à equação DR e ao método α_s .

Amostra	A _s (E) / m ² g ⁻¹	V _s (E) / cm ³ g ⁻¹	A _s (N) / m ² g ⁻¹	V _s (N) / cm ³ g ⁻¹	V _{DR} / cm ³ g ⁻¹	E ₀ / kJ mol ⁻¹	dp / nm
M30	91	0.98	92	0.98	1.1	13.1	6.35
M25	103	0.86	104	0.86	0.89	14.8	3.18
TX2	25	0.20	24	0.20	0.19	27.2	0.68
T5A	13	0.19	13	0.19	0.19	28.4	0.64
T4A	14	0.16	15	0.16	0.16	28.7	0.62
T3A	30	0.02	31	0.02	---	---	--

Na série Takeda, as isotérmicas de adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K, que se apresentam na figura 3.48, exibem uma subida mais abrupta a pressões relativas mais baixas do que na série Maxsorb, o que confirma a presença de poros mais estreitos. Por seu lado, com base nas representações α_s , apresentadas nas figuras 3.50 e 3.51, foram obtidos os valores das áreas externas, que estão incluídos na tabela 3.15 e que se aproximam dos valores determinados por adsorção de azoto, com excepção do T3A.

A equação DR foi também utilizada e as representações estão incluídas na figura 3.49, permitindo a obtenção dos valores de energia característica de adsorção de CH₂Cl₂ nos carvões microporosos e do volume microporoso acessível a este adsorativo, que se incluem na tabela 3.15. Na série Takeda, a diminuição do tamanho dos poros é também evidenciada pelo ligeiro aumento de E₀ e na representação gráfica através de um desvio negativo para baixas pressões relativas. No caso particular da amostra T3A, que exhibe propriedades de peneiro face à separação de N₂/O₂ e é conhecida por possuir microporos mais estreitos, a adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K nunca atingiu um estado de equilíbrio mesmo após alguns dias. Também na adsorção de metanol se verificou que, nesta amostra, o tempo de equilíbrio era muito superior ao necessário para as restantes amostras da série.

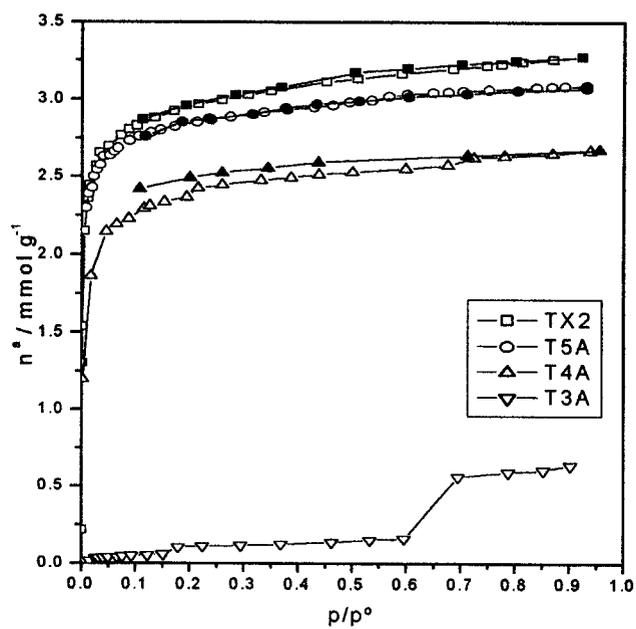


Figura 3.48 Isotérmicas de adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K na série Takeda.

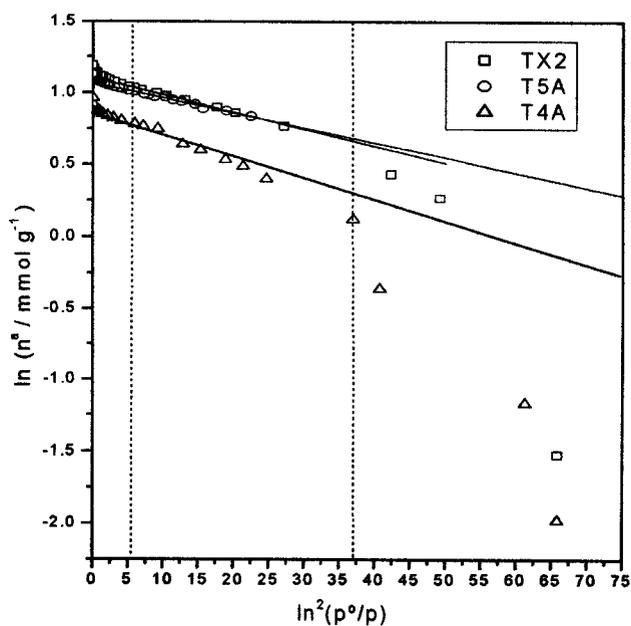


Figura 3.49 Representações DR da adsorção de CH₂Cl₂ a 298 K na série Takeda.

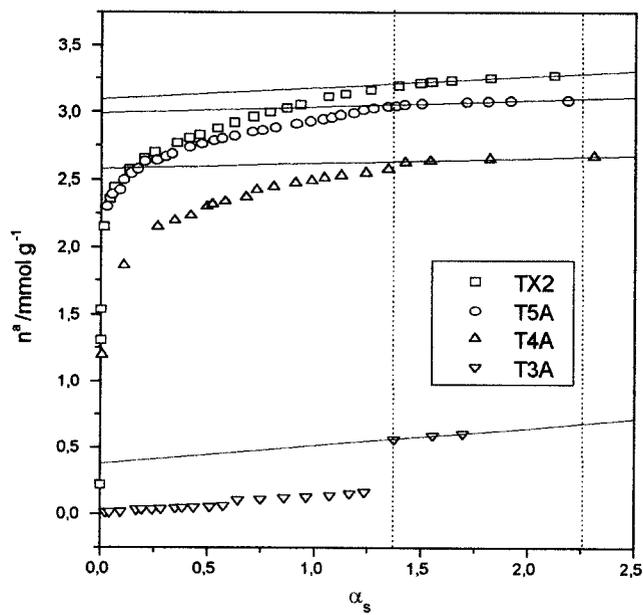


Figura 3.50 Representações α_s da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K na série Takeda.

Referência: N375.

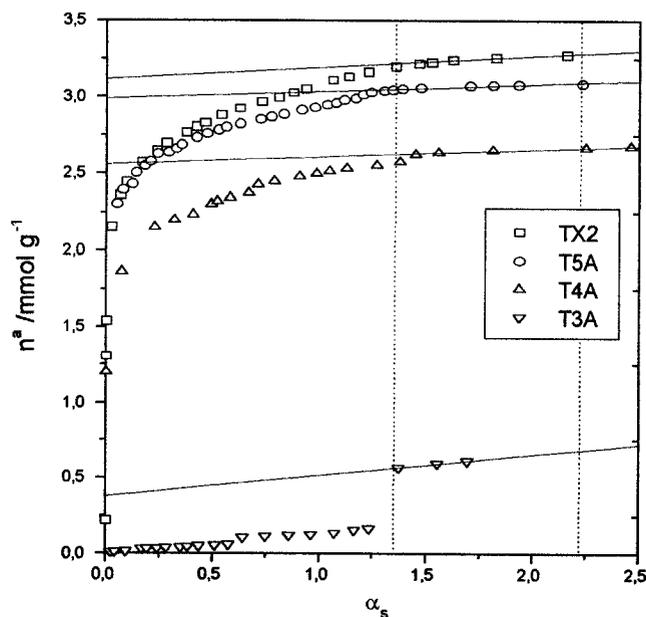


Figura 3.51 Representações α_s da adsorção de CH_2Cl_2 a 298 K na série Takeda.

Referência: Elftex 120.

Quando comparamos os volumes microporos, determinados por adsorção de diclorometano a 298 K, verificamos que estes são ligeiramente superiores aos obtidos por adsorção de N₂ a 77 K (tabela 3.6). Esta diferença pode estar relacionada com a diferença das temperaturas de trabalho a que são realizadas a adsorção de N₂ a 77 K e de CH₂Cl₂ a 298 K. Alguns autores referem que a realização de isotérmicas de diclorometano e de benzeno à temperatura ambiente permite a obtenção de dados mais consistentes do que os obtidos pela análise de isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K ou de CO₂ a 273 K [102].

Outros grupos de investigação [107] verificaram também que nos materiais de carbono que podem apresentar propriedades de peneiro molecular, o volume microporoso determinado através da adsorção de hidrocarbonetos halogenados com um só carbono pode ser superior ao obtido com o N₂. Esta constatação é devida à diferença das temperaturas de trabalho e a uma possível expansão do adsorvente para temperaturas elevadas, o que permite uma maior entrada dos hidrocarbonetos, apesar das moléculas dos mesmos serem superiores à molécula do azoto. Outro factor que pode ainda contribuir para esta variação é a diferença de densidade dos adsorvatos na fase líquida e quando se encontram adsorvidos nos microporos.

Impera referir que uma observação minuciosa da figura 3.48 permite verificar que o T5A não apresenta ciclo de histerese para as baixas pressões relativas, mas que o mesmo está presente no T4A. Com base nesta evidência parece-nos que o CH₂Cl₂ pode ser utilizado como um bom indicador para diferenciar um peneiro molecular 4A dum 5A.

3.3. 5. Adsorção de neopentano

Para o neopentano já se encontra disponível na literatura uma isotérmica padrão para a respectiva adsorção em materiais de carbono, com base na adsorção no Elftex 120 [97]. No entanto, no seguimento do trabalho realizado com os outros hidrocarbonetos, tentámos definir uma isotérmica referência com base na adsorção de neopentano a 273 K no N375 e estabelecer uma comparação e validação dos resultados.

3.3.5.1 Adsorção de neopentano nos negros de fumo

As isotérmicas de adsorção de neopentano foram realizadas nas amostras de negros de fumo, Elftex120, SterlingFT, N330 e N375, que se apresentam na figura 3.52, são do tipo II, segundo a classificação da IUPAC, o que é característico de sólidos completamente não porosos. As isotérmicas de adsorção do $C(CH_3)_4$ a 273 K quando representadas sob uma forma reduzida, incluindo o Elftex120 como termo de comparação, encontram-se na figura 3.53, verificando-se que são todas muito semelhantes, com excepção do SterlingFT.

As isotérmicas de adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K nos negros de fumo foram analisadas pelo método BET e as representações gráficas, apresentadas na figura 3.54, exibem gamas de linearidade que se estendem até pressões relativas altas, embora no SterlingFT seja perceptível um pequeno desvio positivo na zona das baixas pressões relativas. No entanto, os valores de C e de n_m^a foram determinados a partir da zona de linearidade entre 0.06 e 0.24 p/p^o .

Com base no valor da área superficial determinada a partir da adsorção de N_2 a 77 K, e conhecendo o valor de n_m^a , foi determinado o valor da área ocupada pela molécula de $C(CH_3)_4$ na superfície dos negros de fumo apresentando-se os valores na tabela 3.16. Como já foi verificado com os outros adsorativos, a área média ocupada pela molécula de $C(CH_3)_4$ na superfície dos negros de fumo é muito superior à área determinada com base na densidade do adsorativo na fase líquida.

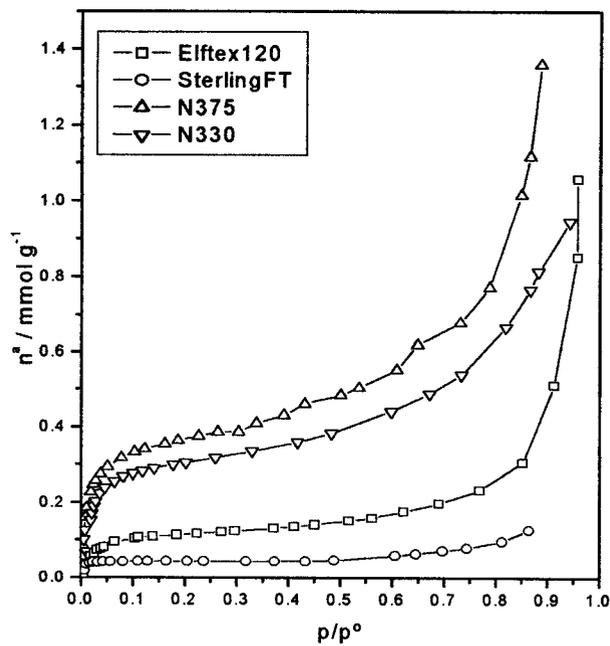


Figura 3.52 Isotérmicas de adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K obtidas nos negros de fumo.

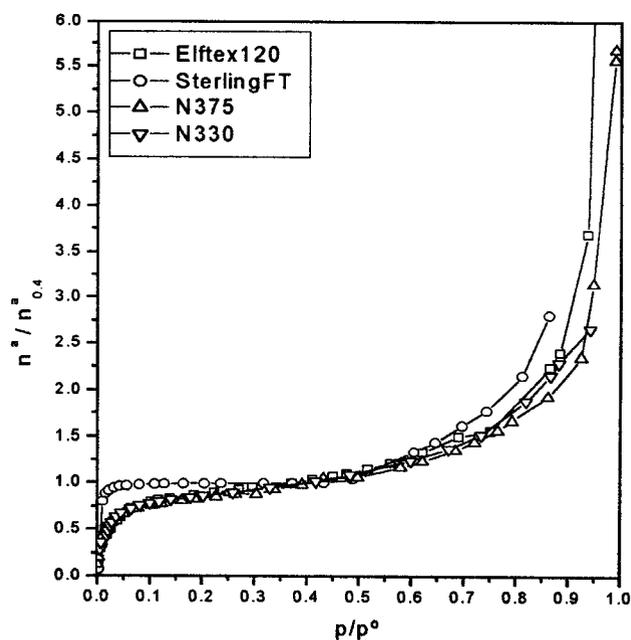


Figura 3.53 Isotérmicas normalizadas da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K obtidas nos negros de fumo.

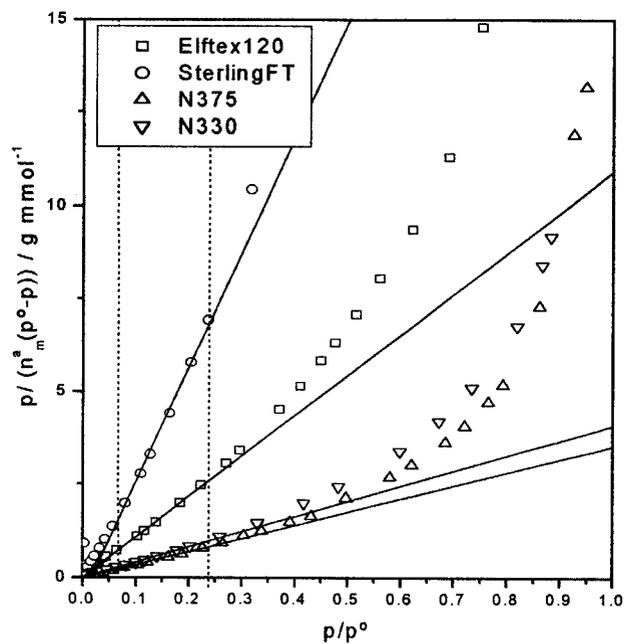


Figura 3.54 Representações BET da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K nos negros de fumo.

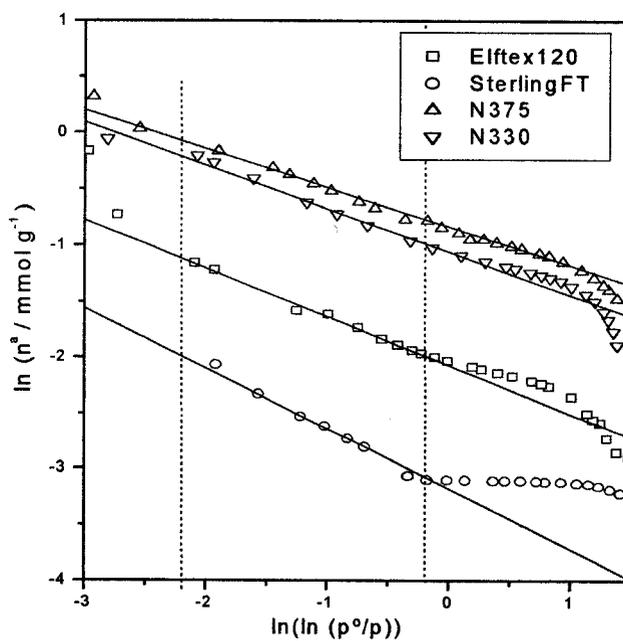


Figura 3.55 Representações FHH da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K nos negros de fumo.

Os vários trabalhos de Carrott e colaboradores sobre a adsorção de neopentano a diferentes temperaturas, permitiram verificar que o valor de C varia de forma inversa com a temperatura e que o valor da área ocupada pela molécula de neopentano varia de forma directa com a temperatura. Também os valores da área ocupada pela molécula de neopentano na superfície dos negros de fumo (0.5-0.6 nm²) são muito superiores ao valor calculado através da densidade do líquido (0.33 nm²) [97,110].

Os valores de C para a adsorção de neopentano nos negros de fumo são superiores aos obtidos para a adsorção dos hidrocarbonetos previamente descritos. O valor de C elevado é um bom indicador da facilidade de determinar a capacidade da monocamada pelo método BET, visto que um valor de C elevado está associado às isotérmicas que apresentam um degrau bem definido.

No caso específico do SterlingFT, o valor de C é muito superior ao dos outros negros de fumo, e com base nas figuras 3.52 e 3.53 verifica-se que o degrau nesta isotérmica é também mais pronunciado. É interessante constatar que o valor médio da área ocupada pela molécula de C(CH₃)₄ na superfície dos negros de fumo é muito idêntica para o SterlingFT, N330 e N375, e é apenas ligeiramente superior no Eلفتex 120.

A equação FHH foi também aplicada na análise das isotérmicas, e as representações gráficas que estão incluídas na figura 3.55 apresentam uma gama de linearidade excelente, indo até 0.85 p/p⁰. A aplicação desta equação tem como principal objectivo a interpolação dos dados experimentais na gama de pressões relativas superiores a 0.4p/p⁰ e a extrapolação dos dados para valores de pressão mais elevados.

Tabela 3.16 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de C(CH₃)₄ a 273 K nos negros de fumo, pelo método BET e pela equação FHH.

Amostra	A _s (N ₂) / m ² g ⁻¹	n ^a _m / mmol g ⁻¹	σ _n / nm ²	C	r
Eلفتex 120	37.5	0.099	0.613	90	2.17
N330	84.8	0.282	0.482	82	2.26
N375	107.2	0.3187	0.541	128	2.21
SterlingFT	12.4	0.0389	0.514	329	2.23

Dos trabalhos realizados sobre a adsorção de neopentano, o grupo de investigação de Carrott verificou que num intervalo de temperaturas entre 249 e 282 K, a forma da isotérmica de adsorção de $C(CH_3)_4$ na zona da multicamada é pouco influenciada pela temperatura e que a adsorção de $C(CH_3)_4$ no Eftex120, nesta gama de temperaturas, permite a obtenção de valores de r que são praticamente constantes ($r \sim 2.19$) [110].

Neste trabalho, a representação FHH dos diferentes negros de fumo, também permitiu concluir que a adsorção do $C(CH_3)_4$ na zona da multicamada é pouco influenciada pelas interações adsorvente-adsorvato. Nos quatro negros de fumo, o valor de r determinado é praticamente constante, ou seja $r \sim 2.2$, como se pode observar pelos valores apresentados na tabela 3.16.

A equação DRK foi utilizada para permitir a extrapolação dos dados experimentais para a gama das pressões relativas muito baixas. As representações DRK, que se apresentam na figura 3.56, exibem zonas de linearidade razoáveis entre 0.01 e 0.1 p/p° para o Eftex 120, N330, N375 e SterlingFT.

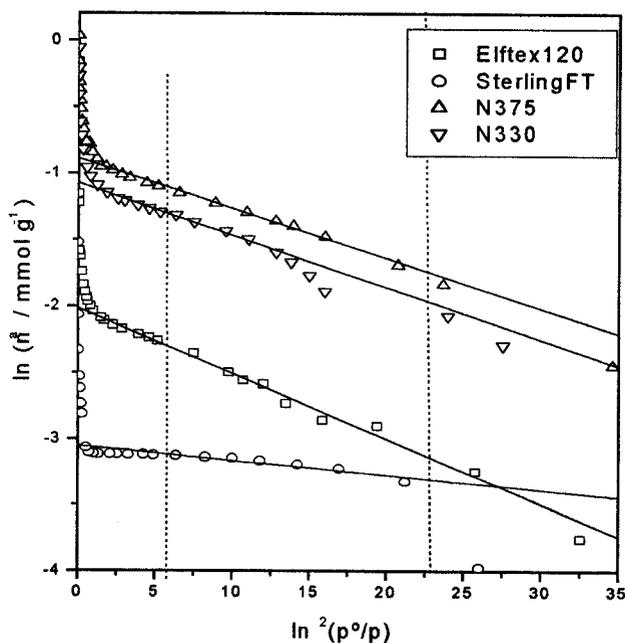


Figura 3.56 Representações DRK da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K nos negros de fumo.

Os valores de n_m^a e E_0 , que estão incluídos na tabela 3.17 foram determinados a partir da gama de pressões de 0.03 a 0.1 p°, para todos os negros de fumo. No entanto, o SterlingFT apresenta um declive completamente diferente dos outros três negros de fumo, que se manifesta também por um valor de E_0 superior.

Na realidade, no SterlingFT o valor de E_0 é muito superior ao determinado nos outros negros de fumo, embora a energia característica de adsorção na ordem dos 18 kJ mol⁻¹ revele que a adsorção se processa através de forças de interacção não específicas. Os valores mais elevados de E_0 e C são apenas indicativos da presença de forças de interacção mais fortes entre o neopentano e este negro de fumo. Para a determinação de E_0 o valor de β utilizado foi de 1.12, sendo este calculado através da razão dos paracores entre o neopentano e o benzeno.

Quando comparamos o valor da capacidade da monocamada determinado pelo método BET e pela equação DRK verifica-se que este último é cerca de 20% superior. Aquando da adsorção de benzeno e de metanol também observámos que o valor da capacidade da monocamada determinado pela equação DRK era cerca de 20% superior ao valor determinado pelo método BET, no entanto, foi verificada uma relação inversa para a adsorção de diclorometano.

Tabela 3.17 Resultados da aplicação da equação DRK às isotérmicas de adsorção de C(CH₃)₄ a 273 K nos negros de fumo.

Amostra	n_m^a / mmol g ⁻¹	n_m^a DRK / n_m^a BET	E_0 / kJ mol ⁻¹
Elftex 120	0.1317	1.32	8.96
N330	0.366	1.30	10.60
N375	0.399	1.25	10.91
Sterling FT	0.0489	1.26	17.65

Após análise das isotérmicas de adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K procedemos como descrito anteriormente para os outros hidrocarbonetos e definimos uma isotérmica de referência com base na adsorção no N375. Na realidade, a definição desta isotérmica de referência permite-nos apenas validar por comparação as isotérmicas de referência apresentadas.

A equação FHH foi utilizada para extrapolar e interpolar os dados experimentais para a zona da multicamada. E as equações BET e DRK foram utilizadas para a obtenção de dados a pressões relativas baixas e muito baixas, respectivamente, e os factores de calibração utilizados para determinar o valor da área superficial com base na isotérmica padrão e referência foram:

$$F_s(E) = A_s(N_2)\{E\} / n_{0,4}\{E\} = 442.46 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} [97] \quad 3.10$$

$$F_s(N) = A_s(N_2)\{N375\} / n_{0,4}\{N375\} = 249.13 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1} \quad 3.11$$

A diferença dos factores de calibração utilizados evidencia a diferença na forma como os dados padrão com base no Elftex120 e a referência com base no N375 foram definidos. Os dados padrão com base no Elftex120 foram determinados por combinação da adsorção em diferentes negros de fumo e o factor de calibração é função da média das áreas superficiais e da capacidade adsortiva para uma pressão relativa de 0.4 de todos os negros de fumo.

As representações α_s , utilizando as duas referências para a adsorção de $C(CH_3)_4$ nos negros de fumo, são apresentadas nas figuras 3.57 e 3.58. Quando utilizamos o N375 como referência, o Elftex120 apresenta um pequeno desvio positivo para a gama das altas pressões e na zona de baixas pressões, este negro de fumo evidencia um pequeno desvio negativo. Estes desvios da linearidade são indicativos da presença de forças de interacção diferentes entre a superfície destes dois negros de fumo com o $C(CH_3)_4$. Na realidade, o N375 apresenta valores de C e de E_0 superiores aos obtidos no Elftex120 indicando a presença de forças de interacção mais fortes.

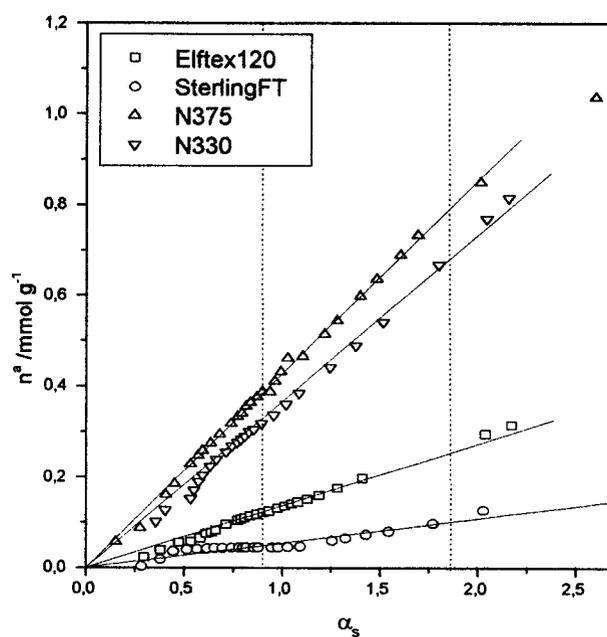


Figura 3.57 Representações α_s da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K. Referência: N375.

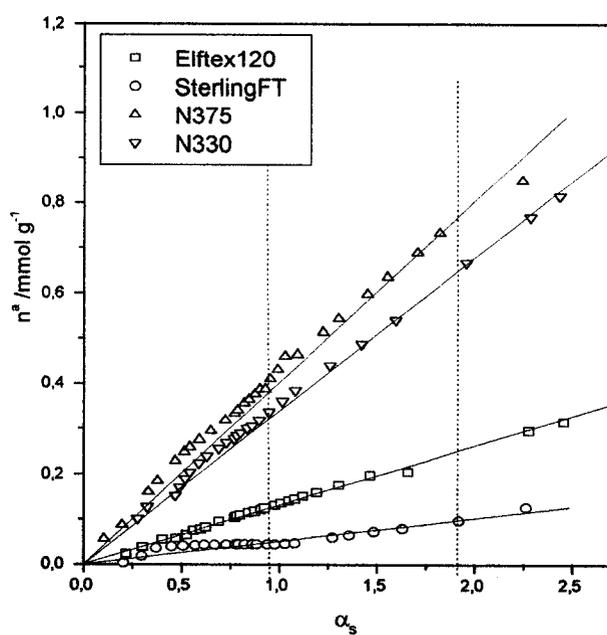


Figura 3.58 Representações α_s da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K. Referência: Eiftex120.

As áreas superficiais obtidas com recurso ao método α_s apresentam um desvio na ordem dos 6%, face aos valores obtidos através da adsorção de N_2 a 77K, dados esses que estão incluídos na tabela 3.18.

