

UTILIZAÇÃO DA IGC NA DETERMINAÇÃO DE CALORES ISOSTÉRICOS DE ADSORÇÃO

I.P.P. Cansado, C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott e P.J.M. Carrott
Centro de Química de Évora e Departamento de Química,
Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney, 7000-671 Évora,
ippc@uevora.pt, pcg@uevora.pt, manrc@uevora.pt, peter@uevora.pt

Resumo

Neste trabalho apresentam-se os resultados da determinação de calores de adsorção, de adsorptivos com dimensões e polaridades diferentes, em alguns negros de fumo e nos carvões superactivados (M25 e M30) por IGC. A determinação de calores de adsorção relativamente elevados nas amostras M25 e M30 pôs em evidência a presença de microporosidade estreita até então desconhecida.

Introdução

A caracterização de adsorventes porosos é feita fundamentalmente através de estudos de adsorção de vários adsorptivos permitindo a determinação da área superficial, do volume poroso e da PSD. Outras técnicas têm sido utilizadas, nomeadamente a cromatografia em fase gasosa que quando usada para caracterizar a fase sólida é designada de cromatografia inversa (IGC). Os calores isostéricos de adsorção são bons indicadores da heterogeneidade superficial e podem ser determinados através da análise de isotérmicas de adsorção, por calorimetria de imersão ou por IGC [1 - 4].

Parte Experimental

Os calores de adsorção foram determinados por IGC, utilizando um cromatógrafo HP 6890, equipado com uma coluna de empacotamento, (preparada com Maxsorb25, Maxsorb30, Elftex120 ou SterlingFT) e um detector FID. Os adsorptivos utilizados foram o metano, etano, propano, diclorometano, n-pentano, n-hexano, ciclo-hexano, benzeno e metanol. Cada adsorptivo foi utilizado em

intervalos de temperatura de 333 a 550 K. O He foi utilizado como gás de arrasto, num fluxo de 25 ml/min, otimizado com recurso à equação de Van Deemeter [4].

Resultados

O calor isostérico de adsorção para os vários adsorptivos nos diferentes materiais de carbono foi determinado com recurso à equação de Gibbs-Helmholtz ($\ln V_g = Q_{st}/RT + C$) [3]. Os resultados são apresentados na figura 1 e na tabela 1. Na gama de temperaturas entre 313 e 550 K, os tempos de retenção não eram influenciados pela quantidade de adsorptivo injectada, as representações gráficas de $\ln V_g$ em função de $1/T$ eram lineares e os valores energéticos de ΔG^{CH_2} entre hidrocarbonetos sucessivos eram constantes, critérios que permitiram validar o trabalho realizado. Nos M25 e M30, os calores de adsorção são superiores aos obtidos nos negros de fumo e parecem relativamente elevados. Como estes são função da razão entre o tamanho do poro e o tamanho do adsorptivo, são por isso atribuídos à presença de microporosidade estreita [1].

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

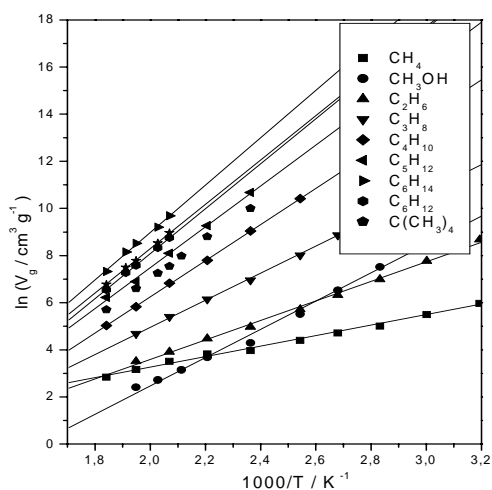


Tabela 1. Calores de adsorção dos vários adsorptivos no M30, M25, Elftex120 e SterlingFT, expressos em kJ mol^{-1}

Adsorptivo	M30	M25	Elftex	Sterling FT
CH_3OH	39.3	41.2	27.2	16.2
C_2H_6	27.9	34.5	20.6	17.1
C_3H_8	43.4	47.8	26.8	21.6
C_4H_{10}	59.0	63.8	34.1	27.2
C_5H_{12}	72.7	72.1	40.7	
C_6H_{14}	78.7	87.5	48.8	
C_6H_{12}	78.8	79.4	40.7	
C_6H_6	76.9	78.3	41.8	
ΔG^{CH_2}	~15	~15	~7	
ΔG^{CH_3OH}	~21	~21	~14	~9
$-\Delta G^{CH_4}$				

Bibliografia

- 1- Singh, G.S., Lal, D. and Tripathi, V.S. Journal of Chromatography, 1036, 2004, 189-195.
- 2- Askin, A., Bilgic, C. Journal of Chromatography, 112, 2005, 159-165.
- 3- López-Garzon, F.J., Domingo-Garcia, M., Proceedings of Carbon 86, 1986, 36.
- 4- Carrott, P.J.M. Journal of Chromatography, 518, 1990, 53.