Quando o Elftex120 é utilizado como padrão é agora evidente o desvio positivo a baixas pressões para os outros três negros de fumo. Quando comparamos o valor de C e de E_0 dos quatro negros de fumo, o Elftex120 é o que apresenta os valores mais baixos. As áreas superficiais dos quatro negros de fumo determinadas com base neste padrão apresentam desvios que vão até 7% face aos valores determinados por adsorção de N_2 a 77 K.

A comparação entre os resultados obtidos com base nos dados padrão (Elftex120) ou na referência (N375) permite sugerir a utilização de qualquer um destes dados, considerando a possibilidade de um desvio máximo de 7% no valor das áreas superficiais. Como os resultados obtidos, com base na utilização dos dados padrão disponíveis e nos dados referência definidos, são idênticos, parece-nos recomendável a utilização dos dados referência obtidos com base na adsorção no N375. Este negro de fumo apresenta como vantagem face ao Elftex120, o facto de possuir uma área superficial superior, o que em termos práticos é conveniente, principalmente na recolha de dados experimentais a pressões relativas muito baixas.

Tabela 3. 18 Resultados da análise das isotérmicas de neopentano a 273 K nos negros de fumo, pelo método α_s .

Amostra	$A_s(N_2)$ / $m^2 g^{-1}$	$A_s(Elftex120)$ / $m^2 g^{-1}$	$A_s(N375)$ / $m^2 g^{-1}$
Elftex 120	37.5	37.5	35.1
N375	107.2	114.5	107.2
N330	84.8	94.7	89.4
SterlingFT	12.4	12.4	12.5

3.3.5.2 Adsorção de neopentano nas séries Maxsorb e Takeda

A adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K foi também realizada nas amostras das séries Maxsorb e Takeda e as isotérmicas estão representadas na figura 3.59. Na série Maxsorb, as isotérmicas obtidas são do tipo I e completamente reversíveis, mas na série Takeda só em TX2 se verificou uma fraca adsorção de $C(CH_3)_4$ o que indica a presença de alguns microporos cujas dimensões são acessíveis ao neopentano, mas onde a adsorção é activada. Em T5A e T4A, a adsorção de $C(CH_3)_4$ foi reduzida e manifestou-se por estados de não equilíbrio. As moléculas de $C(CH_3)_4$ têm um diâmetro cinético da ordem de 0.6 nm e os carvões activados desta série têm dimensões médias de entradas de poros mais estreitas, não sendo por isso acessíveis ao neopentano [139].

Na série Maxsorb recorremos à equação DR para determinar o volume microporoso acessível às moléculas de neopentano, o valor médio do tamanho de poros e a energia característica de adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K, apresentando-se os valores na tabela 3.19. Verificamos que, o volume acessível às moléculas de $C(CH_3)_4$ na série Maxsorb é igual ao volume acessível às moléculas dos adsorativos já referidos.

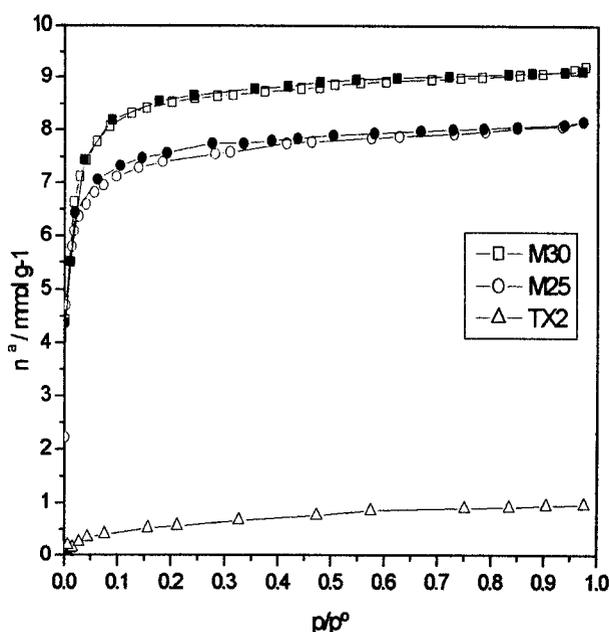


Figura 3.59 Isotérmicas de adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K na série Maxsorb e em TX2.

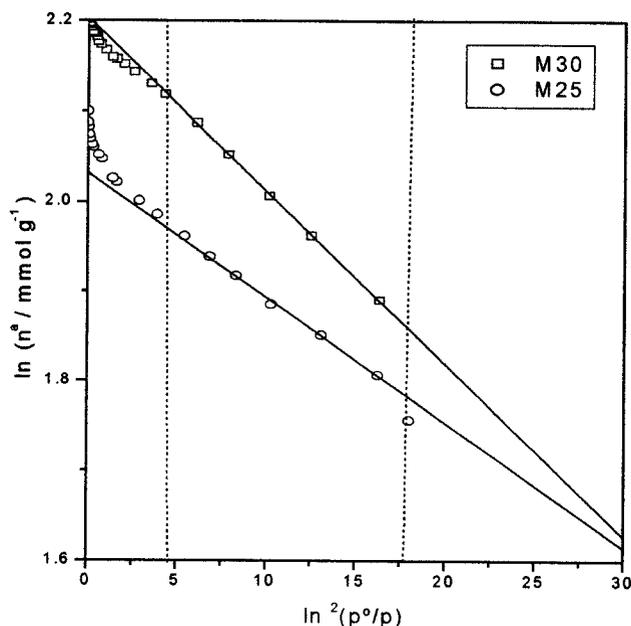


Figura 3.60 Representações DR da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K na série Maxsorb.

Com base nos dados referência e nos dados padrão, obtiveram-se as representações α_s da adsorção de $C(CH_3)_4$ nas amostras da série Maxsorb, que se apresentam nas figuras 3.61 e 3.62. As duas amostras exibem gamas de linearidade muito semelhantes e as áreas externas e os volumes microporosos determinados nestas amostras estão incluídos na tabela 3.19. Verifica-se uma consistência dos resultados face à utilização da referência definida ou do padrão já disponível e como a definição dos dados referência foi alvo de cuidados idênticos aos dispensados para a definição de dados referência para o benzeno, metanol e diclorometano, esta concordância de resultados, confere uma certa confiança na utilização dos dados referência.

Tabela 3.19 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção do $C(CH_3)_4$ a 273 K, pelo método α_s e pela equação DR.

	$A_s(E)$	$V_s(E)$	$A_s(N375)$	$V_s(N375)$	V_{DR}	E_0	dp
Amostra	$/ m^2 g^{-1}$	$/ cm^3 g^{-1}$	$/ m^2 g^{-1}$	$/ cm^3 g^{-1}$	$/ cm^3 g^{-1}$	$/ kJ mol^{-1}$	$/ nm$
M30	34	1.03	36	1.03	1.06	16.52	2.10
M25	35	0.91	36	0.91	0.91	18.82	1.45
TX2	26.2	0.074	36	0.075	---	---	

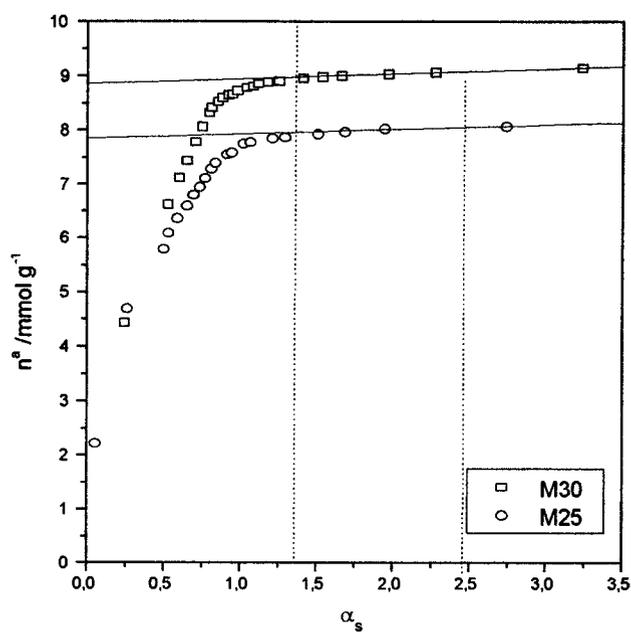


Figura 3.61 Representações α_s da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K na série Maxsorb.

Referência: N375.

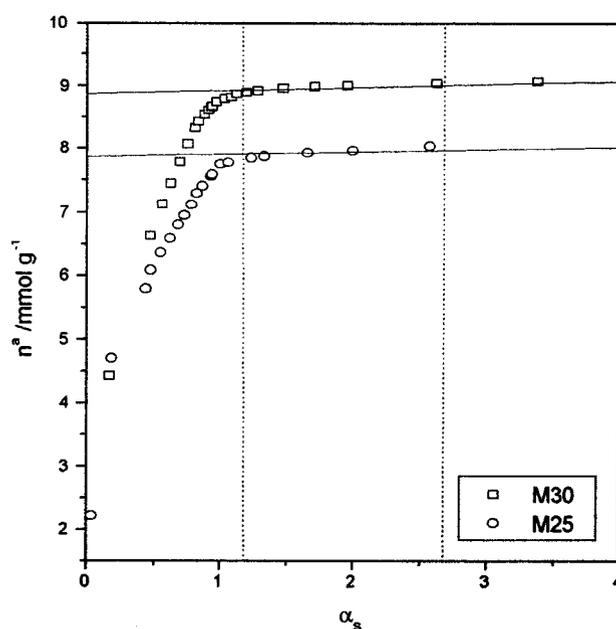


Figura 3.62 Representações α_s da adsorção de $C(CH_3)_4$ a 273 K na série Maxsorb.

Referência: Eftex120.

3.3.6 Adsorção de dióxido de carbono

3.3.6.1 Adsorção de dióxido de carbono nas séries Maxsorb e Takeda

A adsorção de CO₂ a 273 K foi realizada em materiais de carbono superactivados e em materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular. Na gama de pressão que é possível obter a adsorção de CO₂ a 273 K, este só é adsorvido nos ultramicroporos, sendo esta uma maneira eficaz de obter o volume poroso que não é acessível às moléculas de N₂ a 77 K. A adsorção de CO₂ foi realizada como meio de validação dos resultados obtidos através da adsorção de CH₃OH a 298 K.

À temperatura ambiente, as instalações laboratoriais disponíveis não permitem atingir pressões superiores a 1bar, e por esta razão, a adsorção de CO₂ a 273 K só foi realizada até uma pressão relativa de aproximadamente 0.03. Às fracções das isotérmicas obtidas nesta gama de pressão relativa, que se apresentam nas figuras 3.63 e 3.65, aplicámos a equação DR, e a partir das representações incluídas nas figuras 3.64 e 3.66 foi possível determinar os valores de volume microporoso nos carvões activados e superactivados, que estão incluídos na tabela 3.20.

A limitação imposta pelas condições experimentais impede a obtenção de isotérmicas completas para a adsorção de CO₂ a 273 K e, por esta razão, não ponderamos esta parte do trabalho em termos de definição de dados padrão.

Na série Maxsorb quando comparamos os volumes microporosos obtidos através da adsorção de CO₂ a 273 K e de N₂ a 77 K, verifica-se que os valores são semelhantes, indicando que todos os microporos são igualmente acessíveis aos dois adsorvivos. Na série Takeda, na amostra TX2 o volume determinado pela adsorção dos dois gases é idêntico, mas nas amostras T5A e T4A o volume microporoso obtido por adsorção de CO₂ a 273 K é ligeiramente superior ao determinado por adsorção de N₂ a 77 K. O caso particular é mesmo a amostra T3A, que é um peneiro molecular face ao azoto, mas que adsorve CO₂ e como já foi referido anteriormente também adsorve CH₃OH. Estes resultados em conjugação com os resultados obtidos com o metanol permitem confirmar que esta amostra possui um volume microporoso na ordem de 0.16 cm³g⁻¹, mas cujas dimensões das entradas dos poros são inferiores à dimensão crítica para a adsorção de N₂ a 77 K.

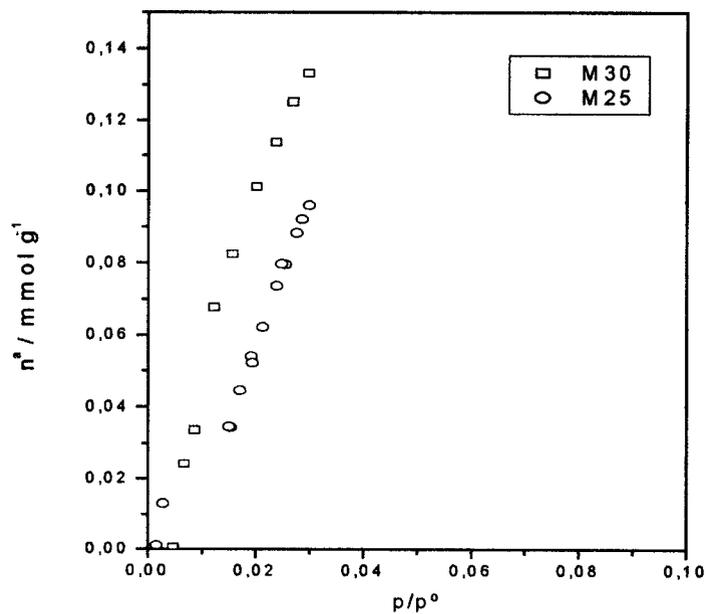


Figura 3. 63 Isotérmicas de adsorção de CO₂ a 273 K na série Maxsorb.

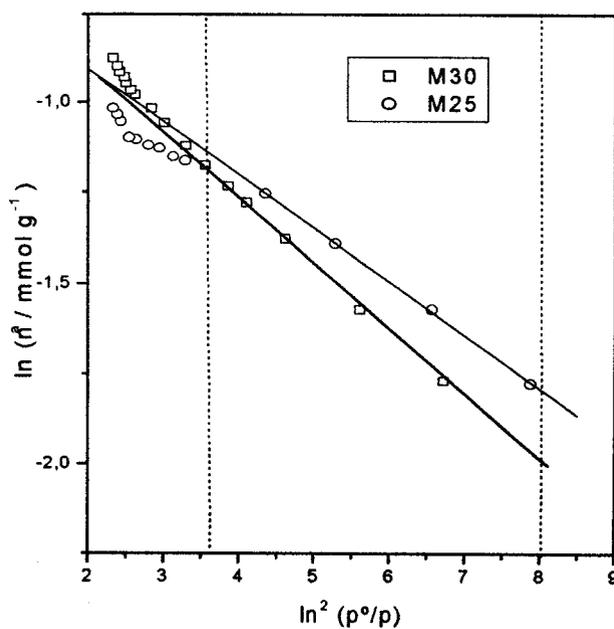


Figura 3. 64 Representações DR da adsorção de CO₂ a 273 K na série Maxsorb.

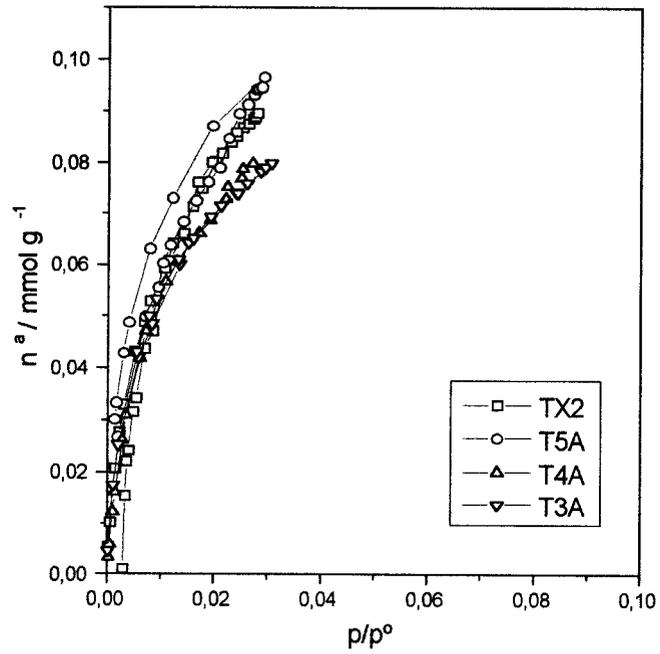


Figura 3. 65 Isotérmicas de adsorção de CO₂ a 273 K na série Takeda.

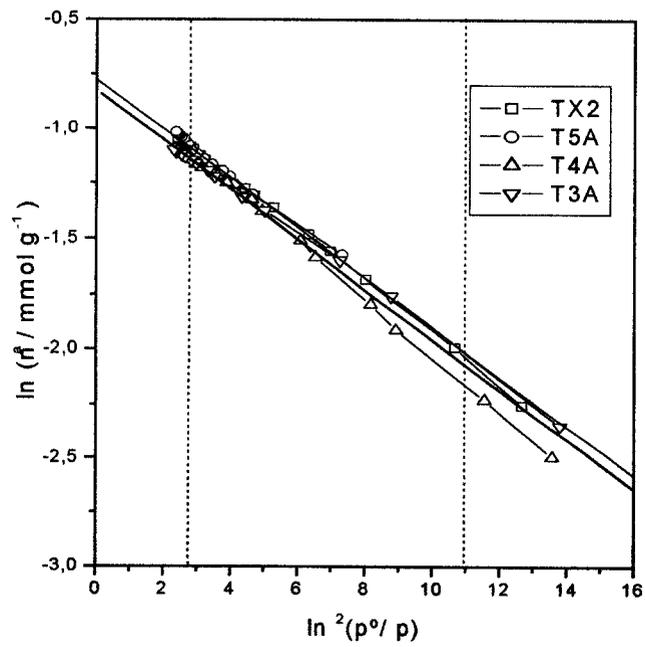


Figura 3.66 Representações DR da adsorção de CO₂ a 273 K na série Takeda.

Para apoiar os nossos resultados verificamos que, já alguns trabalhos realizados com recurso à adsorção de CO₂ a 273 K e de N₂ a 77 K em carvões activados, permitiram concluir que em materiais que possuem microporosidade estreita, o volume obtido por adsorção de CO₂ pode ser concordante ou superior ao obtido por adsorção de N₂ [169] Para os carvões activados que possuem uma distribuição de tamanho de poros mais larga, o volume microporoso obtido a partir da adsorção de N₂ a 77 K é superior ao obtido a partir da adsorção de CO₂. Esta diferença é justificada pela dificuldade experimental de obtenção da adsorção de CO₂ a 273 K, para pressões relativas superiores a 0.03 p/p⁰, pois na realidade, os supermicroporos e os mesoporos só são preenchidos para valores de pressão relativa superiores quando a equação DR já não é aplicável [169].

Se compararmos os volumes microporosos dos Maxsorb, em termos de volumes totais determinados pelo método α_s , verifica-se que $V_s(N_2) > V_s(CH_3OH)$, como é possível confirmar pelos resultados apresentados nas tabelas 3.6 e 3.11. Com base nos resultados apresentados na tabela 3.20, quando compararmos o volume microporoso obtido pela equação DR, verificamos que $V_{DR}(N_2) < V_{DR}(CH_3OH) \approx V_{DR}(CO_2)$. Estes resultados serão comentados mais adiante e as diferenças serão postas em evidência no quadro de uma discussão geral dos volumes microporosos determinados com os vários adsortivos pelos diferentes métodos.

Tabela 3.20: Resultados da análise pela equação DR das isotérmicas de adsorção de CO₂ a 273 K nas amostras das séries Maxsorb e Takeda.

Amostra	$V_{DR}(N_2)$ / cm ³ g ⁻¹	$V_{DR}(CH_3OH)$ / cm ³ g ⁻¹	$V_{DR}(CO_2)$ / cm ³ g ⁻¹	E_0 / kJ mol ⁻¹	d_p / nm
M30	0.78	1.13	1.05	14.5	3.50
M25	0.74	0.89	0.98	16.9	1.96
TX2	0.23	0.21	0.22	27.2	0.66
T5A	0.15	0.20	0.18	27.5	0.67
T4A	0.14	0.19	0.18	27.3	0.68
T3A	--	0.16	0.16	30.7	0.56

3.3.7 Adsorção de água

A água poderia ser um adsorvente muito utilizado para a caracterização estrutural dos vários materiais devido à grande disponibilidade deste adsorvente e pelas características da molécula. Como vantagem, possui uma pressão de vapor que permite realizar trabalhos de adsorção a temperaturas próximas da temperatura ambiente e uma área relativamente pequena. Mas, por ser polar, a sua utilização é menor quando comparada com as moléculas apolares devido à complexidade das interacções adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato [82]. Na adsorção de vapor de água as interacções entre as moléculas do adsorvato são mais fortes do que as estabelecidas com a superfície dos carvões activados, enquanto que, com os outros vapores, nomeadamente, os que são apolares, se verifica o inverso. Finalmente, a adsorção de água é muito influenciada pela presença de pontes de hidrogénio que se estabelecem entre a mesma e os grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões activados, dando lugar a interacções específicas [172, 170].

3.3.7.1 Adsorção de água nos negros de fumo

A adsorção de água a 298 K foi realizada nos negros de fumo e as isotérmicas estão ilustradas na figura 3.65. De um modo geral, estas podem ser identificadas com o tipo III, segundo a classificação da IUPAC. Como os negros de fumo contêm poucos heteroátomos na superfície, a adsorção de água é inicialmente muito fraca e só à medida que a pressão aumenta vai ocorrendo a formação de “clusters” e a quantidade de água adsorvida aumenta. A adsorção de água nos negros de fumo é muito influenciada pela presença de grupos oxigenados, e nesta situação é difícil definir uma isotérmica padrão. Na realidade, a água pode adsorver-se fisicamente mas também quimicamente e neste caso a definição de dados padrão torna-se irrealista.

As representações DRK, apresentadas na figura 3.68, confirmam a dificuldade da aplicação dos métodos e equações normalmente utilizados na análise de isotérmicas de adsorção dos diferentes adsorventes. Com base na figura 3.68 é difícil identificar uma zona linear que permita determinar a capacidade da monocamada e a energia característica de adsorção. Finalmente, a ausência de um degrau bem definido nestas isotérmicas também impede o uso do método BET.

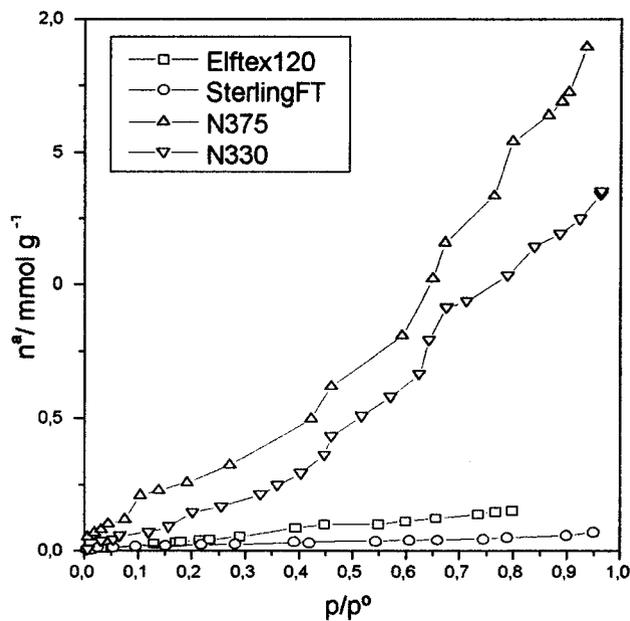


Figura 3.67 Isotérmicas de adsorção de H₂O a 298 K obtidas nos negros de fumo.

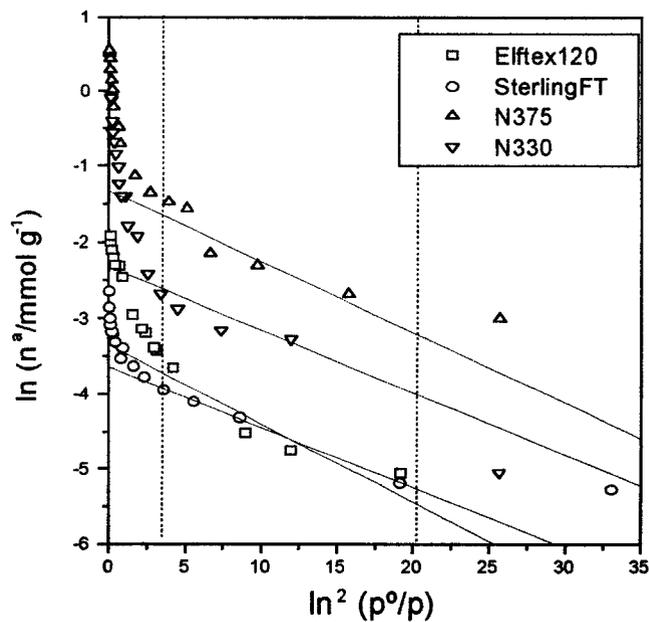


Figura 3.68 Representações DRK da adsorção de H₂O a 298 K nos negros de fumo.

3.3.7.2 Adsorção de água na série Maxsorb e Takeda

A adsorção de vapor de água foi também realizada nas amostras das séries Maxsorb e Takeda, mas a reprodutibilidade das isotérmicas, depende do tempo de equilíbrio esperado entre cada leitura, ou então a realização das mesmas requer um tempo de equilíbrio extremamente longo. As isotérmicas são apresentadas nas figuras 3.69 a 3.73 e é possível observar que estas não são reversíveis devido à presença de adsorção química de vapor de água na superfície dos sólidos.

A forma das isotérmicas na série Maxsorb evidencia a contribuição dos centros activos para o aumento da adsorção de água na parte inicial da isotérmica. A amostra M25 contém uma percentagem de oxigénio superior à de M30 e inicialmente a adsorção de vapor de água no M25 é ligeiramente superior à do M30.

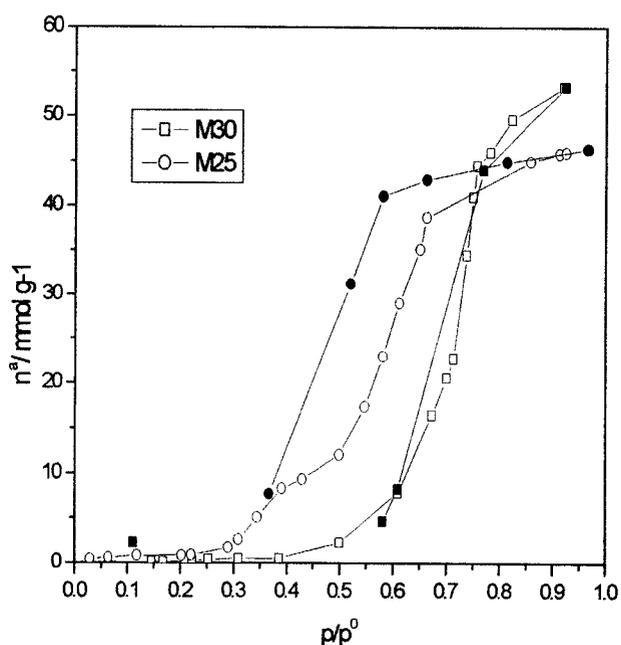


Figura 3.69 Isotérmicas de adsorção de H₂O a 298 K na série Maxsorb.

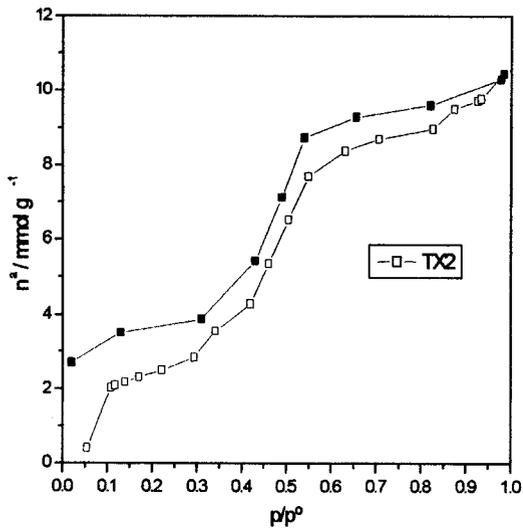


Figura 3.70 Isotérmicas de adsorção de H₂O a 298 K no TX2.

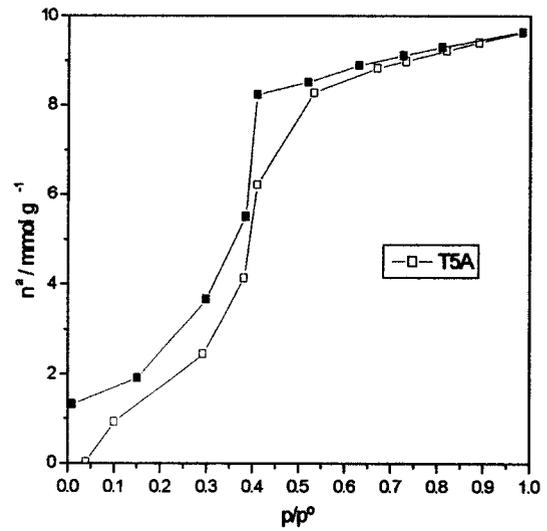


Figura 3.71 Isotérmicas de adsorção de H₂O a 298 K no T5A.

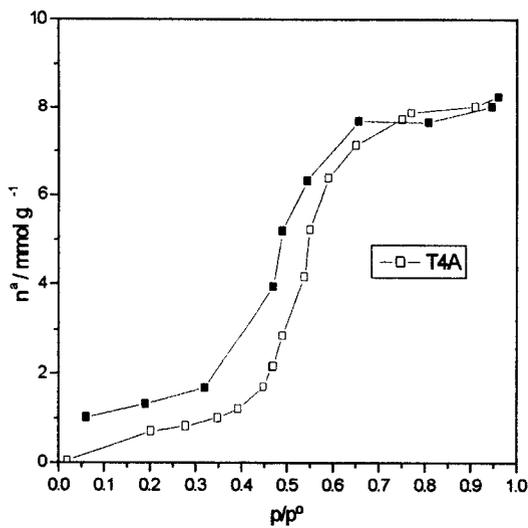


Figura 3.72 Isotérmicas de adsorção de H₂O a 298 K no T4A.

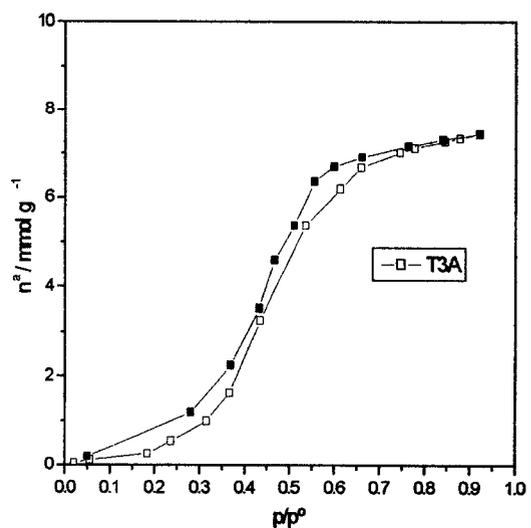


Figura 3.73 Isotérmicas de adsorção de H₂O a 298 K no T3A.

Na série Takeda a percentagem de oxigénio das quatro amostras é muito idêntica, o que nos leva a sugerir que as diferenças observadas são essencialmente devidas às diferenças dos tamanhos de poros.

Na série Maxsorb e Takeda, as isotérmicas de adsorção de água não foram analisadas com recurso aos métodos normalmente utilizados para esse fim, devido às dificuldades de obtenção de isotérmicas reprodutíveis e à ausência de zonas de linearidade nas diferentes representações gráficas. Com base nestas isotérmicas apenas seria possível determinar o volume microporoso com base na regra de Gurvich, a partir da quantidade adsorvida para uma pressão relativa de 0.95.

Com base nas isotérmicas de adsorção de água nos negros de fumo ou nos carvões microporosos não é possível identificar qual o tipo de interações presentes entre as moléculas de água e a superfície do adsorvente. Rodriguez-Reinoso et al. [172] propuseram que a adsorção de água, em materiais microporosos, para pressões relativas inferiores a 0.3 é controlada pela química superficial, mas que para pressões superiores a adsorção de água é controlada essencialmente pela microporosidade.

3.3.8 Curvas características de adsorção de vários adsortivos

Um pré-requisito para a determinação das distribuições de tamanhos de poros nos vários adsorventes é que os dados correspondam a estados de equilíbrio e parece razoável sugerir que a obtenção da curva característica única através da adsorção de vários adsortivos é uma boa evidência de que esta condição se verificou. Para testar esta suposição, foram utilizadas as amostras das séries Maxsorb e Takeda, partindo da adsorção de uma gama variada de adsortivos e cujas curvas características estão incluídas nas figuras 3.74 a 3.79. Por outro lado, a possibilidade de extrapolar a adsorção de um único adsortivo a vários adsortivos, com recurso a um ajuste dos parâmetros adequados, seria algo que permitiria uma economia considerável de tempo [161].

Nas amostras da série Maxsorb verifica-se uma boa concordância na curva característica de adsorção de CH_3OH , CH_2Cl_2 , C_6H_6 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ e parcialmente para a H_2O , mesmo depois do valor de β para a água ter sido ajustado, dentro da gama de valores tabelados [115]. Os desvios são perceptíveis para as moléculas de maiores dimensões, e mais notórios para valores de potencial superiores a $12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que corresponde a uma gama de pressões inferiores a $0,05 p^\circ$. Refira-se, no entanto que, as curvas correspondentes à adsorção de azoto exibem um comportamento completamente diferente face aos outros adsortivos.

Com base nos trabalhos de Carrott et al. [139] verificou-se que o tamanho médio de poros, no M25 e o M30, é de 1.40 e 1.65 nm respectivamente, enquanto, outros autores [119] recorrendo à diferença entre a área específica total e a área externa, determinaram para o M30 um tamanho de poro de 1.71 nm, o que corresponde a dimensões 4 a 5 vezes superiores ao tamanho da molécula de azoto. O comportamento ondulatório da curva característica de adsorção de azoto na série Maxsorb pode corroborar a ideia de que o preenchimento dos poros se faz em duas etapas distintas. Apenas a curva correspondente à adsorção de N_2 a 77 K apresenta este comportamento, o que permite como previsto pelas simulações moleculares expor as situações seguintes: primeiro, o sólido é mais rígido a 77 K; segundo, a monocamada a esta temperatura é mais compacta e forma-se a p/p° inferior antes do preenchimento volúmico, enquanto que, com os outros adsortivos os dois processos ocorrem em simultâneo.

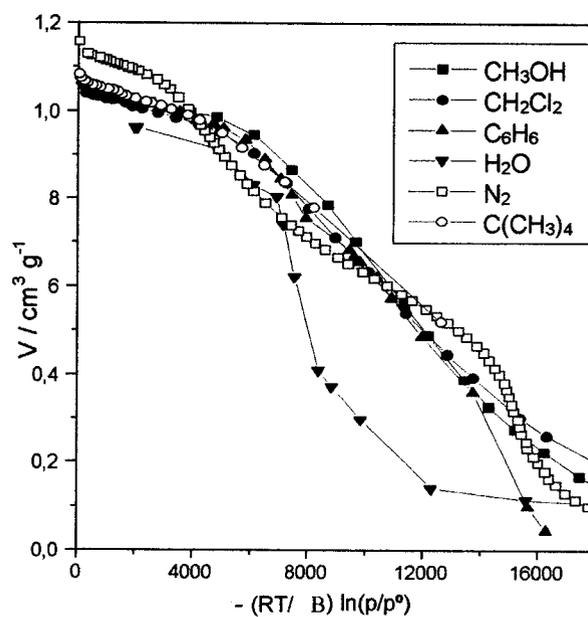


Figura 3.74 Curvas características de adsorção no M30.

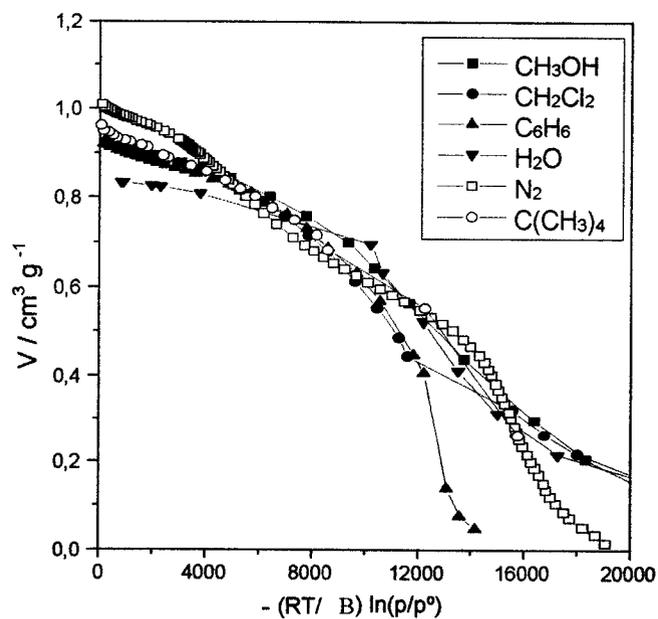


Figura 3.75 Curvas características de adsorção no M25.

Os trabalhos de Jaroniec et al. [119, 171] permitiram verificar que na maior parte dos casos a representação das curvas de potencial de adsorção de azoto, em materiais com supermicroporos, exibiam 2 picos. O pico a um valor de energia mais elevado foi identificado com a cobertura da superfície interna dos poros, e o pico a um valor de energia mais baixo com o preenchimento do espaço existente entre as paredes dos poros já cobertas. O mínimo entre os dois picos foi identificado com o preenchimento da monocamada, o que permite obter a capacidade da mesma e a área interna dos poros.

Na série Takeda não seria de esperar concordância entre as curvas dos vários adsorptivos devido ao efeito de peneiro molecular dos mesmos. Neste caso experimentou-se uma normalização das curvas características, face ao volume microporoso da respectiva amostra, ou seja (V_{ads} / V_s), onde V_{ads} é o volume de adsorptivo adsorvido e V_s é o volume microporoso total determinado com esse adsorptivo e verificou-se uma boa concordância das curvas, que se apresentam nas figuras 3.76 a 3.79. Embora estas amostras exibam propriedades de peneiro molecular face a alguns adsorptivos, a gama de linearidade desta curva é extensa em todas as amostras, sendo os desvios notórios para valores de potencial superiores a 10 kJ mol^{-1} . As curvas de azoto, ilustradas na figura 3.79, exibem um comportamento idêntico dentro da série e diferem da série Maxsorb, não exibindo comportamento ondulatório. Finalmente, conclui-se que as amostras da série Takeda possuem microporos com tamanhos inferiores a duas vezes o tamanho da molécula de azoto, e que neste caso, o preenchimento dos poros ocorre numa só etapa.

A possibilidade de utilização da TVFM na série Takeda foi algo de inesperado, mas permitiu confirmar que, embora a modificação superficial induza nestas amostras as propriedades de peneiro molecular já bem identificadas, a natureza fundamental da distribuição dos poros manteve-se essencialmente a mesma.

A aplicação da equação DR requer alguns cuidados e Stoeckli, em 1994 [99], refere a necessidade de ponderação, visto que, na representação em causa uma pequena variação no declive da zona onde a regressão linear é efectuada equivale a uma grande diferença no volume microporoso. É também referido que o uso da equação DS para a determinação das PSD requer os mesmos cuidados, porque esta assenta na equação DR, sendo necessário identificar a zona a partir da qual os dados experimentais desviam dos processos de preenchimento volúmico dos poros [122].

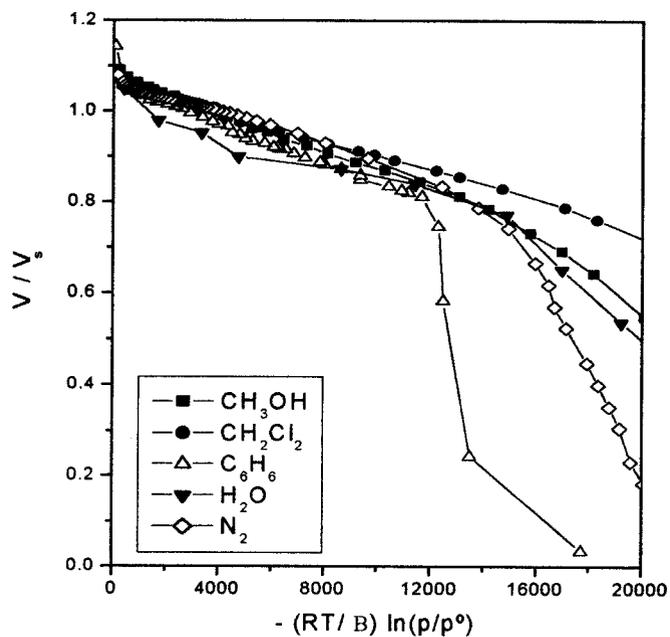


Figura 3.76 Curvas características de adsorção na amostra TX2.

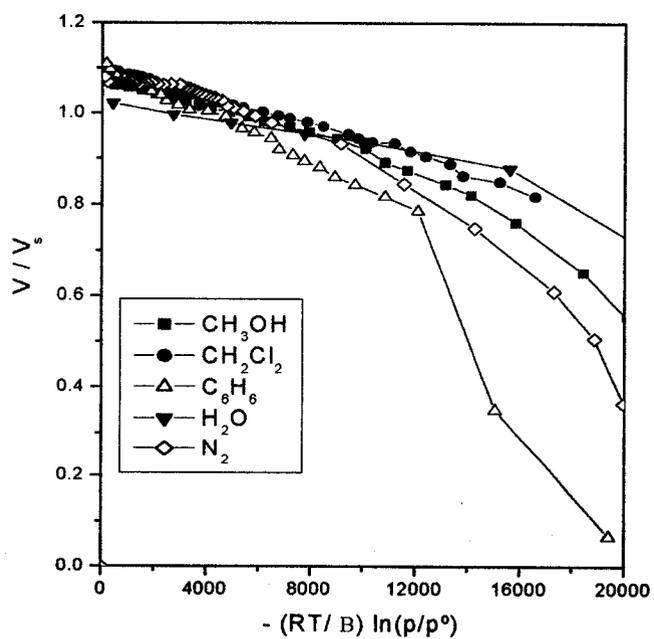


Figura 3.77 Curvas características de adsorção na amostra T5A.

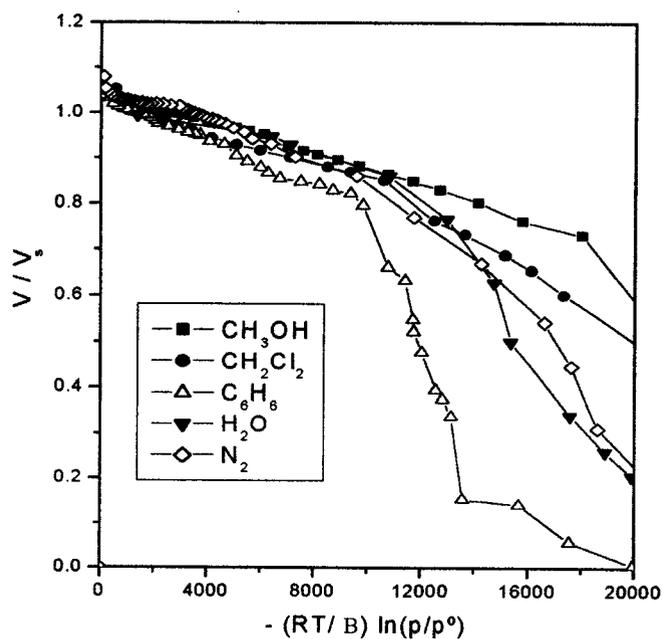


Figura 3.78 Curvas características de adsorção na amostra T4A.

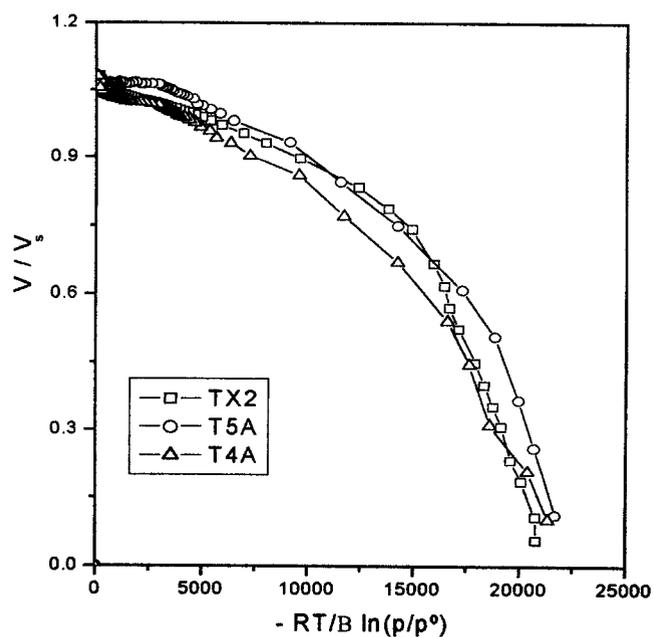


Figura 3.79 Curvas características da adsorção de N_2 a 77 K na série Takeda.

3.3.9 Calores de adsorção determinados por cromatografia de fase inversa

O calor de adsorção de vários adsorvivos com dimensões e polaridades diferentes foi determinado em alguns negros de fumo e nos carvões superactivados. O calor isostérico de adsorção de uma selecção apropriada de adsorvivos polares e apolares permite obter informação sobre a natureza química e estrutural do adsorvente [112].

O método de trabalho foi detalhado na parte experimental e os adsorvivos utilizados foram o metano, metanol, etano, propano, diclorometano, n-pentano, n-hexano, ciclohexano e benzeno. O recurso à equação de Van Deemter permitiu fixar as condições de trabalho, através da identificação do valor mínimo da altura equivalente a um prato teórico (HETP), sendo que, este corresponde às condições de trabalho para as quais a coluna é mais eficaz [163]. Com as amostras da série Maxsorb, a altura mínima equivalente a um prato teórico foi de 0.7 mm, valor que é muito próximo dos valores determinados por Carrott et al. [153] e as curvas de Van Deemter obtidas para o M25 para uma temperatura de 200 °C, estão apresentadas na figura 3.80.

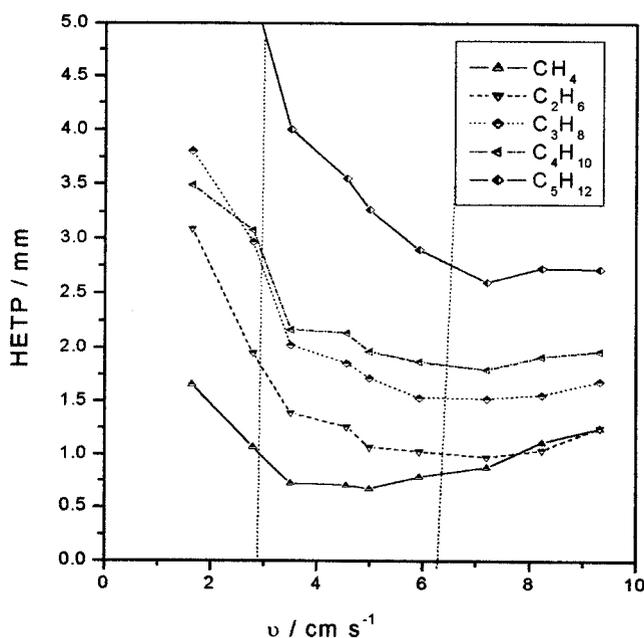


Figura 3. 80 Curvas de Van Deemter, obtidas para alguns adsorvivos a 473 K em M25.

Os tempos de retenção de cada adsorvivo foram corrigidos, face ao tempo morto da coluna. Em IGC o tempo morto é frequentemente determinado com recurso a um gás bastante volátil e que apresenta um tempo de retenção quase nulo, sendo normalmente utilizados o H_2 ou CH_4 . No decorrer deste trabalho o metano foi o adsorvivo empregue na identificação do tempo morto. Para a correcção do tempo morto do metano foi utilizado o tempo de retenção do mesmo, mas para uma temperatura de 493 K.

Os cromatogramas dos vários adsorvivos apresentavam picos que não eram completamente simétricos, no entanto, o volume de retenção não era dependente da quantidade injectada, o que possibilita a utilização da lei de Henry. Em condições de diluição infinita, teoricamente a lei de Henry será obedecida, o que permite determinar o volume de retenção e convertê-lo em volume de retenção específico, através da equação 1.49. O volume de retenção específico pode ser relacionado com o calor de adsorção, como foi descrito na introdução, através da equação 1.51. A representação gráfica de $\ln V_g$ em função de $1/T$ permite calcular o calor isostérico de adsorção [147, 165].

Para coberturas superficiais muito pequenas, ou próximas de zero, as interacções laterais adsorvato-adsorvato são desprezadas, e os calores isostéricos de adsorção determinados podem ser considerados como o negativo da entalpia diferencial de adsorção e são atribuídas às interacções entre o adsorvente e o adsorvato.

Na figura 3.81 é possível verificar que para uma gama de temperaturas entre 313 e 550 K as representações gráficas de $\ln V_g$ em função de $1/T$ são lineares. Neste caso, o adsorvente utilizado é o M25, mas as representações eram semelhantes para o M30 e exibiam uma zona de linearidade para os adsorvivos mais pequenos no Elftex 120 e no SterlingFT. Refira-se que com os adsorventes utilizados, o tempo de retenção não é influenciado pela quantidade de adsorvivo injectado, as representações de $\ln V_g$ em função de $1/T$ são lineares e os valores de ΔH_2 entre dois hidrocarbonetos não ramificados são constantes, sendo estes os critérios de validação do trabalho efectuado.

Foram determinados os calores isostéricos de adsorção para os vários adsorvivos, nos diferentes sólidos, e esses dados estão incluídos na tabela 3.21. No entanto, na série Takeda não foi possível efectuar este tipo de estudo, porque estas amostras são fornecidas sob a forma de grânulos e a existência de caminhos preferenciais no interior

da coluna impede a reprodutibilidade dos resultados. A utilização destas amostras sob uma forma de pó seria infrutífera porque destruiria a cobertura polimérica que define o tamanho da entrada dos poros.

Verificou-se que, de uma maneira geral, nos materiais microporosos, os calores de adsorção são superiores aos obtidos nos negros de fumo. Por sua vez, os calores de adsorção medidos nos negros de fumo não grafitizados são ligeiramente superiores aos obtidos nos negros de fumo grafitizados, o que corrobora os resultados publicados por Sing e que também são incluídos como termo de comparação na tabela 3.21 [112]. Os hidrocarbonetos lineares apresentam calores isostéricos de adsorção ligeiramente superiores aos ramificados da mesma série. Finalmente, os adsorativos polares, como o metanol, apresentam uma interação específica mais forte com os adsorventes não grafitizados do que com os grafitizados.

A diferença da energia de adsorção entre adsorativos polares e apolares com idênticas dimensões e polarizabilidade permite determinar a contribuição da energia específica nas interações que ocorrem durante o processo de adsorção [112]. Quando utilizamos o metanol e o metano, verificamos que nos Maxsorb esta diferença é da ordem de 21 kJ mol^{-1} , enquanto que, no Elftex120 a diferença é de 14 kJ mol^{-1} e no SterlingFT, a diferença é apenas de 9 kJ mol^{-1} .

Com base na figura 3.83 e na tabela 3.21, calculou-se que a diferença dos calores de adsorção entre os hidrocarbonetos sucessivos dentro da série Maxsorb é quase constante, sendo $\Delta H_2 \sim 15 \text{ kJ mol}^{-1}$. O M25 apresenta uma microporosidade ligeiramente mais estreita do que o M30 e os respectivos calores isostéricos de adsorção são ligeiramente superiores. No Elftex 120 o $\Delta H_2 \sim 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ é também quase constante dentro da série dos hidrocarbonetos lineares, embora este valor seja inferior ao determinado na série Maxsorb.

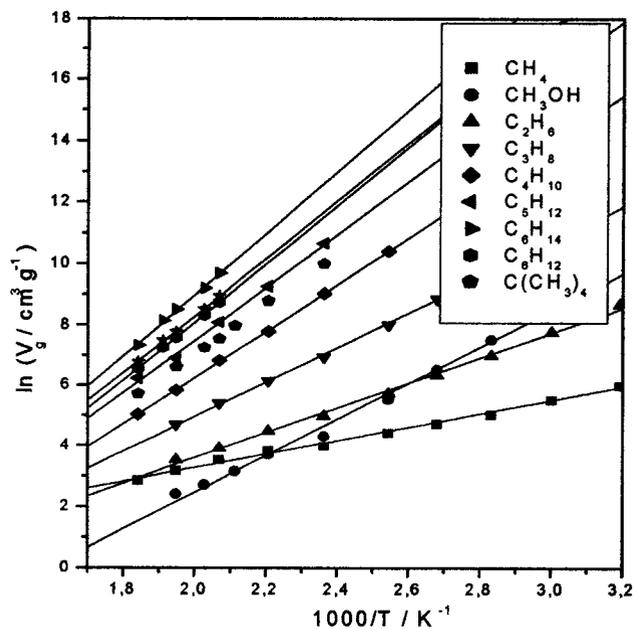


Figura 3.81 Representações de $\ln V_g$ em função de $1/T$ no M25.

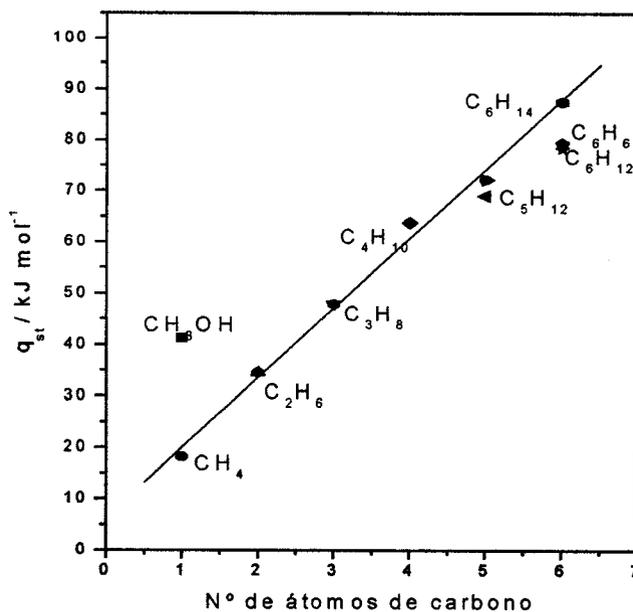


Figura 3.82 Calores de adsorção no M25 em função do número de átomos de carbono dos hidrocarbonetos.

Tabela 3.21 Calores isostéricos de adsorção dos vários adsorptivos em diferentes adsorventes, provenientes de várias referências, expressos em kJ mol^{-1} .

Adsorptivo	M30	M25	Elftex 120	Sterling FT	Sing		Carrott	Grajek
					Ung	Graf		
CH_4	18.3	18.5	13.6	9.5	13	11	---	
CH_3OH	39.3	41.2	27.2	16,2	27	17	--	
C_2H_6	27.9	34.5	20.6	17.1	20	18	28	
C_3H_8	43.4	47.8	26.8	21.6	26	23	39	
C_4H_{10}	59.0	63.8	34.1	27.2	32	32	52	
C_5H_{12}	72.7	72.1	40.7		38	36	63	
C_6H_{14}	78.7	87.5	48.8		43	42	65	75.9
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	62.7	69.0	35.4				57	60.6
CH_2Cl_2	---	46.1	---					
C_6H_{12}	78.8	79.4	40.7				66	72.4
C_6H_6	76.9	78.3	41.8		43	43		75.9

Na tabela 3.21, os calores de adsorção retirados de Sing [112] foram determinados em negros de fumo, onde utilizámos a abreviatura Graf para grafitizados e Ung para não grafitizados. Os calores de adsorção determinados por Carrott et al. [153] foram obtidos em carvões activados, com microporos na ordem dos 2 nm. Por seu lado, Grajek et al. [147] determinaram os calores de adsorção, de vários adsorptivos, em carvões activados com volumes microporosos entre $0.4\text{-}0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

De uma maneira geral, os calores isostéricos de adsorção determinados na série Maxsorb para todos os adsorptivos parecem relativamente elevados. Também Sing [112] refere trabalhos realizados por alguns grupos de investigação, para os quais os calores isostéricos de 57 e 67 kJ mol^{-1} determinados respectivamente para o n-butano e n-pentano, em carvões microporosos são considerados elevados. Estes resultados são atribuídos à presença de microporosidade estreita neste tipo de adsorventes. No entanto, como os calores isostéricos determinados nos carvões da série Maxsorb são inferiores a duas vezes os valores obtidos em materiais não porosos, isto permite referir que estes materiais tem microporos em forma de fenda e cujo diâmetro é superior a um tamanho molecular do adsorptivo em análise, mas inferior a duas vezes o tamanho do mesmo.

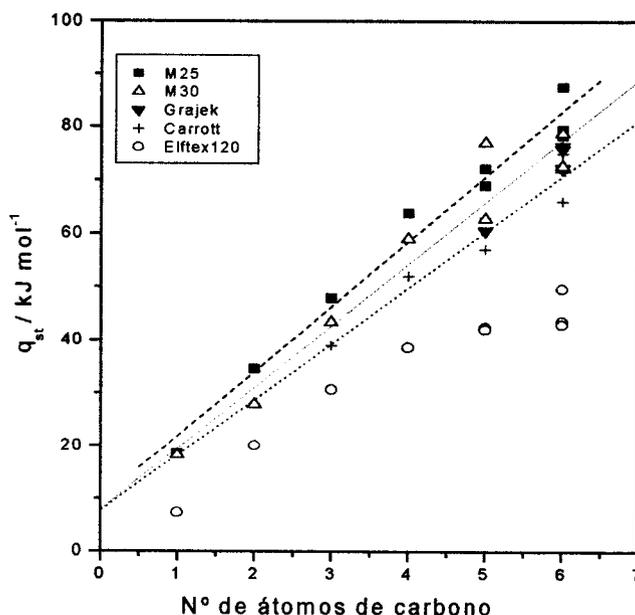


Figura 3.83 Calores isostéricos de adsorção em função do número de átomos de carbono do adsorvente, obtidos por diferentes grupos de investigação.

Os valores dos calores isostéricos de adsorção elevados, determinados nos Maxsorb, parecem inconsistentes com a forma das isotérmicas de adsorção dos diferentes adsorventes que sugerem a presença de poros largos. Estes valores podem indicar a presença de alguns poros estreitos e que são responsáveis pelos valores elevados dos calores isostéricos de adsorção.

O recurso à IGC torna-se interessante, pois a adsorção de moléculas polares e apolares, em concentrações infinitamente diluídas, permite a obtenção de informações sobre a composição química e estrutural do adsorvente. Mas a quantificação e a distribuição dos sítios activos ou a determinação do tamanho dos poros só é possível com recurso a outras técnicas, tais como as medidas de adsorção de gases e vapores [112].

3.4 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÃO DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As isotérmicas de adsorção de gases e vapores são analisadas com base em alguns métodos bem identificados, como por exemplo, métodos empíricos (como t e α_s) e várias teorias e correspondentes equações (como BET, DA, FHH, entre outras). Os métodos e equações utilizados são baseados em pressupostos que impõem limitações ao uso indiscriminado dos mesmos numa gama completa de pressão relativa e em todos os tipos de adsorventes.

Com base na adsorção de cinco adsortivos e utilizando as duas séries de dados referência definidas é possível retirar algumas conclusões importantes. Para cada adsortivo foram inicialmente utilizadas as duas séries de dados, visto que se os dados forem aplicados em sólidos desconhecidos não é possível decidir à partida qual a melhor opção. No entanto, com base na obtenção de valores de áreas superficiais mais próximos dos obtidos pela adsorção de N_2 a 77 K, uma das referências foi sugerida em detrimento da outra. Para N_2 a 77 K e C_6H_6 a 298 K o sólido padrão sugerido é o Elftex 120, mas para CH_2Cl_2 , CH_3OH a 298 K e $C(CH_3)_4$ a 273 K, o sólido padrão recomendável é o N375. Na tabela 3.22 encontram-se resumidos os valores das áreas superficiais determinados nos diferentes negros de fumo, através da análise das isotérmicas de adsorção dos cinco adsortivos, pelo método α_s .

O valor da área superficial para o Elftex 120 obtido com base no azoto, metanol e benzeno é constante, ou seja um valor $37.5 \pm 0.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O valor da área calculado com o diclorometano e com o neopentano apresenta um desvio ligeiramente superior ao erro considerado, mas que se traduz por uma diferença máxima de $2.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ face ao valor referido. Para N375, o valor médio da área é de $107.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, se excluirmos o C_6H_6 cujo valor é ligeiramente diferente. Para N330, se considerarmos o metanol, o benzeno e o neopentano a área é de $89.7 \pm 1.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mas o azoto e o diclorometano exibem desvios superiores, que se traduzem por uma diferença máxima de $\pm 5.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Para SterlingFT, que não adsorve metanol, a área é de $12.9 \pm 0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabela 3.22 Valores das áreas superficiais dos negros de fumo determinados pelo método α_s com base nos dados referência definidos para os vários adsorvivos.

Amostra	A_s (N ₂) (Elftex120) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (CH ₃ OH) (N375) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (CH ₂ Cl ₂) (N375) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (C ₆ H ₆) (Elftex120) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (C(CH ₃) ₄) (N375) $/ m^2 g^{-1}$
Elftex 120	37.5	37.4	35.3	37.5	35.1
N375	107.2	107.2	107.2	119.2	107.2
N330	84.8	88.3	94.9	91.4	89.4
SterlingFT	12.4	----	13.2	13.4	12.5

Todos os valores das áreas parecem bastante razoáveis, visto que se traduzem por diferenças que variam entre 3 e 6.8%. Mas é de salientar que a referência utilizada influencia o valor da área superficial determinado pelo método α_s , sendo por isso sugerido que os dados padrão ou referência sejam definidos em sólidos completamente não porosos e que apresentem uma superfície quimicamente semelhante aos adsorventes em estudo.

Os dados referência foram também utilizados na análise de isotérmicas de adsorção em materiais microporosos. Quando comparamos, de uma forma global, os valores das áreas externas, parece justo referir que o metanol e o diclorometano não são os adsorvivos mais indicados para este fim. Nos Maxsorb, a diferença da área externa é muito grande, quando comparada com a área determinada através da adsorção de azoto, benzeno e neopentano, permitindo concluir que este valor carece de um ajuste face à quantidade que é adsorvida nos supermicroporos ou mesmo em alguns mesoporos pequenos. As isotérmicas de adsorção de CH₃OH e CH₂Cl₂ em M30 e M25 e as representações α_s exibem curvaturas bem marcadas, o que deixa evidenciar que os supermicroporos só são completamente preenchidos para valores de pressão relativa superiores a 0.4. Saliente-se que, quando são utilizados os dados referência com base no Elftex 120 ou no N375, a diferença entre os valores da área externa, com o mesmo adsorvivo, é de apenas 1%. Na série Takeda, os valores de área externa obtidos a partir da adsorção dos diferentes adsorvivos, são mais concordantes, mas verificamos também que o CH₃OH e CH₂Cl₂ dão valores relativamente mais elevados.

Tabela 3. 23 Valores das áreas externas dos carvões activados determinados com recurso aos dados referência definidos anteriormente.

Amostra	A_s (N_2) (Elftex120) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (CH_3OH) (N375) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (CH_2Cl_2) (N375) $/ m^2 g^{-1}$	A_s (C_6H_6) (Elftex120) $/ m^2 g^{-1}$	A_s ($C(CH_3)_4$) (N375) $/ m^2 g^{-1}$
M30	40	90	92	29	36
M25	36	95	104	32	36
TX2	15	27	24	12	36
T5A	1	24	13	7	
T4A	7	15	15	8	
T3A	--	22	31	3	

Com base nos resultados, apresentados nas tabelas 3.4, 3.6, 3.10, 3.11, 3.14, 3.15, 3.18, 3.19 e 3.23, concluímos que para o N_2 e para o C_6H_6 , a referência baseada na adsorção no Elftex 120 permite a obtenção de resultados mais concordantes, do que quando utilizámos os dados referência obtidos com base no SterlingFT. Para o CH_2Cl_2 , o CH_3OH e $C(CH_3)_4$, a referência baseada na adsorção no N375 permite a obtenção de resultados mais concordantes nos diferentes adsorventes. Como o N375 possui uma área superficial muito superior ao Elftex 120, na prática, isto traduz-se na aquisição de dados mais fidedignos, principalmente na parte inicial da isotérmica quando há limitações experimentais quanto à quantidade de adsorvente a utilizar.

O método α_s , utilizando os dados referência definidos no âmbito deste trabalho, permite obter, com sucesso, estimativas do volume microporoso total e da área externa, mas não fornece directamente estimativas do tamanho de poros ou mais especificamente da distribuição do tamanho de poros. Com essa finalidade é imperativo analisar a parte inicial das isotérmicas a baixas pressões, recorrendo por exemplo a métodos baseados na TVFM.

Como é possível verificar nas figuras 3.74 a 3.79, quando as isotérmicas estão representadas na forma da curva característica há uma concordância razoável para cada adsorvente utilizado. Este resultado é algo inesperado, em particular no caso dos Maxsorb e por várias razões que serão explicadas posteriormente.

É conveniente considerar em primeiro lugar os adsorventes da série Takeda, visto que os resultados com os hidrocarbonetos são inteiramente consistentes com a TVFM, e permitem retirar algumas conclusões importantes, relativamente à estrutura dos materiais e quanto à utilização de azoto na caracterização de AC deste tipo. Na tabela 3.24 e 3.25 estão apresentados os volumes microporosos (V_{DR}) determinados com base na adsorção de seis adsortivos, com recurso à equação DR e os respectivos tamanhos de poros. Uma análise qualitativa das propriedades de peneiro molecular mostrou que as dimensões médias dos microporosos diminuem na seguinte ordem: TX2 > T5A > T4A > T3A.

Quando comparamos os volumes microporosos obtidos através da adsorção dos quatro adsortivos, excluindo o azoto, é notável que no caso particular do TX2, os quatro valores são muito semelhantes $0.20 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Considerando uma diferença de $\pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, que não é significativa, e ignorando, por enquanto, a adsorção de azoto, podemos referir que o TX2 não apresenta efeito de peneiro molecular para as três moléculas orgânicas e para o CO_2 . Para os T5A e T4A só é perceptível o efeito de peneiro molecular para o benzeno, apresentando um V_{DR} médio respectivamente de $0.19 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0.18 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O T3A é um caso particular em que a adsorção de azoto é praticamente nula [139], e que exhibe efeito de peneiro molecular face ao benzeno e diclorometano, mas este efeito não é visível face ao CO_2 e ao CH_3OH , sendo o V_{DR} médio de $0.16 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Quando comparamos o V_{DR} obtido por adsorção de azoto com o obtido com os outros adsortivos, verificamos que no caso do TX2 os valores são concordantes. No T5A o primeiro é $0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ inferior ao valor médio de $0.19 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ que consideramos significativo. No T4A, o primeiro é novamente $0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ inferior ao valor médio $0.18 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o que também é significativo.

Tabela 3.24 Volume microporoso dos diferentes carvões activados determinado com recurso à equação DR, através da análise de isotérmicas de adsorção de seis adsorptivos.

Amostra	V_{DR} (N ₂) / cm ³ g ⁻¹	V_{DR} (CO ₂) / cm ³ g ⁻¹	V_{DR} (CH ₃ OH) / cm ³ g ⁻¹	V_{DR} (CH ₂ Cl ₂) / cm ³ g ⁻¹	V_{DR} (C ₆ H ₆) / cm ³ g ⁻¹	V_{DR} (C(CH ₃) ₄) / cm ³ g ⁻¹
M30	0.78	1.05	1.13	1.1	1.09	1.06
M25	0.74	0.98	0.89	0.89	0.90	0.91
TX2	0.23	0.22	0.21	0.19	0.18	--
T5A	0.15	0.18	0.20	0.19	0.12	--
T4A	0.14	0.18	0.19	0.16	0.13	--
T3A	--	0.16	0.16	--	--	--

É do conhecimento geral que o volume obtido por adsorção de N₂ a 77 K, em materiais microporosos, é normalmente igual ou superior ao determinado por adsorção de hidrocarbonetos. Da comparação anterior, a excepção é notável, e o T3A é um exemplo extremo da presença de efeito de peneiro molecular face ao N₂ a 77 K, mas ausente para o CH₃OH a 298 K e para o CO₂ a 273 K. Da tabela 3.24 é perceptível que no T5A e T4A também há um pequeno efeito de peneiro face a N₂ a 77 K, mas só com os dados da tabela 3.25 é possível considerar que este efeito está presente até no TX2, devido à obtenção de um d_p com o azoto que é superior ao obtido com os hidrocarbonetos.

Considerando as amostras da série Takeda e os adsorptivos orgânicos e o dióxido de carbono, as estimativas do tamanho médio de poros são muito semelhantes para cada amostra e sugerem um erro da ordem de ± 0.03 nm nos valores de d_p . Desta forma, para as amostras TX2, T5A e T4A foi determinado um $d_p = 0.65 \pm 0.03$ nm e para o T3A um $d_p = 0.57 \pm 0.01$ nm. Confirma-se então, que as amostras TX2, T5A e T4A têm tamanhos médios de poros semelhantes e que é possível a indução de propriedades de peneiro molecular recorrendo a um recobrimento polimérico.

Tabela 3.25 Tamanho médio de poros determinado a partir da análise de isotérmicas de adsorção dos vários adsorativos, pela equação de Stoeckli-Ballerini.

Amostra	d_p (N ₂) / nm	d_p (CO ₂) / nm	d_p (CH ₃ OH) / nm	d_p (CH ₂ Cl ₂) / nm	d_p (C ₆ H ₆) / nm	d_p (C(CH ₃) ₄) / nm
M30	1.65	3.50	27.0	6.35	4.90	2.10
M25	1.4	1.96	4.70	3.18	2.23	1.45
TX2	0.82	0.66	0.68	0.68	0.68	--
T5A	0.93	0.67	0.68	0.64	0.68	--
T4A	1.15	0.68	0.65	0.62	0.62	--
T3A		0.56	0.57	--	--	--

Por outro lado, todos os valores de d_p são superiores ao diâmetro da molécula de benzeno. Na realidade, estes resultados não são inconsistentes com o efeito de peneiro molecular exibido por estas amostras, visto que, estes são valores da dimensão média dos microporos no interior das partículas, enquanto, as propriedades de peneiro molecular são controladas pelas dimensões das constricções no exterior das partículas, que podem ser, e são muito inferiores à dimensão do benzeno, como pode ser explicado com base na figura 3.84.

Como já foi referido, nos Takeda, as amostras são diferenciadas apenas pelas constricções na entrada dos poros que lhes são impostas por um revestimento polimérico, com a finalidade de lhes induzir propriedades de peneiro molecular. Geralmente, o efeito de peneiro pode ter duas causas, uma é devida à inacessibilidade dos adsorativos pela presença de constricções nas entradas dos poros e outra é devida aos pequenos tamanhos de poros do respectivo adsorvente [124].

Com base na figura 3.84, um poro pode apresentar uma entrada inferior à dimensão crítica para a adsorção do adsorativo (a), e neste caso, verifica-se uma diminuição do V_{DR} , porque o adsorativo não entra no interior dos poros. No entanto, os poros podem apresentar constricções nas entradas (b), que impedem o acesso dos adsorativos, mas se os mesmos estiverem inter conectados com outros, que possuam entradas suficientemente largas para que o adsorativo entre, neste caso os primeiros também são preenchidos e o V_{DR} é idêntico ao V_{DR} determinado com adsorativos de

menores dimensões. Se a entrada do poro for idêntica à dimensão crítica de adsorção (d), pode ocorrer a adsorção activada, mas o V_{DR} é muito semelhante ao determinado com adsorptivos de menores dimensões, embora o tempo de equilíbrio seja superior. Neste caso, o V_{DR} de azoto pode ser inferior ao determinado com o benzeno ou com moléculas orgânicas de maiores dimensões, visto que a 298 K, o benzeno consegue forçar a entrada nos poros, mas a 77 K como a estrutura é mais rígida o azoto não consegue entrar. Quando a entrada dos poros é superior à dimensão molecular do adsorptivo (e), o V_{DR} determinado com os diferentes adsorptivos será idêntico.

Das isotérmicas de adsorção, realizadas nas amostras da série Takeda, obtêm-se representações DR que são paralelas, mas volumes microporosos que podem ser inferiores quando a dimensão do adsorptivo em questão aumenta. A aplicação da equação Stoeckli neste tipo de materiais com os diferentes adsorptivos permite a obtenção de tamanhos de poros que são semelhantes. Por sua vez, os valores de d_p obtidos com base na adsorção de N_2 a 77 K, são em todos os casos superiores aos determinados com os adsorptivos orgânicos. Mas o mais surpreendente é que estes em vez de diminuir ao longo da série, como esperado, aumentam, ou seja $TX2 < T5A < T4A$. Este comportamento parece indicativo da presença de um efeito de peneiro molecular crescente, que resulta numa distorção da isotérmica, que é cada vez mais significativa na forma da representação DR.

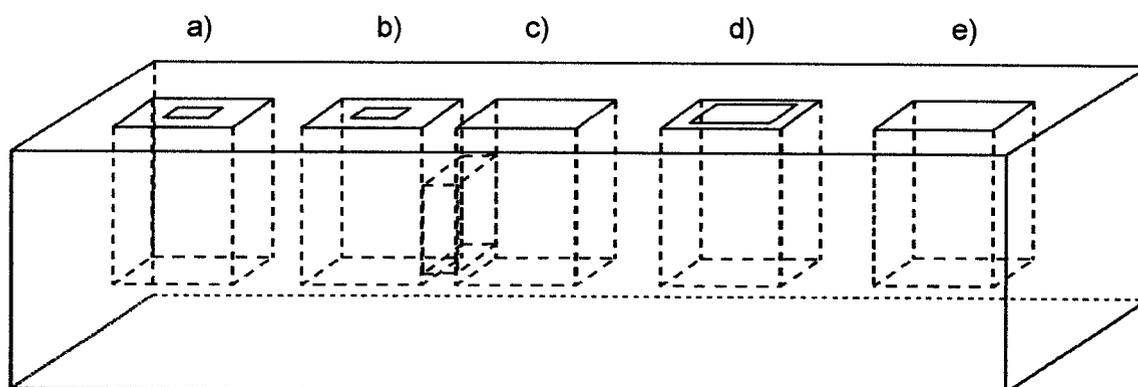


Figura 3. 84 Porosidade em forma de fenda de um carvão ativado.

- a) $c_p < 0.6$ nm, b) $c_p < 0.6$ nm, mas está directamente ligado a um poro (c) cujo $c_p > 0.6$ nm, d) $c_p \cong 0.6$ nm e e) $c_p > 0.6$ nm.

No âmbito deste trabalho é importante realçar que exclusivamente com base na adsorção de N_2 a 77 K não seria identificado o efeito de peneiro molecular das amostras Takeda. Com base na adsorção de azoto, as isotérmicas são reversíveis e as representações DR são bastante lineares [139]. Só com base na adsorção de moléculas orgânicas é possível pôr em evidência a presença deste efeito. A identificação do efeito de peneiro molecular reveste-se de grande importância, por várias razões já referidas, entre elas salientamos a determinação dos tamanhos de poros e a obtenção da distribuição do tamanho de poros (PSD).

Assim para a obtenção de PSD's nos Takeda não é recomendável a análise de isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K. É evidente que não é possível a obtenção de uma PSD fiável a partir de uma isotérmica que não está em equilíbrio. Esta conclusão é extensível a todos os métodos de análise de isotérmicas, incluindo os métodos baseados na simulação molecular ou DFT bem como aos métodos baseados na TVFM. Por fim, se o valor de d_p se mantém constante com os diferentes adsorativos podemos demonstrar que pelo menos em algumas amostras é possível utilizar valores de E_o constantes.

Refira-se também que, na série Takeda, a adsorção de CO_2 a 273 K permite a obtenção de resultados muito concordantes com os adsorativos orgânicos. Neste contexto, justifica-se a utilização deste adsorativo em amostras com estas características, ou seja em amostras que possuem microporos estreitos.

Consideramos agora as amostras da série Maxsorb, que têm uma elevada percentagem de poros largos, incluindo talvez até pequenos mesoporos. A aplicação da TVFM neste tipo de amostra representa um desafio importante a esta teoria, cuja base assenta na adsorção nos microporos primários. De facto, os resultados, já apresentados e resumidos nas tabelas 3.24 e 3.25, apontam para algumas deficiências deste modelo quando aplicado neste tipo de amostras.

A comparação das isotérmicas de adsorção de CH_3OH , CH_2Cl_2 , C_6H_6 a 298 K e $C(CH_3)_4$ a 273 K permite verificar que, na série Maxsorb, as isotérmicas de $C(CH_3)_4$ e C_6H_6 atingem o patamar a pressões mais baixas indicando o preenchimento total dos microporos. Seguidamente para pressões relativas entre 0.1 e 0.2, a adsorção de CH_2Cl_2 atinge o patamar, enquanto que, a adsorção de CH_3OH se faz de forma mais

progressiva, e o mesmo só é atingido para pressões relativas da ordem de 0.4 ou mesmo superiores. A comparação destas isotérmicas deixa evidenciar a contribuição da razão tamanho de poro/diâmetro molecular do adsorvente (d_p/d_m) durante a adsorção.

Se as isotérmicas dos vários adsorventes, apresentadas nas figuras 3.85 e 3.86, forem sobreponíveis na gama de pressões relativas elevadas, é lógico afirmar que os adsorventes em questão possuem poros cujo tamanho é superior a duas vezes a dimensão molecular de todos os adsorventes e neste caso verifica-se a regra de Gurvich. Quando a adsorção ocorre neste tipo de poros, o adsorvente no interior dos poros tem um arranjo idêntico ao apresentado na fase líquida [15].

Se analisarmos, com detalhe, as isotérmicas apresentadas nas figuras 3.85 e 3.86 e os resultados apresentados na tabela 3.24, e compararmos os volumes microporosos (V_{DR}) obtidos a partir da adsorção das três moléculas orgânicas mais pequenas, verificamos que $V_{DR} (M30) = 1.11 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $V_{DR} (M25) = 0.89 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Com base nestes resultados, e admitindo um erro nos volumes calculados de $\pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, podemos confirmar a ausência de efeito de peneiro molecular. Foi também realizada a adsorção de neopentano, e para o M25 o V_{DR} não é significativamente diferente de V_s . No que se refere ao M30, que é a amostra que exhibe maiores dimensões de poros, esta diferença é significativa, (1.06 – 1.03) sendo da ordem de $+ 0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. No caso de azoto, os volumes (V_{DR}) das duas amostras são bastante inferiores aos V_s , sendo esta diferença maior no caso do M30, como é possível verificar na tabela 3.26.

No âmbito deste trabalho é pertinente uma comparação entre V_s e V_{DR} . No caso da adsorção de N_2 a 77 K é habitual que $V_s \geq V_{DR}$. Quando $V_s > V_{DR}$, este tipo de comportamento é comum em AC's que têm microporos largos e é normalmente explicado, admitindo que o V_s dá uma indicação do volume total e o V_{DR} dá uma estimativa do volume de uma gama mais restrita de poros mais estreitos. Se considerarmos agora os resultados obtidos com as moléculas orgânicas $V_s < V_{DR}$, com uma única exceção que é o neopentano no M25, como é possível comprovar na tabela 3.26. Esta diferença é sempre superior ao erro (± 0.02) considerado na determinação do volume poroso. A diferença é sempre superior no M30, ou seja na amostra com poros mais largos, e para as moléculas mais pequenas. Parece então que esta diferença depende da razão d_p/d_m .

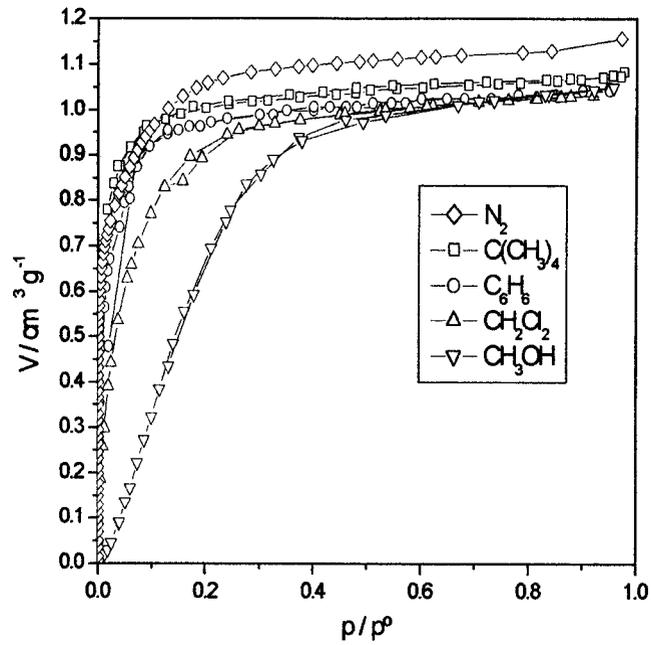


Figura 3.85 Isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos em M30.

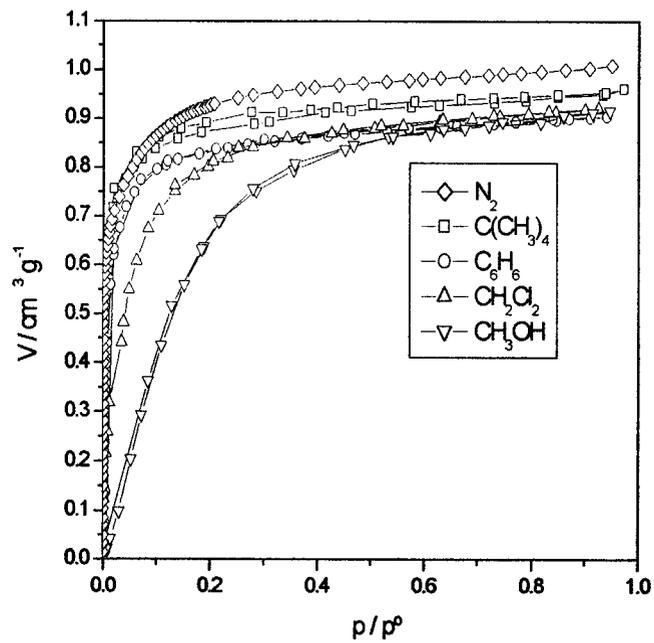


Figura 3.86 Isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos em M25.

Tabela 3.26 Diferenças entre V_{DR} e V_s , observadas nas amostras da série Maxsorb com os diferentes adsortivos.

Amostra	$\Delta V (N_2)$ / $cm^3 g^{-1}$	$\Delta V (CH_3OH)$ / $cm^3 g^{-1}$	$\Delta V (CH_2Cl_2)$ / $cm^3 g^{-1}$	$\Delta V (C_6H_6)$ / $cm^3 g^{-1}$	$\Delta V (C(CH_3)_4)$ / $cm^3 g^{-1}$
M30	- 0.31	0.17	0.12	0.08	+ 0.03
M25	- 0.22	0.05	0.03	0.03	0.00

Para os cálculos dos volumes porosos nas amostras M25 e M30 considerámos que os vários adsortivos condensam no interior dos poros com uma densidade idêntica à do estado líquido. Refira-se que, o volume total calculado através da adsorção de hidrocarbonetos é frequentemente referido como sendo apenas 80% do calculado por adsorção de azoto. Este facto não indica a presença de um efeito de peneiro molecular, mas talvez que o empacotamento do azoto no interior dos microporos não se assemelha ao da fase líquida, mas se aproxima do empacotamento da fase sólida [21]. Pode também ocorrer a cobertura, da parede interna dos supermicroporos, que se traduz pela formação de uma monocamada mais compacta e por um aumento do volume de azoto adsorvido. Nas moléculas orgânicas este fenómeno não se verifica e os poros comportam-se como poros primários sendo preenchidos por um mecanismo de preenchimento de volume de poros.

Para o M30 e M25, e com base na tabela 3.24, podemos afirmar que o volume poroso acessível a todos os adsortivos orgânicos é o mesmo, visto que para cada amostra se obtém um V_{DR} que é constante. Seria então de esperar que o d_p calculado com base nos diferentes adsortivos desse um valor constante. É evidente que os valores da tabela 3.25 são muito diferentes. De facto a maioria dos valores determinados não faz qualquer sentido uma vez que estes se encontram na gama dos mesoporos ($d_p > 2$ nm), e sabemos que estas amostras não são mesoporosas. Se admitirmos que o valor correcto se aproxima dos valores calculados com o azoto (até porque alguns trabalhos publicados [49, 119,] referem valores muito semelhantes de d_p para estas amostras), é evidente que a diferença entre o valor calculado com os adsortivos orgânicos e o valor correcto é sempre maior para o M30 e para as moléculas mais pequenas. Novamente a determinação de um valor correcto de d_p parece depender da razão d_p/d_m .

De todos os resultados obtidos com as amostras Maxsorb, apenas o neopentano no M25 parece concordar razoavelmente com o azoto (admitindo o erro de ± 0.03 nm, tal como foi considerado no caso dos Takeda). A razão d_p/d_m neste caso é de $1.45 / 0.62 = 2.3$. Se considerarmos que por um lado a TVFM é baseada no preenchimento volúmico sobre a influência do aumento de potencial, causado pela proximidade das paredes laterais, e que por outro lado, nos poros em forma de fenda este aumento de potencial se verifica para $d_p/d_m < 2$, parece então razoável que este valor seja semelhante.

Por outro lado, se compararmos o valor de E_0 dos diferentes adsorptivos, em cada amostra, verifica-se que este valor é quase constante. De acordo com a tabela 3.27, onde são apresentados os valores de E_0 é possível retirar algumas conclusões. Quando comparamos os valores de E_0 nos negros de fumo, verifica-se que $E_0 \approx 9 \text{ kJ mol}^{-1}$, exceptuando CH_3OH e CH_2Cl_2 que dão valores superiores, devido a interacções preferenciais. Nesta análise, o SterlingFT não foi incluído por ser um negro de fumo grafitizado. Nos Takeda, $E_0 > 2 \cdot 9 \text{ kJ mol}^{-1}$, para o neopentano e N_2 no M25, $E_0 \geq 2 \cdot 9 \text{ kJ mol}^{-1}$, mas nos restantes $E_0 < 2 \cdot 9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estes resultados permitem-nos chegar à conclusão importante de que há um valor crítico de d_p/d_m ligeiramente superior a 2, que corresponde a um aumento de E_0 em cerca de duas vezes e que quando estas condições não são satisfeitas a TVFM não pode ser utilizada.

Refira-se de uma forma geral, que o metanol e o diclorometano não parecem ser os adsorptivos mais indicados para a caracterização de materiais com supermicroporos ou com pequenos mesoporos. No entanto, a utilização do diclorometano revelou-se importante como um meio de diferenciação de peneiros T4A e T5A, devido à presença de um ciclo de histerese até baixas pressões relativas no T4A, indicando a presença de adsorção activada e à ausência do mesmo no T5A. Mas, o extraordinário da adsorção de CH_3OH a 298 K nos carvões superactivados e nos carvões activados com propriedades de peneiro molecular é que este adsorptivo permite determinar o volume dos ultramicroporos, que não são acessíveis às moléculas de N_2 a 77 K. É possível depreender que o metanol parece ser um substituto ideal para o dióxido de carbono, embora sejam necessários estudos de adsorção de metanol em diferentes materiais para confirmar e validar esta hipótese.

Tabela 3.27 Energias de adsorção obtidas a partir da adsorção de vários adsorvivos nas diferentes amostras.

Amostra	$E_0(\text{N}_2)$ / kJ mol ⁻¹	$E_0(\text{CO}_2)$ / kJ mol ⁻¹	$E_0(\text{CH}_3\text{OH})$ / kJ mol ⁻¹	$E_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ / kJ mol ⁻¹	$E_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ / kJ mol ⁻¹	$E_0(\text{C}(\text{CH}_3)_4)$ / kJ mol ⁻¹
Negros de fumo	9 ± 1	--	21 ± 2	12 ± 3	9.3 ± 1	10 ± 1
Takeda	23 ± 2	27 ± 1	28 ± 2	28 ± 1	28 ± 1	--
M30	18	15	12	13	14	17
M25	19	17	14	15	16	19

A adsorção de CO₂ a 273 K não foi realizada numa perspectiva de definição de dados referência devido às limitações dos equipamentos laboratoriais, mas permitiu determinar o volume dos ultramicroporos, e neste caso particular, validar os resultados obtidos pela adsorção de CH₃OH a 298 K na série Takeda.

Com base nos resultados expostos anteriormente, o metanol e o dióxido de carbono permitem determinar o volume dos ultramicroporos que não são acessíveis ao N₂ a 77 K. Mas, quando recorremos à adsorção de CO₂, devido à sua elevada pressão de saturação, só é possível realizar a adsorção à temperatura ambiente para valores até 0.03 p/p° e o metanol permite a obtenção de uma isotérmica completa a esta temperatura. Mas, a adsorção de CO₂ a 273 K permite a obtenção de resultados concordantes com os adsorvivos orgânicos, neste contexto, justifica-se a utilização deste adsorvivo em amostras com as características supracitadas. Finalmente, parece justo sugerir que o metanol possa também ser utilizado para diferenciar um peneiro molecular T3A dum T4A, visto que a adsorção no T4A não apresenta ciclo de histerese enquanto este está presente na adsorção no peneiro T3A.

3.5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIROS MOLECULARES

3.5.1 Preparação e caracterização dos carvões activados obtidos a partir de PET

Parte do trabalho realizado no nosso laboratório passa pela reutilização dos desperdícios da indústria têxtil e da agricultura regional com a finalidade de os eliminar através da produção de carvões activados com valor acrescentado.

Neste contexto, recorreu-se à activação física utilizando o dióxido de carbono como agente activante, para a preparação de uma série de carvões activados (AC), com diferentes graus de queima a partir de fibras de poli (tereftalato de etileno) (PET). Estas fibras são constituídas por um grande número de monómeros compostos essencialmente por átomos de carbono e por uma pequena percentagem de oxigénio, como ilustrado em 3.1.

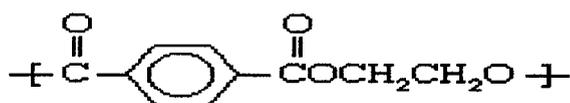


Ilustração 3.1 Estrutura do CRU de poli (tereftalato de etileno)

Antes de ser estabelecido de forma definitiva o procedimento experimental que foi descrito no capítulo II, alguns parâmetros foram previamente estudados, tais como a rampa de aquecimento, tempo de estabilização da fibra, caudal do gás inerte, temperatura final de activação e tempo de activação com o CO₂.

Uma série de AC, com graus de queima entre 4 e 90%, foi preparada a partir de fibras de PET com recurso à activação física, com CO₂ a 1073 K. O grau de queima (*Burn Off*) é definido como a percentagem de amostra queimada após activação com CO₂, face à quantidade de carbonizado produzida nas mesmas condições experimentais.

A etapa de estabilização tinha como objectivo a modificação da estrutura química do precursor através da diminuição das propriedades termoplásticas, para que a forma da fibra fosse conservada após carbonização e também aumentar o rendimento. Numa primeira análise verifica-se que os AC's preparados não conservam a forma da fibra inicial, e que se apresentam sob a forma de um filme de aspecto vítreo e quebradiço.

Na gama de temperatura entre 973 e 1173 K, este parâmetro não tem uma grande influência sobre os graus de queima dos AC obtidos. Com base na figura 3.87 verifica-se que o grau de queima varia de forma quase linear com o tempo de activação, permitindo a obtenção dum declive de $2.18 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

A caracterização textural dos AC foi inferida por adsorção de N_2 a 77 K, C_6H_6 , CH_2Cl_2 , CH_3OH a 298 K e $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ a 273 K. Foram ainda realizados estudos cinéticos de adsorção de gases, nomeadamente N_2 , O_2 , CH_4 e CO_2 , que permitiram identificar e confirmar as capacidades selectivas de alguns adsorventes.

As isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K obtidas nos AC e as respectivas representações α_s , apresentadas nas figuras 3.88 e 3.89, correspondem ao tipo I, da classificação da IUPAC. Nos AC com baixos graus de queima as isotérmicas apresentam uma curvatura mais fechada e com um patamar paralelo ao eixo das pressões relativas que é característico de materiais com microporosidade primária e com uma distribuição de tamanhos de poro estreita. À medida que o grau de queima aumenta, a curvatura das isotérmicas vai abrindo progressivamente, o que corresponde à adsorção nos supermicroporos e a uma distribuição de tamanho de poros mais larga.

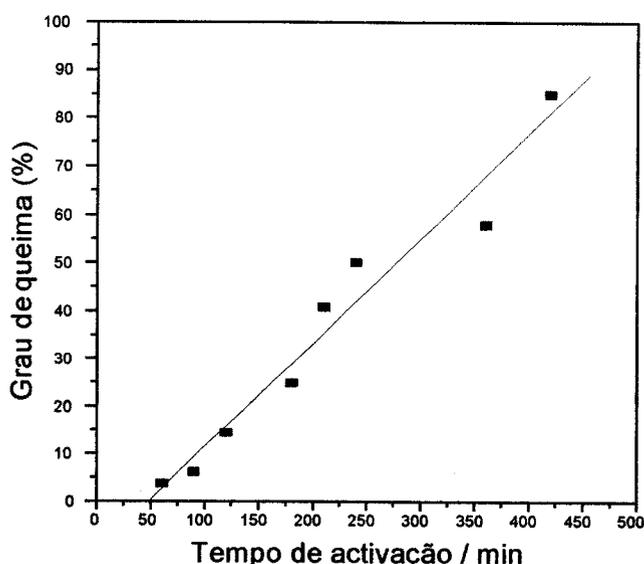


Figura 3.87 Evolução do grau de queima dos AC em função do tempo de activação, com o CO_2 a 1073 K.

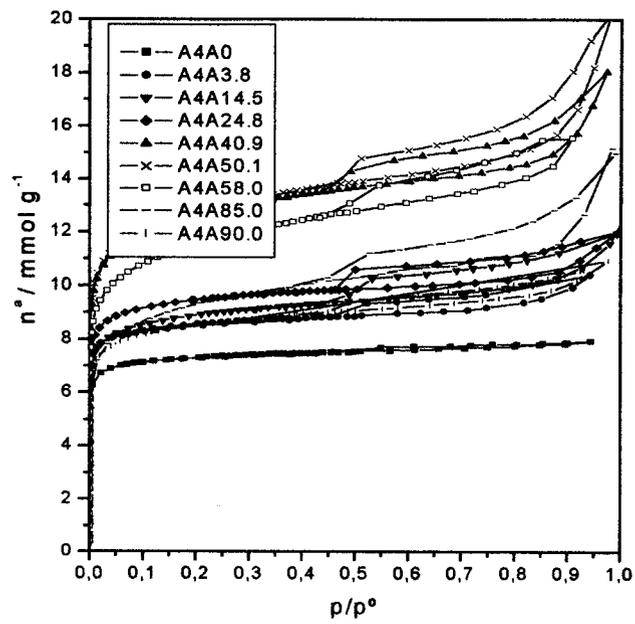


Figura 3.88 Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K na série de AC.

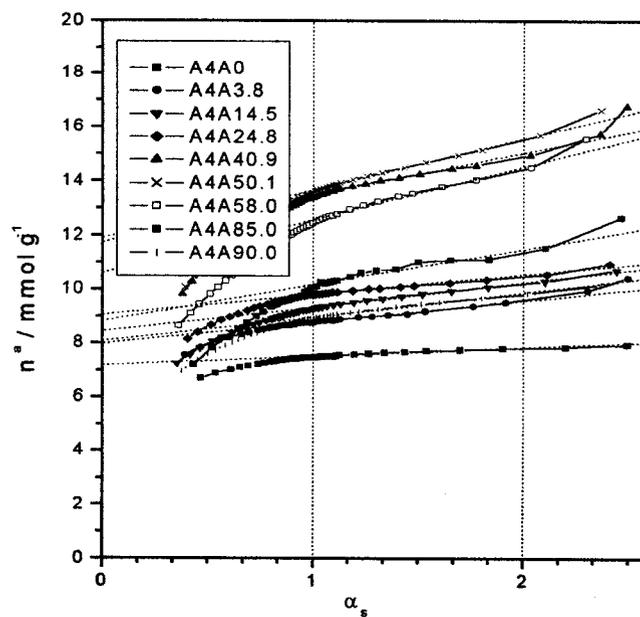


Figura 3.89 Representações α_s da adsorção de N_2 a 77 K na série AC.

Na gama de baixas pressões, todas as isotérmicas são completamente reversíveis, contudo, para as altas pressões, os AC com um grau de queima superior a 25% apresentam um ciclo de histerese do tipo H4 e que fecha a uma pressão relativa de aproximadamente 0.4, o que é consistente com a presença de microporos secundários em forma de fenda, ou mesmo mesoporos de pequenas dimensões.

A análise das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K, cujos resultados se apresentam na tabela 3.28, com recurso à equação DR e com base no método α_s , utilizando os dados padrão disponibilizados pelo grupo de Carrott [100], permite determinar a energia característica de adsorção, o volume V_{DR}, o tamanho médio de poros, o volume microporoso total e área externa.

Com base nas representações α_s , apresentadas na figura 3.89, o aumento do declive evidencia um aumento da adsorção na área externa e nos microporos secundários e a diminuição da zona de linearidade indica um alargamento dos poros. O aumento do declive varia ligeiramente com o grau de queima, o que confirma um ligeiro alargamento dos poros à medida que o grau de queima aumenta, mas todas as amostras exibem uma boa gama de linearidade.

Tabela 3. 28 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K na série de AC com diferentes graus de queima.

Amostra	α_s			DR	
	A _s /m ² g ⁻¹	V _s /cm ³ g ⁻¹	V _{DR} /cm ³ g ⁻¹	d _p /nm	E ₀ /kJmol ⁻¹
A4A0	14.3	0.26	0.25	0.77	25.5
A4A3.8	19.5	0.29	0.30	0.78	25.2
A4A14.5	53.6	0.30	0.30	0.82	24.5
A4A24.8	40.7	0.32	0.32	0.89	23.5
A4A40.9	91.5	0.41	0.42	1.20	20.4
A4A50.1	116.8	0.41	0.43	1.20	20.4
A4A58.0	114.3	0.38	0.38	1.23	20.2
A4A85.1	100.4	0.30	0.30	1.30	19.7
A4A90.0	—	0.28	0.29	1.1	21.2

As representações gráficas de $\ln(n^a)$ em função de $\ln^2(p^o/p)$, apresentadas na figura 3.90, exibem todas uma excelente gama de linearidade. Os AC com um baixo grau de queima apresentam alguns desvios negativos, face à linearidade, na gama das baixas pressões relativas sendo esse desvio mais perceptível na amostra A4A0, o que indica que o N_2 a 77 K tem dificuldade em entrar nos poros mais estreitos.

Com base na tabela 3.28 e na figura 3.91, verifica-se que os AC com baixos graus de queima, 0, 3.8 e 14.5%, apresentam um volume microporoso muito semelhante, ou seja, $V_{DR} = 0.28 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $d_p = 0.79 \pm 0.03 \text{ nm}$. Também os AC com graus de queima superiores, 40.9, 50.1 e 58.0%, apresentam um volume microporoso e um tamanho de poro muito semelhante entre eles, sendo $V_{DR} = 0.40 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $d_p = 1.21 \pm 0.03 \text{ nm}$. Um erro no volume microporoso de $\pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e de $\pm 0.03 \text{ nm}$ no tamanho médio de poro foi considerado não significativo na primeira parte do trabalho.

A comparação de V_{DR} e V_s permite chegar à conclusão que em todas as amostras, esta diferença é inferior ou igual a $\pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e que os poros não são muito largos, mas como $d_p \gg 2 d_m$, podemos concluir que o V_{DR} é diferente do volume dos microporos primários. Na realidade, a curvatura das isotérmicas não é muito acentuada, quando comparada por exemplo com as amostras da série Maxsorb e os volumes microporosos e os tamanhos de poro não são muito elevados. As representações α_s apresentam uma boa gama de linearidade para pressões relativas superiores a 0.4, o que também é característico de materiais com poros estreitos.

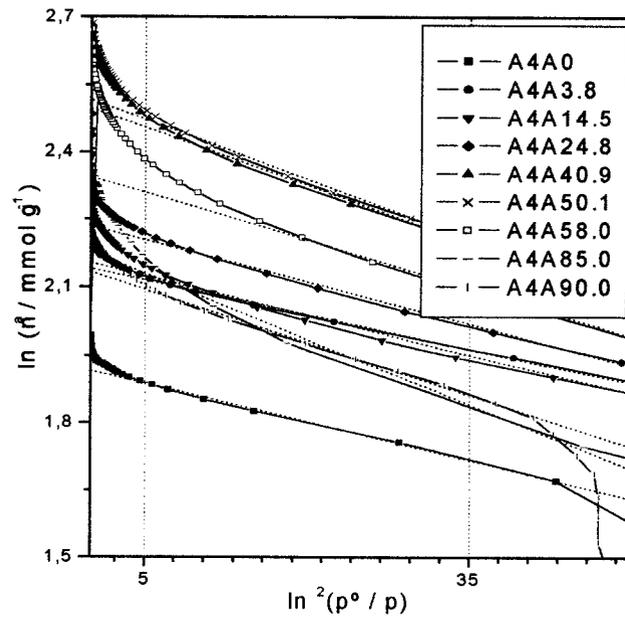


Figura 3.90 Representações DR da adsorção de N₂ a 77 K nos AC com diferentes graus de queima.

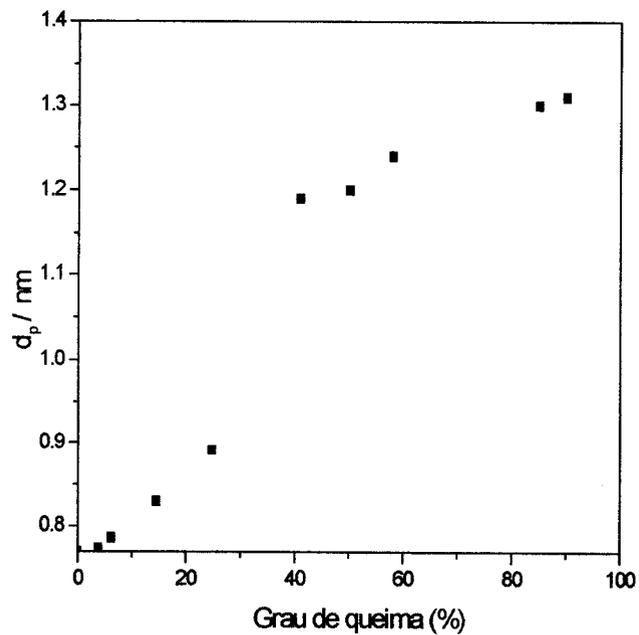


Figura 3.91 Evolução do tamanho de poro em função do grau de queima dos AC.

Com base nos dados da tabela 3.28 e nas figuras 3.91 e 3.92 parece que os AC com um grau de queima inferior a 15% possuem a mesma estrutura do carbonizado e que com este tempo de activação apenas o carbono amorfo é removido da estrutura. Por outro lado, para graus de queima próximos de 50%, ocorre a gasificação das extremidades e/ou de alguns defeitos das folhas aromáticas e a queima das paredes internas dos poros dando lugar a uma reorganização estrutural que promove o aumento do volume microporoso e do tamanho médio de poros, que se reflecte num alargamento das PSD's, como já foi descrito por alguns autores [21, 199].

Também Daley e colaboradores [9] relacionam o aumento de d_p e o alargamento das PSD's, à medida que o grau de queima aumenta, com uma activação por etapas. Primeiro formam-se os ultramicroporos, que posteriormente sofrem um alargamento e passam a supermicroporos. A continuação da activação promove a queima das paredes internas dos poros e o aparecimento dos mesoporos.

Uma das propriedades mais características de um AC, e a que determina a sua *performance* em muitas aplicações avançadas, é sem dúvida a distribuição do tamanho dos poros (PSD). Como descrito na introdução vários métodos são utilizados para determinar as PSD's, mas nenhum é ainda universalmente aceite. Os trabalhos comparativos sobre a determinação das PSD realizados em tecidos de carvão levaram os autores à conclusão, de que os resultados obtidos pelo método de Stoeckli concordavam com as PSD determinadas com base no método das simulações moleculares de Monte-Carlo [173] e eliminavam as dificuldades inerentes a este último.

Na parte da caracterização estrutural das amostras da série Takeda que exibiam um ligeiro efeito de peneiro face ao N_2 a 77 K não sugerimos a adsorção de azoto para a obtenção de PSD's, visto que os resultados discordavam dos obtidos com os adsorptivos orgânicos. Nos Takeda o efeito de peneiro era imposto por um recobrimento polimérico que diminui as entradas dos poros dificultando o acesso ao azoto. Mas, a adsorção de N_2 a 77 K foi considerada adequada para determinar as PSD's das amostras da série Maxsorb que têm tamanhos de poro entre 1.45 e 2.1 nm. Como o efeito de peneiro face ao N_2 a 77 K parece pouco perceptível nos AC preparados a partir de PET, decidiu-se então determinar as PSD's, com base na adsorção de N_2 a 77 K, recorrendo à equação de Stoeckli e os resultados estão incluídos na figura 3.92.

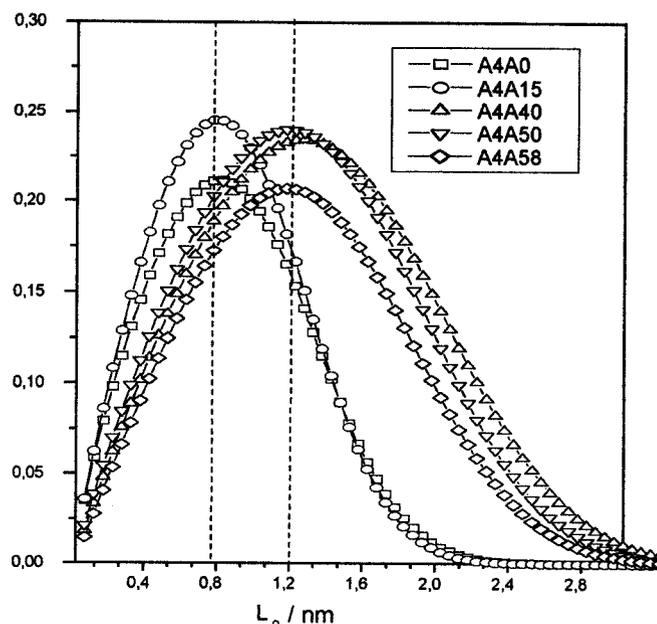


Figura 3.92 PSD de alguns AC determinadas a partir da adsorção de N_2 a 77 K pelo método de Stoeckli.

Com base na figura 3.92, é perceptível que à medida que o grau de queima aumenta, o tamanho médio dos poros aumenta ligeiramente, mas que os AC com grau de queima inferiores a 15% apresentam d_p muito semelhantes. Estes resultados parecem confirmar que a activação até aos 15% apenas permite a remoção do carbono amorfo, fazendo com que aumente o número de poros com $d_p = 0.79 \pm 0.03$ nm que estão agora abertos e acessíveis ao N_2 a 77 K. Os AC com um grau de queima próximo de 50% também apresentam um tamanho médio de poro semelhante, ou seja $d_p = 1.2 \pm 0.03$ nm. Para cada amostra os parâmetros utilizados na equação de Stoeckli estão indicados na tabela 3.29.

Tabela 3.29 Dados da equação de Stoeckli utilizados na obtenção das PSD's ilustradas na figura 3.92

Amostra	n	a	v	L_0 / nm
A4A0	2.0	0.51	0.58	0.77
A4A15	2.0	0.58	0.60	0.82
A4A40	1.85	0.16	0.63	1.20
A4A50	1.52	0.18	0.62	1.20
A4A58	1.36	0.21	0.65	1.23

Alguns dos AC foram também caracterizados através da adsorção de compostos orgânicos, nomeadamente o C_6H_6 , o CH_3OH e o CH_2Cl_2 a 298 K e o $C(CH_3)_4$ a 273 K. A adsorção dos adsorvivos orgânicos nestas amostras contribuiu para validar os dados referência previamente definidos. Escolhemos o A4A0 como representativo dos AC antes da reorganização estrutural e o A4A50 como representativo dos AC após reorganização estrutural e as isotérmicas estão incluídas respectivamente nas figuras 3.93 e 3.94.

Como já foi referido, a interpretação das isotérmicas não é evidente quando há efeitos de peneiro molecular. As representações α_s e DR foram construídas e o V_s , a área externa, o V_{DR} , o tamanho médio dos poros e os valores da energia característica de adsorção foram determinados e os resultados estão incluídos nas tabelas 3.30 e 3.31 para a amostra A4A0 e A4A50.

Com base nas figuras 3.93 a 3.96 é bem evidente o efeito de peneiro molecular no A4A0 face ao $C(CH_3)_4$ e C_6H_6 e que se caracteriza pela presença de tempos de equilíbrio muito superiores ou mesmo por estados de não equilíbrio. Para o CH_3OH e CH_2Cl_2 , o V_s e V_{DR} , são muito semelhantes, no entanto, os valores são inferiores aos determinados por adsorção de N_2 a 77 K.

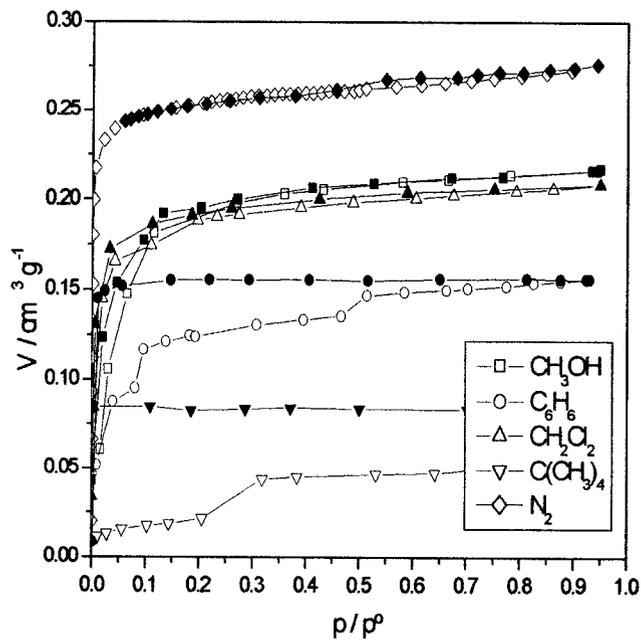


Figura 3.93 Isotérmicas de adsorção dos diferentes adsorptivos em A4A0.

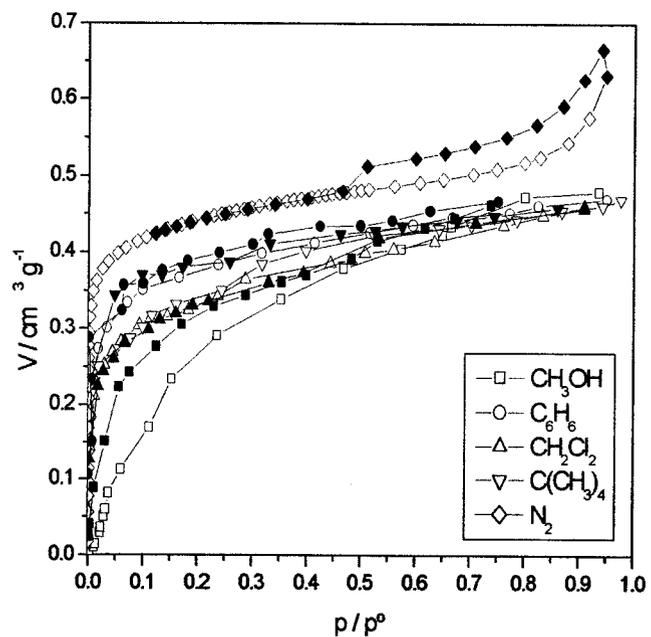


Figura 3.94 Isotérmicas de adsorção dos diferentes adsorptivos em A4A50.

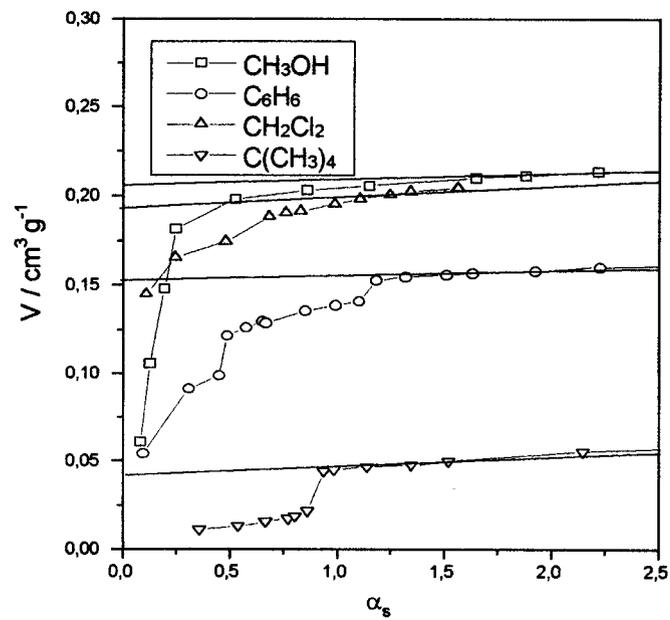


Figura 3.95 Representações α_s da adsorção dos diferentes adsorvivos no A4A0.

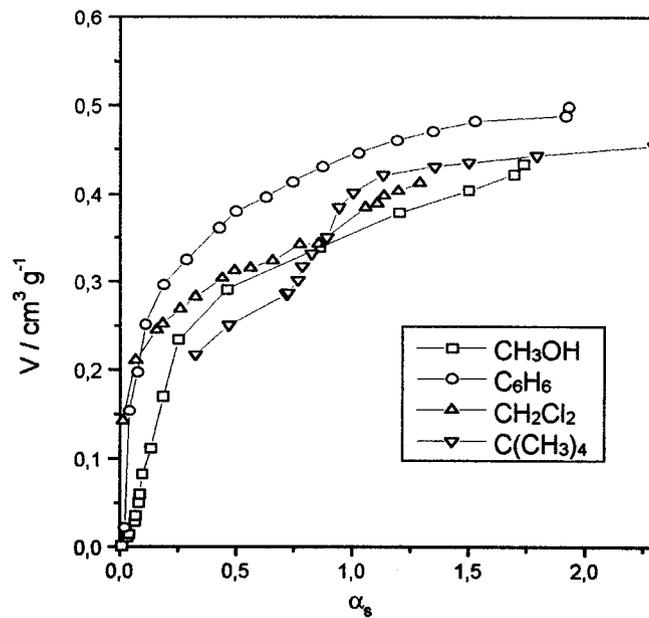


Figura 3.96 Representações α_s da adsorção dos diferentes adsorvivos no A4A50.

Tabela 3.30 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de vários adsortivos em A4A0.

Adsorativo	α_s			DR	
	A_s	V_s	V_{DR}	d_p	E_0
	$/ m^2 g^{-1}$	$/ cm^3 g^{-1}$	$/ cm^3 g^{-1}$	$/ nm$	$/ kJ mol^{-1}$
Azoto	14.3	0.26	0.25	0.77	25.5
Metanol	30.9	0.21	0.22	---	---
Diclorometano	39.9	0.19	0.18	---	---
Benzeno	15.4	0.15	0.14	---	---
Neopentano	15.6	0.04	0.02	---	---

No A4A50 o efeito de peneiro molecular é menos perceptível do que no A4A0 e o volume determinado com recurso aos diferentes adsortivos é muito semelhante. Na tabela 3.31 estão incluídos os resultados da análise das isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos no A4A50. Para todos os adsortivos o volume microporoso V_s e V_{DR} apresentam um desvio na ordem de $\pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o que põe em evidência a presença de poros relativamente estreitos.

Para o metanol, o patamar só é atingido para valores de pressão relativa superiores a 0.7, o que indica que os supermicroporos só são completamente preenchidos para pressões relativas superiores a 0.7 e a aplicação do método α_s a este tipo de isotérmicas conduz à determinação de áreas externas muito elevadas e de volumes microporosos inferiores aos reais, como foi verificado no caso da adsorção de metanol nas amostras da série Maxsorb. Com base nas figuras 3.95 e 3.96, é possível verificar que as representações α_s dos vários adsortivos no A4A50 apresentam declives mais pronunciados comparativamente ao A4A0, o que confirma o preenchimento dos microporos de forma progressiva. Refira-se também que para o A4A50 e com o neopentano, a razão d_p/d_m é neste caso de $1.20/0.62 = 1.94$, ou seja, um valor inferior ao determinado anteriormente em M25.

Tabela 3.31 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de vários adsorptivos em A4A50.

Adsorptivo	α_s			DR	
	A_s / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_s / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_{DR} / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	d_p / nm	E_0 / kJ mol^{-1}
Azoto	116.8	0.41	0.40	120	20.4
Metanol	212.3	0.35	0.40	----	—
Diclorometano	182.3	0.37	0.39	----	—
Benzeno	128.2	0.39	0.39	----	—
Neopentano	76.6	0.39	0.32	----	—

A presença de propriedades de peneiro molecular face a alguns adsorptivos exibida pelos AC foi também verificada através da realização de estudos cinéticos de adsorção de N_2 , O_2 , CH_4 e CO_2 à temperatura ambiente e alguns dos ensaios são apresentados na figura 3.97.

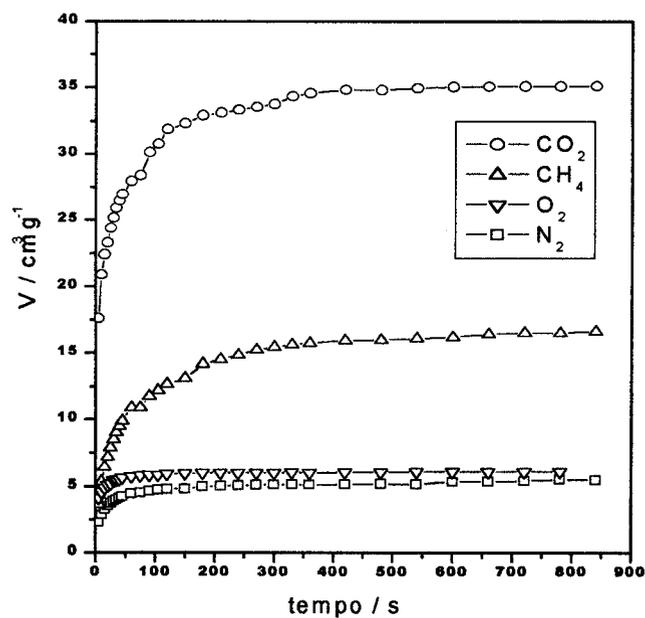


Figura 3.97 Estudos cinéticos de adsorção de N_2/O_2 e CH_4/CO_2 a 298 K em A4A0.

Com base na figura 3.97 é possível verificar que inicialmente, no A4A0 a adsorção de N_2 a 298 K se processa de forma mais lenta e só com o aumento da pressão a quantidade de azoto adsorvida se aproxima da quantidade de oxigénio, mas é difícil identificar propriedades selectivas neste material. Quanto à adsorção do CH_4 e CO_2 não é perceptível qualquer efeito de peneiro face a estes dois gases.

Com base nas PSD's determinadas para os vários carvões activados foi possível verificar que a amostra A4A0 é a que apresentava dimensões de poros mais estreitas. Com base neste critério, o A4A0 foi então escolhido para ser submetido a um processo de modificação por CVD de benzeno, com o objectivo de promover um estreitamento das entradas dos poros e melhorar as propriedades de peneiro molecular.

3.5.2 Modificação textural por CVD de benzeno

No primeiro capítulo desta tese foram descritos os métodos de modificação estrutural que promovem uma diminuição do tamanho da entrada de poros. Face aos trabalhos expostos pelos vários grupos de investigação e às dimensões dos poros do material a modificar, optou-se por proceder à modificação estrutural através da deposição de carbono por pirólise de benzeno a elevadas temperaturas.

A capacidade de adsorção dos vários adsorventes para os gases ou vapores depende do tipo de adsorvente em causa (forma, tamanho molecular, polaridade) das condições experimentais (temperatura, pressão), da química superficial, da estrutura porosa e do tamanho e distribuição de tamanho de poros. Mas a obtenção de materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular, com uma distribuição de tamanho de poros estreita, obriga frequentemente a modificações estruturais através de CVD por pirólise de hidrocarbonetos. A deposição de carbono por pirólise de benzeno foi efectuada a 1073 K, usando como substrato o A4A0, visto que, a modificação de AC por CVD é mais eficaz em substratos que já apresentem uma PSD estreita [21, 178].

Para que a deposição de carbono seja bem sucedida, esta deve promover a selectividade de forma ou de tamanho, mas preservar o volume microporoso do substrato. É imprescindível que a deposição se efectue na entrada dos poros, mas sem provocar o seu bloqueio total ou parcial. A realização de estudos cinéticos de deposição é uma maneira eficaz de determinar qual o regime de deposição de carbono na superfície [188].

A obtenção de um peneiro molecular para a separação de N_2/O_2 passa essencialmente pelo estreitamento da entrada dos poros para dimensões moleculares tais que a adsorção de oxigénio não seja activada, mas que a adsorção de azoto já o seja, embora estas duas moléculas tenham propriedades físicas muito semelhantes. Presentemente, a separação de N_2/O_2 por PSA faz-se com recurso a peneiros moleculares de carbono (Takeda 3A), onde o desempenho é função da selectividade e da capacidade de adsorção do peneiro molecular.

O processo de CVD de benzeno, a 1073 K, foi realizado em intervalos de tempo variáveis (entre 5 e 60 minutos) e as amostras modificadas foram caracterizadas estruturalmente de forma a identificar a presença de propriedades de peneiro face ao N_2/O_2 . Os AC modificados passaram a ter outra designação, por exemplo P810 (P indica pirólise, 8 para 800°C e 10 durante 10 minutos).

A adsorção de N_2 a 77 K, apresentada na figura 3.98, foi realizada nas várias amostras modificadas após CVD de benzeno, e podemos observar uma diminuição do volume microporoso acessível ao azoto à medida que o tempo de deposição de carbono aumenta. Para um tempo de deposição de 5 minutos já é perceptível uma ligeira diminuição da entrada dos poros, que é evidenciada pela presença de um ciclo de histerese que se prolonga até à zona das baixas pressões relativas. Quando o tempo de deposição aumenta para 10 minutos há uma deposição de benzeno na entrada dos poros que impede a entrada das moléculas de azoto (P810). No P810 o estreitamento dos poros é indicado pela adsorção activada de N_2 a 77 K e pela presença do ciclo de histerese que se mantém até baixas pressões.

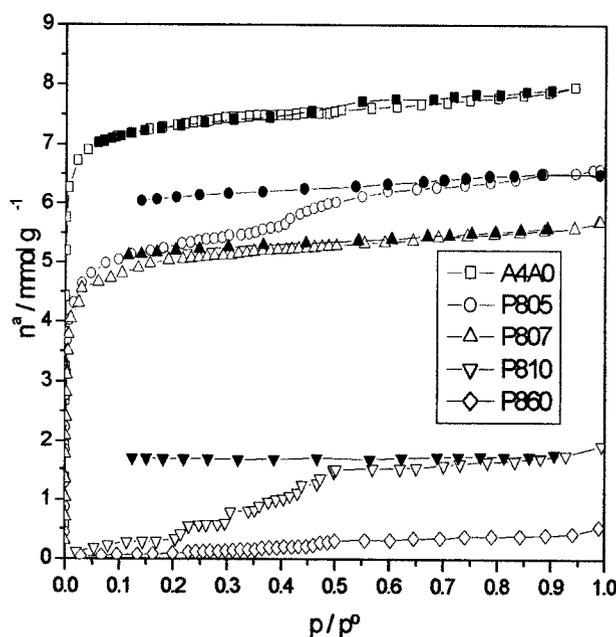


Figura 3.98 Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K no A4A0 após CVD de benzeno.

Na tabela 3.32 são apresentados os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K pelos métodos DR e α_s . Verifica-se que à medida que o tempo de CVD de benzeno aumenta o volume microporoso acessível ao azoto é cada vez menor devido a um estreitamento da entrada dos poros. Para um tempo de deposição curto, ou seja inferior a 7 minutos, verifica-se uma diminuição do volume microporoso, mas por outro lado, o tamanho dos poros aumenta. Este tipo de evolução de tamanho de poros já tinha sido verificado aquando da adsorção de N_2 a 77 K nas amostras da série Takeda. Ou seja o volume microporoso diminuía de TX2 a T4A, mas o tamanho médio de poros determinado com base na adsorção de azoto, aumentava na mesma ordem. Parece então, que este aumento no valor de tamanho de poro determinado é devido à presença de efeito de peneiro molecular, face à adsorção de N_2 , causado pelo estreitamento da entrada de poros. Estes resultados reforçam a ideia de que em adsorventes cujo efeito de peneiro molecular seja imposto pela presença de constrições na entrada dos poros a aplicação das equações baseadas na TVFM não são aconselháveis.

Face a estes resultados é necessário aferir se a deposição de benzeno se efectuou na entrada dos poros induzindo nestes propriedades de peneiro molecular ou se esta ocorreu na superfície externa bloqueando completamente a entrada dos poros. O desempenho dos carvões modificados para a separação de gases foi então aferido através de estudos cinéticos de adsorção de N_2 , O_2 , CH_4 e CO_2 a 298 K.

Tabela 3. 32 Resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K no A4A0 após CVD de benzeno a 1073 K.

Amostra	α_s			DR	
	A_s /m ² g ⁻¹	V_s /cm ³ g ⁻¹	V_{DR} /cm ³ g ⁻¹	d_p /nm	E_0 /kJmol ⁻¹
A4A0	14.3	0.26	0.25	0.77	25.51
P805	15.44	0.21	0.20	2.85	15.19
P807	11.28	0.18	0.18	1.84	17.27
P810	4.5	0.044	–	–	–
P860	12.61	0.008	–	–	–

É possível verificar pelas figuras 3.99 e 3.100, que a temperaturas elevadas se verifica um desbloqueio dos poros mais estreitos, o que é evidenciado pelo aumento da quantidade de CO_2 adsorvida no P805, P807 e P810 face ao substrato. À medida que o tempo de deposição aumenta, o tamanho da entrada dos poros vai diminuindo lentamente, visto que para um tempo de deposição de benzeno de 5, 7 e 10 minutos a quantidade de CO_2 adsorvida nas três amostras diminui lentamente, mas para um tempo de deposição de carbono da ordem de 60 minutos este volume é agora muito inferior.

Para um tempo de deposição de benzeno de 10 minutos já é bem perceptível a presença de selectividade face ao N_2/O_2 , no entanto, a separação deve ser realizada num intervalo de tempo muito curto, para impedir a adsorção de azoto, como é possível verificar na figura 3.100. Por outro lado, quando o tempo de deposição aumenta para 60 minutos, o carvão modificado parece exibir propriedades de peneiro molecular face ao N_2/O_2 , mas para o qual a redução do volume microporoso é uma grande desvantagem face ao P810. Com base nas figuras 3.99 e 3.100, o bloqueio dos poros no P860 provoca uma diminuição do volume microporoso acessível ao azoto mas também diminui a capacidade adsortiva do oxigénio, do dióxido de carbono e do metano, o que é um efeito contrário ao pretendido.

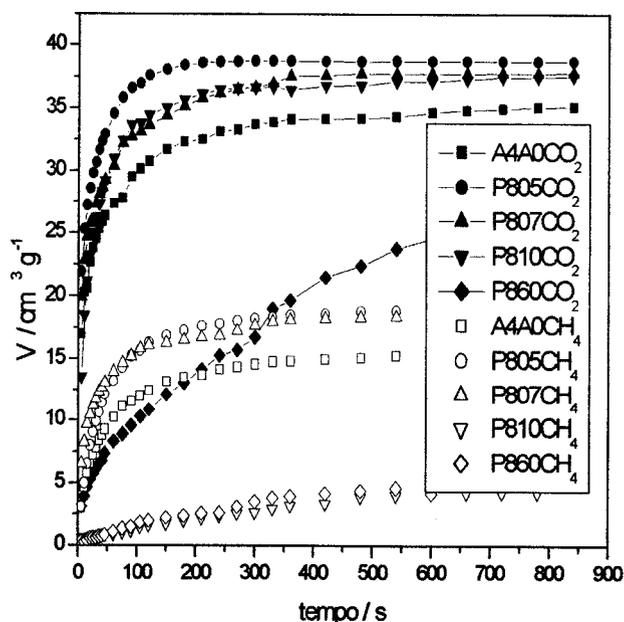


Figura 3.99 Estudos cinéticos de adsorção de CH_4 e CO_2 a 298 K no A4A0 após modificação por diferentes tempos de CVD de benzeno.

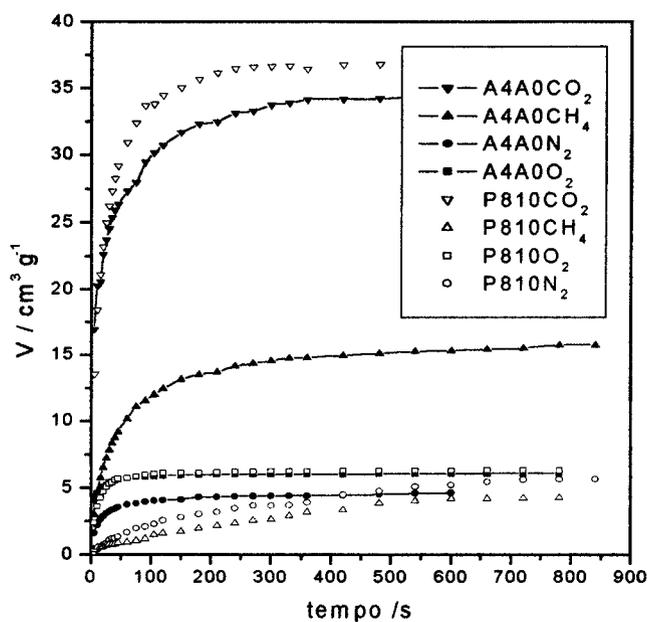


Figura 3.100 Estudos cinéticos de adsorção de N₂, O₂, CH₄ e CO₂ a 298 K no A4A0 e no P810.

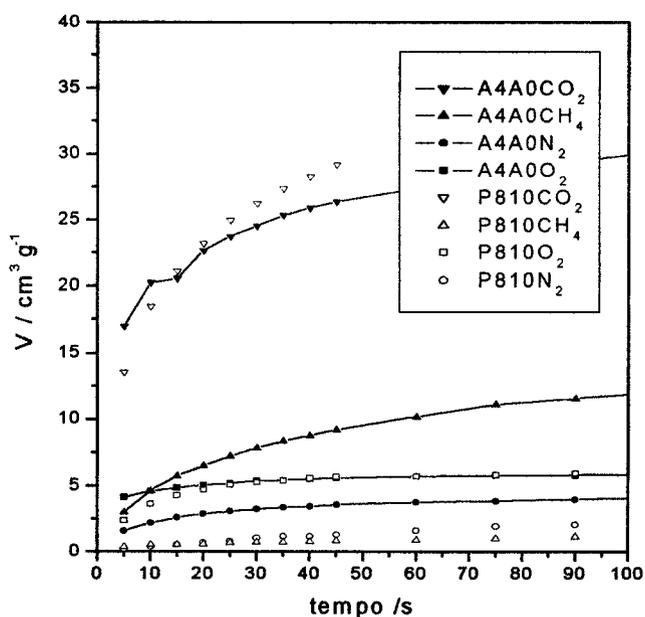


Figura 3. 101 Estudos cinéticos de adsorção de N₂, O₂, CH₄ e CO₂ a 298 K no A4A0 e no P810, para tempos de equilíbrio relativamente curtos .

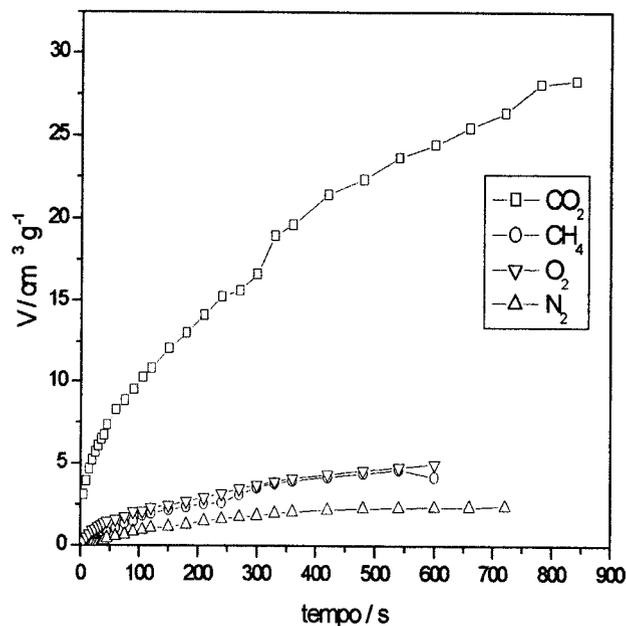


Figura 3. 102 Estudos cinéticos de adsorção de N₂, O₂, CH₄ e CO₂ a 298 K no P860.

Após os estudos cinéticos de adsorção dos vários gases é possível identificar o tempo de deposição de benzeno de 10 minutos, neste substrato, e nas condições utilizadas, como o ideal para obter um peneiro molecular para a separação de CO₂/CH₄ e que apresentam alguma selectividade face ao O₂/N₂. Na tabela 3.33 estão incluídos os parâmetros de selectividade para o CO₂/CH₄, que foi definida como a razão entre a quantidade de CO₂ adsorvida a 0.5, 1 e 5 min, pela quantidade de CH₄ adsorvida para o mesmo tempo. Para o N₂/O₂ a selectividade foi também definida pela razão entre a quantidade de N₂ adsorvida a 0.5, 1 e 5 min, pela quantidade de O₂ adsorvida no mesmo intervalo de tempo.

No P810 o volume microporoso acessível ao oxigénio manteve-se inalterado, face ao substrato, mas o volume acessível às moléculas de azoto é agora muito inferior. No entanto, o tempo de separação destes dois gases tem de ser extremamente curto, se nos primeiros 10 segundos, a selectividade destes dois gases é de 1:60, ao fim de 30 segundos esta é apenas de 1:12, e a selectividade cinética deve ser superior a 20 para ser aplicada economicamente em separações gasosas [204].

Finalmente, com base na figura 3.102, a diminuição drástica da quantidade de azoto adsorvida no P860 podia indiciar a presença de um peneiro molecular para a separação de N_2/O_2 , mas a perda da capacidade adsorviva para os dois gases é muito grande o que impede a utilização deste AC para fins práticos. No entanto, os resultados apresentados na tabela 3.33 permitem sugerir que as fibras de PET podem ser utilizadas na produção de peneiros moleculares para a separação de N_2/O_2 e CO_2/CH_4 . Pareceu-nos pertinente comparar os estudos cinéticos de adsorção realizados nas amostras modificadas com os estudos cinéticos de adsorção realizados na amostra T3A que é um peneiro molecular comercializado para a separação de N_2/O_2 . Os resultados apresentados na figura 3.103 indicam que as quantidades adsorvidas no P810 e no T3A são semelhantes.

Os carvões activados obtidos a partir da carbonização de fibras de PET não conservam a forma da fibra, mas adquirem a forma de um filme fino, vítreo e quebradiço. Na prática a fragilidade destes adsorventes dificulta o respectivo manuseamento e uma tentativa de estabilização mecânica dos mesmos foi conseguida. A fibra foi então colocada no forno sobre uma placa de cerâmica porosa e procedeu-se à normal carbonização e activação. Durante a carbonização a fibra passa por uma fase viscosa capaz de fluir através da placa porosa e durante o processo de arrefecimento adquire a forma do suporte. Segundo as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, apresentadas na figura 3.104, o AC modificado apresenta capacidades adsorvivas ligeiramente inferiores às do carbonizado original, mas a forma final do carvão activado foi-lhe imposta pelo molde da placa de cerâmica utilizado, como é visível na figura 3.105.

Tabela 3.33 Selectividade da amostra P810 e do A4A0 face a CO_2/CH_4 e O_2/N_2 .

Amostra	CO_2/CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/CH_4	O_2/N_2	O_2/N_2	O_2/N_2
	0.5 min	1 min	5 min	0.5 min	1 min	5 min
A4A0	3.1	2.5	2.3	2.6	1.5	1.3
P810	34.6	21.6	13.7	11.9	3.5	1.7
P860	10.2	7.9	4.7	38.4	3.4	2.1

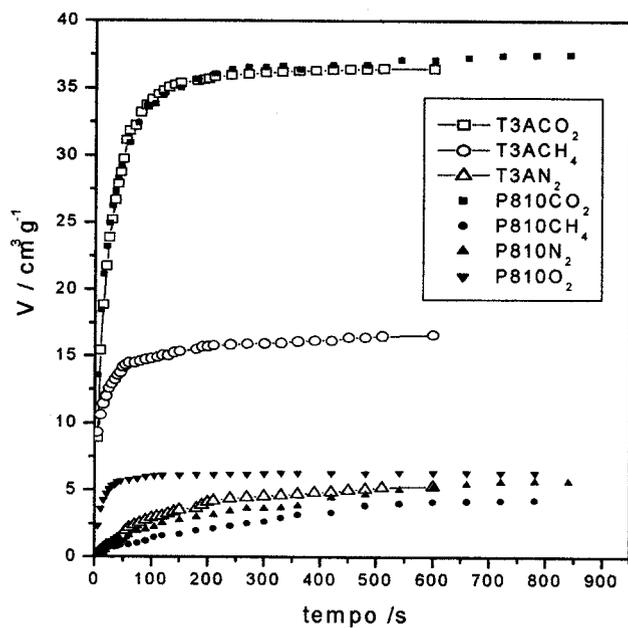


Figura 3.103 Comparação dos estudos cinéticos de adsorção no T3A e no P810.

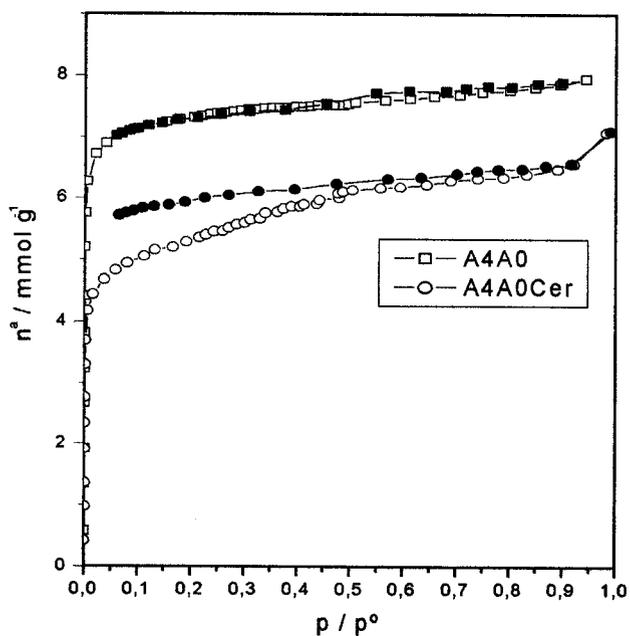


Figura 3.104 Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K no A4A0 e no AC carbonizado após estabilização mecânica.

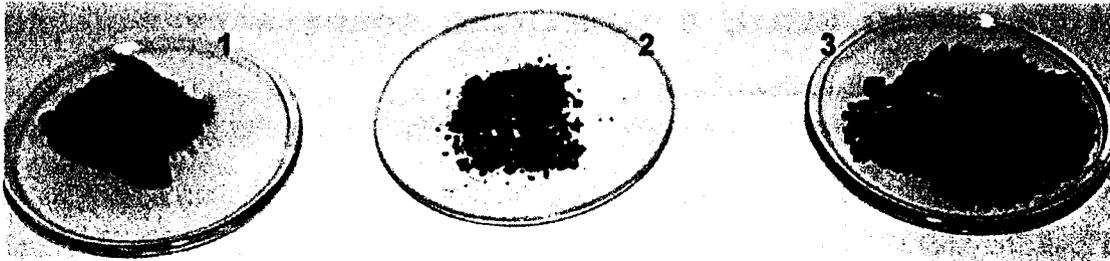


Figura 3.105 1 – Fibra precursor; 2 - Carvão ativado; 3 - Carvão ativado após estabilização mecânica.

Verificamos com satisfação que a impossibilidade de obtenção de fibras de carbono activadas a partir de fibras de PET pode ser transposta com o recurso a um suporte que lhe confere a forma desejada. A obtenção de AC, com uma forma definida, é sem dúvida uma vantagem deste tipo de material. Com base na figura 3.104 verifica-se que a adsorção de N_2 a 77 K se processa de forma mais progressiva e o ciclo de histerese indica a presença de poros mais estreitos. No entanto, os resultados não são completamente elucidativos e uma continuação dos trabalhos iniciados é necessária de forma a identificar o tipo de suporte a utilizar.

3.6 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÃO SOBRE A PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE PENEIROS

A preparação de uma série de AC com diferentes graus de queima a partir de fibras de poli (tereftalato de etileno) permitiu delinear uma forma de dispor e valorizar os desperdícios das indústrias têxteis.

A caracterização estrutural dos AC foi inferida por adsorção de azoto a 77 K e benzeno, diclorometano, metanol a 298 K e neopentano a 273 K. Os AC obtidos são todos microporosos e os que possuem um grau de queima inferior a 15% apresentam um volume microporoso e um tamanho de poro semelhante indicando que até 15% de grau de queima apenas ocorre o desbloqueamento dos microporos. Os AC com um grau de queima próximo dos 50% apresentam características semelhantes entre eles, mas a obtenção de d_p superiores e de PSD's mais largas indica que houve uma reorganização estrutural do carbonizado inicial. Podemos concluir que o aumento do tempo de activação com o CO_2 a 1073 K se traduz por um aumento do grau de queima, por um aumento do volume microporoso e da dimensão de poros e por um alargamento das PSD's.

A amostra carbonizada designada por A4A0 possui o tamanho de poro e a PSD mais estreitos, na qual a adsorção de N_2 a 77 K se manifesta por tempos de equilíbrio longos, mas só os estudos cinéticos de adsorção de gases, nomeadamente N_2 , O_2 , CH_4 e CO_2 , permitiram confirmar a ausência de capacidades selectivas deste AC face a N_2/O_2 .

A indução de selectividade do A4A0 face a N_2/O_2 foi conseguida através da modificação textural, por deposição de carbono, por pirólise de benzeno a elevadas temperaturas. Algumas das amostras modificadas exibem propriedades de peneiro molecular face a N_2/O_2 e particularmente, a P810 apresenta algumas propriedades de peneiro e pode ser utilizada na separação de N_2/O_2 . Para a P860 apenas 3% do volume inicial está acessível às moléculas de azoto, o que poderia indicar a presença de um peneiro molecular. No entanto, a diminuição drástica da capacidade adsortiva para todos os gases impede a utilização da mesma para fins práticos. A continuação dos trabalhos é

recomendada como forma de precisar o tempo de deposição de benzeno a 1073 K que permite a obtenção de um peneiro eficaz para a separação de N_2/O_2 .

A comparação dos estudos cinéticos de adsorção realizados no P810 e no T3A reforça a ideia de que é possível obter peneiros moleculares utilizando como substrato os AC obtidos a partir de fibras de poli(tereftalato de etileno) com recurso ao processo de CVD por pirólise de benzeno a elevadas temperaturas durante um curto período de tempo.

A fragilidade mecânica destas amostras pode ser uma desvantagem para possíveis aplicações industriais. Algumas tentativas foram realizadas para promover a estabilidade dos AC e a deposição da fibra sobre uma placa de cerâmica porosa, antes da carbonização, permite estabilizar mecanicamente o AC e controlar a respectiva forma.

Refira-se que a obtenção de carvões essencialmente microporosos a partir de desperdícios da indústria têxtil pode ser conseguida por gasificação com CO_2 numa gama de graus de queima controlados. A produção de AC que apresentem boa capacidade de adsorção e selectividade face a alguns adsorvivos é sem dúvida uma forma de rentabilizar e valorizar os desperdícios em causa. A possibilidade de imposição da forma pretendida e a conservação das propriedades do adsorvente são duas das grandes vantagens na preparação deste tipo de materiais.

A produção de peneiros moleculares com maiores volumes microporosos e capacidades adsorvivas é um desafio à performance dos processos envolventes e à redução dos custos das tecnologias que os aplicam. Finalmente, a obtenção de carvões activados, a partir de fibras de PET, que exibem propriedades de peneiro molecular para a separação de N_2/O_2 próximas das exibidas pelo peneiro molecular comercializado para esse fim, é o delinear de novas formas de reutilização para estes desperdícios .

3.7 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

A aplicação dos *dados de referência* na análise de isotérmicas de adsorção dos vários adsortivos, por outros grupos de trabalho, seria benéfica para identificar os limites de aplicabilidade e permitir a validação e acreditação dos mesmos.

Realização de um estudo sistemático de caracterização estrutural dos materiais de carbono, com base na obtenção e análise de isotérmicas de adsorção de azoto e de várias moléculas orgânicas, tendo como objectivo a definição das densidades e da área ocupada pela molécula dos vários adsortivos, quer quando estes se encontram adsorvidos no interior de microporos estreitos ou numa superfície plana. Na realidade, a continuação dos trabalhos de adsorção de vários adsortivos permitiria uma caracterização mais completa dos diferentes materiais de carbono e eliminaria as dúvidas que subsistem face aos resultados provenientes da utilização de um único adsortivo.

Seria importante definir os limites de aplicabilidade e validade das várias equações e métodos de análise de isotérmicas, com particular relevo para os métodos baseados na TVFM. No seguimento do trabalho realizado, a identificação do efeito de peneiro molecular de certos adsorventes, face a um adsortivo, reveste-se de especial interesse, visto que os resultados provenientes da aplicação das equações DR, DS e da determinação de PSD's não auferem qualquer grau de confiança se forem determinados a partir de dados que não estão em equilíbrio.

Finalmente, seria pertinente continuar a determinação dos calores isostéricos de adsorção de vários adsortivos em materiais de carbono microporosos, mas também em materiais microporosos sujeitos a tratamentos de modificação da química superficial. Esta parte do trabalho permitiria elucidar sobre a influência dos centros activos e da microporosidade dos adsorventes nos calores isostéricos de adsorção.

ANEXO I

Dados referência para a adsorção de metanol, diclorometano e neopentano em materiais de carbono.

p/p°	Eltex CH ₃ OH	N375 CH ₃ OH	Eltex CH ₂ Cl ₂	N375 CH ₂ Cl ₂	N375 C(CH ₃) ₄
1E-6	1.992E-10	1.982E-10	4.3213E-4	1.6182E-4	1.303E-3
0.002	3.120E-8	4.422E-3	6.3352E-3	0.1675	0.2457
0.004	1.371E-2	1.090E-2	1.8019E-2	0.2428	0.3245
0.006	2.746E-2	1.760E-2	3.1364E-2	0.2955	0.3764
0.008	3.968E-2	2.420E-2	4.5299E-2	0.3367	0.4153
0.010	5.066E-2	3.058E-2	5.9370E-2	0.3706	0.4465
0.012	6.063E-2	3.671E-2	7.3354E-2	0.3995	0.4725
0.014	6.977E-2	4.260E-2	8.7136E-2	0.4247	0.4948
0.016	7.822E-2	4.827E-2	0.1006	0.4469	0.5143
0.018	8.608E-2	5.370E-2	0.1138	0.4670	0.5316
0.020	9.344	5.893E-2	0.1267	0.4851	0.5471
0.022	0.1002	6.395E-2	0.1393	0.5017	0.5611
0.024	0.1068	6.879E-2	0.1516	0.5169	0.5739
0.026	0.1130	7.345E-2	0.1635	0.5310	0.5857
0.028	0.1188	7.795E-2	0.1752	0.5442	0.5966
0.030	0.1244	8.231E-2	0.1865	0.5565	0.6067
0.032	0.1297	0.086E-2	0.1976	0.5679	0.6161
0.034	0.1347	9.058E-2	0.2084	0.5787	0.6250
0.036	0.1396	9.452E-2	0.2189	0.5890	0.6333
0.038	0.1442	9.834E-2	0.2292	0.5986	0.6411
0.040	0.1487	0.1024	0.2392	0.6077	0.6485
0.042	0.1530	0.1056	0.2490	0.6165	0.6555
0.044	0.1571	0.1091	0.2585	0.6247	0.6621
0.046	0.1611	0.1125	0.2679	0.6326	0.6684
0.048	0.1649	0.1158	0.2770	0.6402	0.6744
0.050	0.1686	0.1190	0.2859	0.6474	0.6802
0.052	0.1722	0.1221	0.2946	0.6543	0.6857

0.054	0.1756	0.1252	0.3031	0.6611	0.6909
0.056	0.1790	0.1281	0.3114	0.6674	0.6959
0.058	0.1823	0.1310	0.3196	0.6736	0.7008
0.060	0.1854	0.1339	0.3276	0.6795	0.7054
0.062	0.1885	0.1366	0.3354	0.6852	0.7099
0.064	0.1914	0.1393	0.3430	0.6907	0.7142
0.066	0.1943	0.1419	0.3505	0.6960	0.7183
0.068	0.1972	0.1445	0.3579	0.7012	0.7223
0.070	0.1999	0.1470	0.3651	0.7062	0.7262
0.072	0.2025	0.1495	0.3721	0.7109	0.7299
0.074	0.2051	0.1519	0.3791	0.7156	0.7335
0.076	0.2077	0.1542	0.3859	0.7201	0.7370
0.078	0.2101	0.1565	0.3925	0.7245	0.7404
0.080	0.2125	0.1588	0.3991	0.7287	0.7437
0.082	0.2149	0.1610	0.4055	0.7329	0.7469
0.084	0.2172	0.1631	0.4118	0.7369	0.7500
0.086	0.2194	0.1653	0.4180	0.7408	0.7530
0.088	0.2216	0.1673	0.4240	0.7446	0.7559
0.090	0.2237	0.1694	0.4300	0.7483	0.7587
0.092	0.2258	0.1714	0.4359	0.7519	0.7614
0.094	0.2279	0.1733	0.4416	0.7554	0.7641
0.096	0.2298	0.1752	0.4473	0.7589	0.7667
0.098	0.2318	0.1764	0.4528	0.7622	0.7693
0.100	0.2337	0.1796	0.4583	0.7698	0.7718
0.11	0.2356	0.1829	0.4843	0.7773	0.7833
0.12	0.2444	0.1991	0.5084	0.7852	0.7935
0.13	0.2524	0.2150	0.5306	0.7934	0.8026
0.14	0.2623	0.2307	0.5499	0.8019	0.8108
0.15	0.2734	0.2462	0.5750	0.8107	0.8110
0.16	0.2845	0.2615	0.5995	0.8198	0.8154
0.17	0.2959	0.2768	0.6233	0.8292	0.8244
0.18	0.3103	0.2919	0.6467	0.8388	0.8337
0.19	0.3247	0.3070	0.6697	0.8488	0.8433

0.20	0.3391	0.3220	0.6923	0.8585	0.8532
0.21	0.3543	0.3757	0.7147	0.8652	0.8634
0.22	0.3767	0.4082	0.7411	0.8718	0.8687
0.23	0.3990	0.4406	0.7587	0.8785	0.8757
0.24	0.4213	0.4730	0.7757	0.8852	0.8827
0.25	0.4436	0.5055	0.7928	0.8919	0.8896
0.26	0.4668	0.5379	0.8085	0.8986	0.8966
0.27	0.4977	0.5780	0.8238	0.9048	0.9036
0.28	0.5286	0.6186	0.8391	0.9118	0.9105
0.29	0.5595	0.6592	0.8542	0.9187	0.9279
0.30	0.5904	0.6998	0.8674	0.9257	0.9352
0.31	0.6218	0.7404	0.8806	0.9329	0.9425
0.32	0.6580	0.7810	0.8938	0.9402	0.9498
0.33	0.6941	0.7867	0.9064	0.9476	0.9571
0.34	0.7302	0.8171	0.9210	0.9550	0.9644
0.35	0.7663	0.8476	0.9356	0.9624	0.9656
0.36	0.8151	0.8781	0.9502	0.9698	0.9663
0.37	0.8694	0.9085	0.9648	0.9771	0.9772
0.38	0.9237	0.9390	0.9777	0.9826	0.9882
0.39	0.9721	0.9695	0.9887	0.9913	0.9934
0.40	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.41	1.0415	1.0304	1.0108	1.0087	1.0132
0.42	1.0762	1.0609	1.0232	1.0174	1.0226
0.43	1.1108	1.0906	1.0356	1.0269	1.0266
0.44	1.1459	1.1191	1.0479	1.0378	1.0376
0.45	1.1841	1.1477	1.0603	1.0488	1.0489
0.46	1.2222	1.1762	1.0725	1.0597	1.0604
0.47	1.2604	1.2048	1.0851	1.0707	1.0720
0.48	1.2986	1.2333	1.0976	1.0817	1.0839
0.49	1.3367	1.2619	1.1102	1.0799	1.0960
0.50	1.3695	1.2886	1.1227	1.0945	1.1083
0.51	1.4000	1.3179	1.1368	1.1094	1.1209
0.52	1.4305	1.3473	1.1507	1.1247	1.1338

0.53	1.4610	1.3766	1.1643	1.1403	1.1469
0.54	1.4933	1.4129	1.1747	1.1564	1.1603
0.55	1.5257	1.4385	1.1853	1.1728	1.1740
0.56	1.5582	1.4642	1.1962	1.1898	1.1881
0.57	1.5906	1.4898	1.2073	1.2071	1.2026
0.58	1.6206	1.5155	1.2186	1.2250	1.2174
0.59	1.6469	1.5412	1.2302	1.2434	1.2326
0.60	1.6732	1.5668	1.2422	1.2624	1.2482
0.61	1.6995	1.5925	1.2544	1.2819	1.2643
0.62	1.7258	1.6182	1.2669	1.3021	1.2808
0.63	1.7522	1.6438	1.2799	1.3230	1.2980
0.64	1.7742	1.6695	1.2932	1.3446	1.3156
0.65	1.8040	1.6951	1.3068	1.3670	1.3338
0.66	1.8338	1.7208	1.3210	1.3903	1.3527
0.67	1.8636	1.7465	1.3356	1.4144	1.3722
0.68	1.8934	1.7721	1.3506	1.4396	1.3925
0.69	1.9233	1.7978	1.3663	1.4658	1.4136
0.70	1.9531	1.8234	1.3824	1.4932	1.4356
0.71	1.9829	1.8491	1.3993	1.5217	1.4584
0.72	2.0122	1.8748	1.4167	1.5517	1.4823
0.73	2.0391	1.9004	1.4350	1.5831	1.5072
0.74	2.0651	1.9261	1.4540	1.6162	1.5334
0.75	2.0921	1.9486	1.4739	1.6510	1.5609
0.76	2.1204	1.9705	1.5097	1.6877	1.5898
0.77	2.1500	1.9935	1.5257	1.7267	1.6203
0.78	2.1812	2.0175	1.5425	1.7680	1.6525
0.79	2.2139	2.0429	1.5602	1.8121	1.6868
0.80	2.2485	2.0696	1.5788	1.8591	1.7231
0.81	2.2851	2.0979	1.5985	1.9096	1.7620
0.82	2.3240	2.1279	1.6194	1.9639	1.8036
0.83	2.3654	2.1600	1.6416	2.0226	1.8485
0.84	2.4098	2.1942	1.6654	2.0864	1.8969
0.85	2.4574	2.2311	1.6909	2.1561	1.9495

0.86	2.5088	2.2710	1.7184	2.2327	2.0070
0.87	2.5646	2.3143	1.7483	2.3175	2.0703
0.88	2.6255	2.3617	1.7810	2.4122	2.1405
0.89	2.6926	2.4141	1.8170	2.5188	2.2191
0.90	2.7670	2.4725	1.8571	2.6403	2.3079
0.91	2.8504	2.5383	1.9021	2.7807	2.4096
0.92	2.9449	2.6135	1.9535	2.9455	2.5280
0.93	3.0537	2.7009	2.0130	3.1430	2.6684
0.94	3.1812	2.8050	2.0837	3.3862	2.8393
0.95	3.3341	2.9325	2.1699	3.6965	3.0544
0.96	3.5235	3.0956	2.2798	4.1129	3.3384
0.97	3.7686	3.3181	2.4289	4.7162	3.7415
0.98	4.1080	3.6572	2.6544	5.7141	4.3901
0.99	4.6361	4.3155	3.0872	7.9193	5.7614

BIBLIOGRAFIA

1. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W. e Unger, K.K., International Union of Pure and Applied Chemistry, "Recommendations for the characterization of porous solids", *Pure & Applied Chemistry*, **1994**, 66, 1739.
2. Rouquerol, F., Rouquerol, J. e Sing, K.S.W., *Adsorption by powders and porous solids, Principles, methodology and applications*, Academic Press, Londres, **1999**.
3. Rodríguez-Reinoso, F. e Linares-Solano, A., *Microporous structure of carbon activated as revealed by adsorption methods*, *Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker, New York, **1989**, 21, 1.
4. Dubnin, M.M., *Microporous structures of carbonaceous adsorbents*, in: *Characterisation of porous solids*, S.J. Gregg, K.W.S. Sing, e H.F. Stoeckli, eds, Londres, **1979**.
5. Gregg, S.J. e Sing, K.S.W., *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, Londres, **1982**.
6. Freitas, M.M.A, *Preparação de peneiros moleculares de carbono*, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, **1998**.
7. Rodríguez-Reinoso, F., Pastor, A.C., Marsh, H e Martínez, M.A., *Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: Physical activation process*, *Carbon*, **2000**, 38, 379.
8. Verma, S.K., *Development of molecular sieving properties in microporous carbons*, *Carbon*, **1991**, 26, 793.
9. Daley, M.A., Tandon, D., Economy, J. e Hippo, E.J., *Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods*, *Carbon*, **1996**, 34, 191.
10. Taylor, R., *Carbon blacks: Production, properties and applications*, in *Introduction to carbon technologies*, Marsh, H., Heintz, A E. e Rodriguez-Reinoso, F., eds., University of Alicante, Espanha, **1997**.
11. Gomez-Serrano, V. e Acedo-Ramos M., *Study and characterization of activated carbon treated with H₂SO₄ solutions*, *Journal Chem. Tech. Biotechnol.*, **1997**, 68, 82.

12. Kowbel, W. e Shan, C.H, The mechanism of fiber-matrix interactions in carbon-carbon composites, *Carbon*, **1990**, 28, 128.
13. Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Nabais, J.M.V e Prates Ramalho, J.P., Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons, *Carbon*, **1997**, 35, 403.
14. Wang, C., Zhu, Z., Hou, X. e Li, H., Damping characteristics of CVI-densified carbon-carbon composites, *Carbon*, **2000**, 38, 821.
15. Kaneko, K., Ishii, C., Kanoh, H., Hanzawa, Y., Setoyama, N. e Suzuki, T., Characterization of porous carbons with high resolution α_s analysis and low temperature magnetic susceptibility, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1998**, 76, 295.
16. You, S.Y., Park, Y.H. e Park, C.R., Preparation of activated carbon fibers from acrylic fabric waste, *Carbon*, **2000**, 38, 1453.
17. Stoeckli, F., Centeno, T.A., Fuertes, A.B. e Muñiz, F., Porous structure of polyarylamide - based activated carbon fibers, *Carbon*, **1996**, 34, 1201.
18. Ishii, C. e Suzuki, T., Structural characterization of heat-treated activated carbon fibers, *Journal of Porous Materials*, **1999**, 4, 181.
19. Suzuki, Motoyuki, *Activated carbon fiber: Fundamentals and applications*, *Carbon*, **1994**, 32, 577.
20. Stoeckli, H.F., Rebstein, P. e Ballerini, L., On the assessment of microporosity in active carbons: A comparison of theoretical and experimental data, *Carbon*, **1990**, 28, 907.
21. Carrott, P.J.M., e Freeman, J.J., Evolution of the micropore structure of activated charcoal cloth, *Carbon*, **1991**, 29, 499.
22. Polovina, M., Babic, B., Kaluderović e Dekanski, A., Surface characterization of oxidized activated carbon cloth, *Carbon*, **1997**, 35, 1047.
23. Kruk, M., Jaroniec, M. e Gadkaree, K.P., Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 192, 250.
24. Tamon, H., Nakagawa, K., Suzuki, T. e Nagano, S., Improvement of mesoporosity of activated carbons from PET by novel pre-treatment for steam activation, *Carbon*, **1999**, 37, 1643.
25. Valente Nabais, J. M., Carrott, P.J.M e Ribeiro Carrott, M.M.L., Preparation of activated carbons from acrylic fibers, *Eurocarbon* **2000**, 2000, 641.

26. Alcañiz-Monge, J., De la Casa-Lillo, M.A., Cazorla-Amorós, D. e Linares-Solano, A., Methane storage in activated carbon fibers, *Carbon*, **1997**, 35, 291.
27. Ueda, T. e Morimoto, T., An additional carbon layer over the surface of C/C composite substrate with the aid of polyvinyl chloride, *Carbon*, **1995**, 33, 173.
28. Burchell, T.D., Judkins, R.R., Rogers, M.R. e Williams, A M., A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures, *Carbon*, **1997**, 35, 1279 .
29. Park, S.J. e Kim, K.D., Influence of activation temperature on surface and adsorption properties of activated composites, *Eurocarbon 2000*, **2000**, 653.
30. Ueda, T., Morimoto, T. e Sanada, S., 20Th Annual Meeting of Carbon Soc. Japan, **1993**, 18.
31. Pacheco, A.M.T., Freitas, M.M.A e Figueiredo, J.L., Preparação de um compósito de negro de carbono mesoporoso, in: Ribeiro Carrott, M.M.L. e Carrott, P.J.M., eds., XXXIII Reunião Ibérica de Adsorção, Évora: Diana Litográfica do Alentejo, **1998**, 173.
32. Amarasekera, G., Scarlet, M.J. e Mainwaring, D.E., Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal, *Carbon*, **1998**, 36, 1071.
33. Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F. e Sellés, M.J., Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon*, **1995**, 33, 1105.
34. Toles, C., Rimmer, S. e Hower, J.C., Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acids activation, *Carbon*, **1996**, 34, 1419.
35. Ahmadpour, A. e Do, D.D., The preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, **1996**, 34, 471.
36. Lua, A.C. e Guo, J., Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal, *Carbon*, **2000**, 38, 1089.
37. Walker, P.L., Carbon: An old but new material revisited, *Carbon*, **1990**, 28, 261.
38. Rodríguez-Reinoso, F., Pastor, A.C, Marsh, H. e Huidoro, A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part III. Effect of carbonization on CO₂ activation, *Carbon*, **2000**, 38, 397.
39. Blanco López, M.C., Martínez-Alonso, A., e Tascón, J.M.D., N₂ and CO₂ adsorption on activated carbon fibers prepared from Nomex chars, *Carbon*, **2000**, 38, 1177.
40. Leon y Leon, C. A e Radovic, L. R., Chemistry and physics of carbon, P.A Thrower, ed, Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, **1991**, 24.

41. Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D. e Linares-Solano, A., Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibers, *Carbon*, **1994**, 32, 1277.
42. Ruthven, D., Diffusion of oxygen and nitrogen in carbon molecular sieve, *Chem. Eng. Science*, **1992**, 47, 4305.
43. Christner, L.H. e Walker Jr. P.L., Molecular sieve character of carbons derived from cellulosic precursors, *Carbon*, **1999**, 31, 1149.
44. Huang, Z.H., Kang, F.Y. e Liang, K.M, Adsorption of Voc's on viscose rayon based ACF, *Eurocarbon 2000*, **2000**, 143.
45. Parra, J. B., Pis J.J., De Sousa, J.C., Pajares Jesús, A e Bansal, R.C., Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons, *Carbon*, **1996**, 34, 783.
46. Torregrosa-Macia, R., Martín-Martínez, J.M. e Mittelmeijer-Hazeleger, M.C., Porous texture of activated carbons modified by carbohydrates, *Carbon*, **1997**, 35, 447.
47. Yin, Y.F, Mays, T. e McEnaney, B., Adsorption of nitrogen in carbon nanotube arrays, *Langmuir*, **1999**, 15, 8714.
48. Hayashi J., Kazehaya K. e Watkinson A P., "Preparing an activated carbon from lignin by chemical activation with K_2CO_3 , *Eurocarbon 2000*, **2000**, 585.
49. Badosz, Tereza J., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, **1999**, 37, 483.
50. Bansal, R.C. e Donnet J-B., Surface groups on carbon blacks, in: *Carbon black*, 2^a ed, Donnet, J-B., Bansal, R.C. e Wang M-J., eds., **1993**.
51. MacDonald, J.A F. e Quinn, D.F., Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits, *Carbon*, **1996**, 34, 1103.
52. Toles, C.A., Marshall, W.E. e Johns, M.M., Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons, *Carbon*, **1999**, 37, 1207.
53. Toles, C.A., Marshall, W.E. e Johns, M.M., Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: Process optimization, *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*, **1998**, 72, 255.
54. Pradhan, B.K. e Sandle, N.K., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, 1323.

55. Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. e Carrasco-Marin, F., On the characterization of acidic and basic surface sites by various techniques, *Carbon*, **1999**, 37, 1215.
56. Contescu, A, Contescu, C., Putyera, K. e Schwarz, J.A., Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon*, **1997**, 35, 83.
57. Jansen, R.J.J. e Bekkum, H., XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon*, **1995**, 33, 1021.
58. Zalac, S. e Kallay, Nikola, Application of mass titration to the point of zero charge determination, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1992**, 149, 233.
59. Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Candeias, A.J.E. e Ramalho, J.P.P., Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two site model of a carbon surface, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **1995**, 91, 2179.
60. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A e Órfão, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **1997**, 37, 1379.
61. Noh, Joong S. e Schwarz, A, Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon*, **1990**, 28, 675.
62. Yue, Z.R., Jiang, W., Wang, L., Gardner, S.D. e Pittman, C.U. Jr., Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers, *Carbon*, **1999**, 37, 1785.
63. Puri, B.R., Surface complexes on Carbons, em *Chemistry and Physics of Carbons*, volume 6, P.L. Walker jr., eds., Marcel Dekker Inc. Nova Iorque 1970.
64. Bansal, R.S. e Donnet, J-B, Active carbon, eds., Marcel Dekker inc. New York, **1988**.
65. Polovina, M., Babic, B., Kaluderovic, B. e Dekanski, A, Surface characterization of oxidized activated carbon cloth, *Carbon*, **1997**, 35, 1047.
66. Pradhan, B.K. e Sandle, N.K., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, 1323.
67. Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Maldonado-Hódar, F.J. e Rivera-Utrilla, J., Effects of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of na activated carbon with very low ash content, *Carbon*, **1998**, 36, 145.
68. Fanning, P.E. e Vanice, M. A, *Carbon*, **1993**, 31, 721.

69. Tamon, H. e Okazaki, M., Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon*, **1996**, 34, 741.
70. Lisovskii, A, Semiat, R. e Aharoni, C., Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO₂ e extractability of the acid formed, *Carbon*, **1997**, 35, 1639.
71. Menendez, J.A. e Pis, J. J., Importancia, caracterización y modificación de la química superficial de los carbones activados. Revisión, Afinidad, Revista de química teórica y aplicada, editada por la Asociación de Químicos del Instituto Químico de Sarria, **1998**, 447, 315.
72. Verma, S.K. e Walker, P.L. Jr., Carbon molecular sieves with stable hydrophobic surfaces, *Carbon*, **1992**, 30, 837.
73. Suzuki, Motoyuki, Activated carbon fiber: Fundamentals and applications, *Carbon*, **1994**, 32, 577.
74. Kawabuchi, Y., Kawano, S. e Mochida, I., Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene, *Carbon*, **1996**, 34, 711.
75. Verma, S.K. e Walker, Jr. P.L., Preparation of carbon molecular sieves by propylene pyrolysis over microporous carbons, *Carbon*, **1992**, 30, 829.
76. Verma, S.K. e Walker, Jr.P.L., Alteration on molecular sieving properties of microporous carbons by heat treatment and carbon gasification, *Carbon*, **1990**, 28, 175.
77. Takashi, Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **2000**, 38, 269.
78. Miura, K., Hayashi, J. e Hashimoto, H., Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives, *Carbon*, **1991**, 29, 653.
79. Carrott, P.J.M. e Ribeiro Carrott, M.M.L., γ -irradiation of activated charcoal cloth, Characterization of porous solids III, Studies of surface science and catalysis, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing e K.K. Unger, eds., **1994**, 87, 661.
80. Reid, C.R., O'koye, I.P. e Thomas, K.M., Adsorption of gases on carbon molecular sieves used for air separation. Spherical adsorptives as probes for kinetic selectivity, *Langmuir*, **1998**, 14, 2415.
81. Verma, S.K. e Walker, P.L., Preparation of carbon molecular sieves by propylene pyrolysis over nickel-impregnated activated carbons, *Carbon*, **1993**, 31, 1203.

82. Gómez de Salazar, C., Sépulveda-Escribano, A. e Rodríguez-Reinoso, F., Carbon molecular sieves obtained by controlled activation or chemical vapour deposition: A comparison, Eurocarbon 2000, **2000**, 61.
83. Yin, Y. e Collins, R.E., Carbon molecular sieve films produced by DC sputtering, Carbon, **1993**, 31, 1333.
84. Schmitt, J.L., Carbon molecular sieves as selective catalyst supports – 10 years later, Carbon, **1991**, 29, 743.
85. Ismail, M.K., Ismail, M., Rose, M. e Mahowald, M.A, Chemical vapour deposition of pyrolytic carbon on carbon substrates: I. Effect of substrate surface characteristics on the kinetics of deposition, Carbon, **1991**, 29, 575.
86. Cabrera, A.L., Zehner, J.E., Coe, C.G., Graffney, T.R., Farris, T.S. e Armor, J.N., Preparation of carbon molecular sieves. I. Two-step hydrocarbon deposition with a single hydrocarbon, Carbon, **1993**, 30, 969.
87. Kawabuchi, Y., Oka, H., Kawano, S., Mochida, I. e Yoshizawa, N., The modification of pore size in activated carbon fibers by chemical vapor deposition and its effects on molecular sieve selectivity, Carbon, **1998**, 36, 377.
88. Lizzio, A A e Rostam-Abadi, M., Fuel Proc. Technol., **1993**, 34, 97.
89. Figueiredo, J.L., Aldeia, W. e Orfão, J.J.M, “ Carbon '94, Granada, Spain, **1994**, 528.
90. Yvas, S.N, Patwardhan, S., Vijayalakshmi, S. e Gangadhar, B., Carbon, **1992**, 30, 605.
91. Benzinger, W. e Huttinger, K. J., Chemical vapour infiltration of pyrocarbon: I. some kinetic considerations, Carbon, **1994**, 34, 1465.
92. Ribeiro-Carrott, M.M.L., Candeias, A J.E., Carrott, P.J.M., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V e Sequeira, A D., Adsorption of nitrogen, neopentane, n-hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41, Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier, **2001**, 47, 323.
93. Inoue, S., Tanaka, H., Hanzawa, Y., Inagaki, Y., Fukushima, Y., Buckel, G., Unger, K. K., Matsumoto, A e Kaneko, K., Relationship between intrinsic pore-wall corrugation and adsorption hysteresis of N₂, O₂, and Ar on regular mesopores, studies in surface science and catalysis 128, (Ed. Unger K. K. et al.), **2000**, 128, 167.

94. Carrott, P. J.M., Drummond, F. C., Kenny, M. B., Roberts, R. A e Sing, K. S. W., Desorption of n-nonane from microporous carbons, Elsevier science publishers, Colloids and surfaces, **1999**, 37, 1.
95. Stoeckli, F. e Centeno, T.A, On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone, Carbon, **1997**, 35, 1097.
96. Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Cansado, I.P.P. e Nabais, J.M.V, Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials, Carbon, **2000**, 38, 465.
97. Carrott, P.J.M., Roberts, R. A e Sing, K.S.W., Adsorption of neopentane by nonporous carbons and silicas, Langmuir, **1988**, 4, 740.
98. Carrott P. J.M., Molecular sieve behaviour of activated carbons, Carbon, **1995**, 33, 1307.
99. Stoeckli, H.F., Huguenn, D. e Laederach, A, On the characterization of carbons blacks by various techniques, Carbon, **1994**, 32, 1359.
100. Carrott, P. J.M., Roberts, R. A e Sing, K.S.W., Adsorption of nitrogen by porous and nonporous carbons, Carbon, **1987**, 25, 59.
101. Cerofolini, G.F. e Meda, L., Clustering and melting in multilayer equilibrium adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, **1998**, 202, 104.
102. Sato, M., Sukegawa, T., Suzuki, T. e Kaneko, K., Surface fractal dimension of less-crystalline carbon micropore walls, Journal of Physical Chemistry B, **1996**, 101, 1845.
103. Mahajan, Om P., CO₂ surface area of coals the 25-years paradox, Carbon, **1991**, 29, 735.
104. Isirikyan, A A e Kiselev, A V., The absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on grafitized carbons blacks. I. Graphitized thermal blacks, **1961**.
105. Hugi-Cleary e Stoeckli, F., On the use of the standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method, Carbon, **2000**, 38, 1309.
106. López-Ramón, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. e Carrasco-Marin, F., Specific and non specific interactions between methanol and ethanol and active carbons, Langmuir, **2000**, 16, 5967.

107. Mariwala, R. K., Acharya, M. e Foley, H. C., Adsorption of halocarbons on a carbon molecular sieve, *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, **1998**, 22, 281.
108. Salame, I. I. e Bandosz, T., Experimental study of water adsorption on carbons, *Langmuir*, **1999**, 15, 587.
109. Do, D.D. e Do, H. D., A model for water adsorption in activated carbon", *Carbon*, **2000**, 38, 767.
110. Carrott, P. J.M., Effect of temperature on neopentane isotherms determined on non-porous non-graphitized carbon black (Elftex), *Carbon*, **1989**, 6, 103.
111. Carrott, P. J.M. e Sing, K. S. W., Multilayer adsorption of nitrogen and alkanes by non-porous carbons and silicas, *Pure and Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1835.
112. Sing, K. S.W., Physisorption of gases by carbon blacks, *Carbon*, **1994**, 32, 1311.
113. Stoeckli, F., Lavanchy, A e Hugi-Cleary, D., Dubinin's theory: a versatile tool in adsorption science, Elsevier, FOA6, May **1998**, 75.
114. Stoeckli, F., Recent developments in Dubinin's theory, *Carbon*, **1998**, 36, 363.
115. Wood, G. O, Affinity Coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations: A review with compilations and correlations, *Carbon*, **2001**, 39, 343.
116. Wood, G. O, Activated carbon adsorption capacities for vapors, *Carbon*, **1992**, 30, 593.
117. Clarkson, C. R., Bustin, R. M. e Levy, J. H., Application of mono/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure, *Carbon*, **1997**, 35, 1689.
118. Carrott, P. J.M., Kenny, M. B., Mohd, Z., Roberts, R. A e Sing, K. S. W., Programmed desorption of neopentane and nonane from microporous carbons, *Proceedings of Carbon* **1988**.
119. Kruk, M. e Jaroniec, M., Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions, *Langmuir*, **1999**, 15, 1442.
120. Stoeckli, F., Guillot, A, Hugi-Cleary, D. e Slasli, A M., Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques, *Carbon*, **2000**, 38, 929.
121. Carrott, P. J.M., Ribeiro Carrott, M. M. L. e Mays, T.J., Comparison of methods for estimating micropore sizes in active carbons from adsorption isotherms, Elsevier, FOA6, **1998**, 677.

122. Carrott, P. J.M., Ribeiro Carrott, M. M. L., Evaluation of the Stoeckli method for the estimation of micropore size distributions of activate charcoal cloths, *Carbon*, **1998**, 37, 929.
123. Jaroniec, M. e Kaneko, K., Physical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots, *Langmuir*, **1997**, 13, 6589.
124. Dubinin, M.M. e Stoeckli, H. F., Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1980**, 75, 34.
125. Burevski, D., Structural and energetic heterogeneities of microporous active carbons, *Carbon*, **1997**, 35, 1001.
126. Kruk, M., Jaroniec, M. e Choma, J., Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assesement of microporosity in activated carbons, *Carbon*, **1998**, 36, 1447.
127. Setoyama, N., Suzuki, T. e Kaneko, K., Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activate carbon, *Carbon*, **1998**, 36, 1459.
128. Russel, B.P. e Le Van, M.D., Pore size distribution of BPL activated carbon determined by different methods, *Carbon*, **1994**, 32, 845.
129. Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M. M. L. e Roberts, R. A, Physical adsorption of gases by microporous carbons, *Colloids and Surfaces*, **1991**, 58, 385.
130. Carrott, P. J.M., Roberts, R. A e Sing, K.S.W., Standard nitrogen adsorption data for nonporous carbons, *Carbon*, **1987**, 25, 769.
131. Kruk, M., Li, Z. e Jaroniec, M., Nitrogen adsorption study of surface properties of graphitized carbon blacks, *Langmuir*, **1999**, 15, 1435.
132. Sellés-Pérez, M.J. e Martín-Martínez, J.M., Application of the α_s method to adsorption isotherms of argon and n-butane, *Carbon*, **1992**, 30, 41.
133. Carrott, P.J.M. Ribeiro Carrott, M.M.L. e Cansado, I.P.P., Reference data for the adsorption of methanol on carbon materials, *Carbon*, **2000**, 38, 193.
134. Carrott, P.J.M. Ribeiro Carrott, M.M.L. e Cansado, I.P.P., Reference data for the adsorption of dichloromethane on carbon materials, *Carbon*, **2000**, 38, 465.
135. Cansado, I.P.P., Carrott, P.J.M. e Ribeiro Carrott, M.M.L, Aplicação do método α_s a isotérmicas de adsorção de benzeno em materiais de carbono, in: Ribeiro Carrott,

- M.M.L. e Carrott, P.J.M., eds., XXXIII Reunião Ibérica de Adsorção, Évora: Diana Litográfica do Alentejo, **1998**, 99.
136. Carrott, P.J.M. Ribeiro Carrott, M.M.L. e Cansado, I.P.P., Application of the α_s method for analysing the benzene, dichloromethane and methanol isotherms determined on molecular sieve and superactivated carbon, Characterization of porous solids V, Elsevier, (Ed. Unger K.K., Kreysa G. and Baselt J.P.) **2000**, 128, 323.
137. Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Prado-Burguete, C. e McEnaney, B., Journal of Phys. Chem. **1987**, 91, 551.
138. Jagiello, J. e Tolles, D., Calculation of pore size distribution of activated carbons based on density functional theory (DFT) data, FOA6, (Ed. Elsevier), **1998**, 24.
139. Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M. e Ribeiro Carrott, M.M.L., Determinação de distribuições de tamanho de microporos de carbonos activados partir de isotérmicas de adsorção de azoto, in: Ribeiro Carrott, M.M.L. e Carrott, P.J.M., eds., XXXIII Reunião Ibérica de Adsorção, Évora: Diana Litográfica do Alentejo, **1998**, 169.
140. El-Merraroui, M., Aoshima, M. e Kaneko, K., Micropore size distribution of activated carbon fiber using the density functional theory and others methods, Langmuir, **2000**, 16, 4300.
141. Ohkubo, T., Liyama, T., Nishikawa, K., Suzuki, T. e Kaneko, K., Pore-width-dependent ordering of C₂H₅OH molecules confined in graphitic slit nanopores, Journal of Phys. Chem., **1999**, 103, 1859.
142. Rutherford, S.W. e Do, D.D., Adsorption dynamics of carbon dioxide on a carbon molecular sieve 5A, Carbon, **2000**, 38, 1339.
143. Palmas, S., Polcaro, A. M., Carta, R. e Tola, G., Sorption and diffusion of light hydrocarbons on Na-Y zeolites, Journal Chem, Eng. Data, **1992**, 36, 1.
144. Rasheed, S. A e Hassan, M.M, Adsorption of normal alkanes from isooctane solution onto crystalline urea, Journal Chem, Eng. Data, **1990**, 35, 110.
145. Prasad, M., Akkimaradi, B. S., Rastogi, Rani Rao, R. e Srinivasan, K., Heats of adsorption for charcoal nitrogen systems, Carbon, **1999**, 37, 1641.
146. Vukov, A J. e Gray, D.G., Surface characterization of carbon fibers by inverse gas chromatography, Proceedings Carbon 86, **1986**, 394.
147. Grajek, H., Witkiewicz Z. e Jankowska, H., Application of kováts retention indices for investigation of adsorption properties of activated carbons, Journal of Chromatography, **1997**, 782, 87.

148. Jagielo, J., Bandosz, T.J. e Schwarz, J.A, Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons, *Carbon*, **1992**, 30, 63.
149. Papirer, E., Lacroix, R. e Donnet, J.-B., Chemical modifications and surface properties of carbon blacks, *Carbon*, **1996**, 34, 1521.
150. Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F. e Balard, H., Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography, *Carbon*, **1999**, 37, 1265.
151. Rao, Madhukar B., Diffusion Through carbon micropores – 4 years later, *Carbon*, **1991**, 29, 813.
152. Perruchot, C., Chehimi, M.M., Delamar, M., Lascelles, S. F. e Armet, S. P., A physicochemical study of polypyrrole-silica nanocomposites by inverse gas chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 190.
153. Carrott, P.J.M., Determination of gas chromatography plate heights for hydrocarbon adsorption by superactivated AX21, *Journal of Chromatography*, **1990**, 518, 53.
154. Pyda, M. e Guiochin, G., Surface properties of silica-based adsorbents measured by inverse gas-solid chromatography at finite concentration, *Langmuir*, **1997**, 13, 1020.
155. Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J-B e Kuang, Wa T., IGC characterization of surface energy and morphology of two natural fillers: Kieselguhr and bentonite”, *Ann. Chim. Sc. Mat.* , **2000**, 481.
156. Blumberg, L.M., Theory of fast capillary gas chromatography. Part I: Column efficiency, *Journal of High Resol. Chrom.*, **1997**, 20, 597.
157. Reid, R.C., Prausnitz, J.M e Poling, B.E., *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill Company, New York, fourth edition, **1987**.
158. Olivier, J.P., Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data, *Carbon*, **1998**, 36, 1469.
159. Otowa, T., Nojima, Y. e Itoh, M., Activation mechanism, surface properties and adsorption characteristics of KOH activated high surface area carbon, *Fundamentals of adsorption*, Kluwer Academic publishers, eds., Boston **1996**.
160. Quirke, N. e Tennison, S.R.R., The interpretation of pore size distributions of microporous carbons, *Carbon*, **1996**, 34, 1281.

161. Prasard, M., Akkimardi, B.S., Rastogi, S.C., Rao, R.R. e Srinivasan, K., Adsorption characteristics of the charcoal-nitrogen system at 79-320 K and pressures to 5 Mpa, *Carbon*, **1996**, 34, 1401.
162. Dubinin, M.M, Neimark, A V. e Serpinsky, V.V., Impact of the adsorbate compressibility on the calculation of the micropore volume, *Carbon*, **1993**, 31, 1015.
163. Mangun, C.L., Daley, M.A, Braatz, R.D. e Economy, J., Effect of pore size on adsorption hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers, *Carbon*, **1998**, 36, 123.
164. Jaroniec, M., Gilpin, R.K., Kaneko, K. e Choma, J., Evaluation of energetic heterogeneity and microporosity of activated carbon fibers on the basiss of gas adsorption isotherms, *Langmuir*, **1991**, 7, 2719.
165. Rychlicki, G., Terzyk, A P. e Szymanski, G.S., Modification of the chemical nature of porous carbon surface investigated using methanol adsorption data, *Polish Journal Chem.*, **1996**, 70, 915.
166. William M. Hess e Charles R. Herd, Micropostructure, morphology and general physical properties, *Carbon Black, Science Technology*, J.-B. Donnet, R.C. Bansal and M-J. Wang, eds., 2^a ed., **1993**.
167. Salame, I. I. e Bandosz, T., Sorption of water and methanol at low pressure on activated carbons", *Eurocarbon 2000*, **2000**, 557.
168. Carrott, P.J.M, Adsorption of water vapor by non-porous carbons, *Carbon*, **1992**, 30, 201.
169. Alcañiz-Monge, J., Linares-Solano, A e Rand, B., Water adsorption on activated carbons: Study of water adsorption on microporosity and mesoporosity, *Eurocarbon 2000*, **2000**, 57.
170. McCallum, C.L., Bandosz, T.J., McGrother, S.C., Muller, E.A e Gubbins, K.E, A molecular model for adsorption of water on activated carbon: Comparison of simulation and experiment, *Langmuir*, **1999**, 15, 533.
171. Choma, J., Jaroniec, M. e Grajek, H., Studies of sorption properties of activated carbons modified via liquid-phase ash removal and oxidation, *Berlim*, **2000**.
172. Salame, I. I. e Bandosz, T., Adsorption of water and methanol on micro and mesoporous wood-based activated carbons, *Langmuir*, **2000**, 16, 5435.

173. Dubinin, M.M., Microporous structures of carbonaceous adsorbents, Characterization of porous solids, Proceeding of a symposium held at the Universite de Neuchatel, Switzerland, S.J. Gregg, K.S.W Sing and H.F. Stoeckli, eds., **1978**, 10.
174. H. F. Stoeckli, J.P. Houriet, A Perret e U. huber, The adsorption of simple Gases by strongly activated carbons, in relation to heterogeneity. An extension of the Dubinin theory for micropore filling, Characterization of porous solids, Proceeding of a symposium held at the Universite de Neuchatel, Switzerland, S.J. Gregg, K.S.W Sing and H.F. Stoeckli, eds., **1978**, 31.
175. Dobruskin, V. Kh., Contribution of a repulsive potential in a micropore volume filling. A surface of micropore walls, *Langmuir*, **1999**, 15, 526.
176. Wang, M-J. e Wolf S., Carbon black, 2^a ed., J-B. Donnet et al., eds, **1993**.
177. Guillot, A e Stoeckli, F., Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K, *Carbon*, **2001**, 39, 2059.
178. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Hayness, J.H, Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, k.S.W. e Unger, K.K., *Pure Applied Chemistry*, **1994**, 66, 1739.
179. Eltekova, N.A, Berek, D., Novák, I. e Belliardo, F., Adsorption of organic compounds on porous carbon sorbents, *Carbon*, **2000**, 38, 373.
180. Carrott, P.J.M., Roberts, R.A e Sing, K.S.W., *Langmuir*, **1988**, 4, 740.
181. Barton, S.S. e Koresh J.E., Adsorption interaction of water with microporous adsorbents, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1983**, 79, 1147.
182. Blazewicz, S, Swiatkowski, A e Trznadel, BJ., The influence of the heat on activated carbon structure and porosity, *Carbon*, **1999**, 37, 693.
183. López-Garzon, F.J. e Domingo-Garcia, M., Adsorption of n-alkanes on air activated graphitized carbon black, *Proceedings of Carbon 86*, **1986**, 36.
184. Zhang, Y.Z., Wang, M.Z., He F. e Zhang B.J., Mesopore development in PAN-ACF resulting from non-metals additives, *Journal of Materials Science*, **1997**, 32, 609.
185. Rebouillat, S., Peng, J.C., Donnet, J-B. e Ryu, S.K., Carbons fibers applications, em *Carbons Fibers 3^aed.*, J-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat e J.C. Peng, eds., Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., **2000**.
186. Kawabuchi, Kishino, M., Kawano, S., Whitehurst, D.D e Mochida, I., Carbon depositon from benzene and cyclohexane onto active carbon fiber to control its pore sizes, *Langmuir*, **1996**, 12, 4281.

187. Prasetyo, I. e DO, D.D., Pore structure alteration of carbon by catalytic coke deposition, *Carbon*, **1999**, 37, 1909.
188. Freitas, M.M.A e Figueiredo, J.L., Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbon, *Fuel*, **2001**, 80, 1.
189. Noh, Joong S. e Schwarz, J.A, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titrations, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1989**, 409, 203.
190. Yoshida, A, Tamahashi, I. e Magnum, C., Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers, *Carbon*, **1990**, 28, 611.
191. Kisamori, S., Kawano, S. e Mochida, I., Oxidative removal of SO₂ and H₂SO₄ over polyacrylonitrile-based carbon fibers, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **1994**, 39, 242.
192. Carrott, P.J.M., Nabais, J.M.V., Ribeiro Carrott, M.M.L. e Menedez, J.A, Thermal treatments of activated carbon fibers using a microwave furnace, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 47, 243.
193. Múniz, J. e Fuertes, AB., Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified carbon fibers, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 27, 27.
194. Huttepain, M. e Oberlin A, Microtexture of nongraphitizing carbons and TEM studies of some activated samples, *Carbon*, **1990**, 28, 103.
195. Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A, Moscou, L., Pieritti, R.A, Rouquerol, J. e Siemienewska, T., Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603.
196. Bradley, R.H. e Rand, R., On the physical adsorption of vapors by microporous carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1995**, 169, 168.
197. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Valladares, D. e Zgrablich, G., A lattice-gas model for adsorption in microporous solids, *Characterization of Porous Solids III*, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing e K.K. Unger, eds., Elsevier, Amsterdão, **1994**, 573.
198. Boehm, H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, **1994**, 32, 759.

199. Miura, K. e Hashimoto K., A. model representing the change of pore structure during the activation of carbonaceous materials, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, 23, 138.
200. Carrott, P.J.M. Ribeiro Carrott, M.M.L., Mourão, P.A.M. e Lima, R.P, Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide, in Press.
201. Rao, M.B., Diffusion through carbon micropores – 4 years later, *Carbon*, **1991**, 29, 813.
202. Edie, D.D., The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, *Carbon*, **1998**, 36, 345.
203. Boehm, H.P., Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and others carbons, *Carbon*, **1994**, 32, 759.
204. Casa-Lillo, M.A, Alcaniz-Monge, J., Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amorós, D. e Linares-Solano, A, Molecular sieve properties of general purpose carbon fibres, *Carbon*, **1998**, 36, 1353.
205. Leon y Leon, C. A e Radovic, L. R., Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, em *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A Thrower ed., Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, **1991**, 24.
206. Kawabuchi, Y., Sotowa, C., Kishino, M., Kawano, S., Whitehurst, D.D e Mochida, I., Chemical vapor deposition of some heterocyclic compounds over active carbon fiber to control its porosity, *Chemistry Letters*, **1996**, 941.
207. Lippens, B.C. e Boer, J.H., *Journal of Catalysis*, **1965**, 4, 319.
208. Dombrowski, R.J. e Lastokie, M. , A two-stage Horvath-Kawazoe adsorption model for pore size distribution analysis, *Characterization of porous solids VI*, Rodriguez-Reinoso, F., McEnaney, B., Rouquerol, J. e Unger K.K, eds., Elsevier, **2002**, 144, 99.
209. Sing, K.S.W., in: *Surface area determination*, Everett, D.H. e Ottewill R.H, eds., Butterworths, Londres, **1970**.
210. Brunauer, S., in: *Surface area determination*, Everett, D.H. e Ottewill R.H, eds., Butterworths, Londres, **1970**.
211. Lecloux, A. e Pirard, J.P., *Journal of Colloid and Interface Science*, **1979**, 70, 265.
212. Sing, K.S.W., *Adsorption on microporous materials*, *Carbon*, **1989**, 27, 5.
213. Seaton, N.A, Walton, J.P.R.B. e Quirke N., *Carbon*, **1989**, 27, 853.
214. Paulsen, D.P., Moore, B.C. e Cannon, F.S., *Carbon*, **1999**, 37, 1843.

215. Tvardovski, A V. e Fomkim, A A, Theory of adsorption in microporous adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 198, 296.
216. Mikhail, R.S., Brunauer, S. e Bodor, E.E., *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 45.
217. Horváth, G. e Kawazoe, K., Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1983**, 16, 470.
218. Gregg, S.J. e Langford, J.F., *Trans Faraday Soc.*, **1969**, 65, 1394.

