

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO APLICADA
À CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA
CAPTURA DE CO₂

Francisco Wilton Miranda da Silva

FORTALEZA-CE

2011

Francisco Wilton Miranda da Silva

**MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO APLICADA
À CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA
CAPTURA DE CO₂**

*Dissertação apresentada junto à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química pela Universidade Federal do
Ceará.*

FORTALEZA-CE

2011

S578m Silva, Francisco Wilton Miranda da
Microcalorimetria de adsorção aplicada à caracterização de adsorventes
para captura de CO₂ / Francisco Wilton Miranda da Silva. – 2011.
101 f: il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro
de Tecnologia, Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2011.

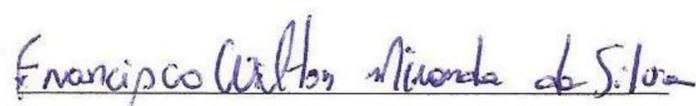
1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3. Microcalorimetria. I. Azevedo,
Diana Cristina Silva de (Orient.) II. Universidade Federal do Ceará –
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química III. Título

CDD 660

Esta dissertação foi submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

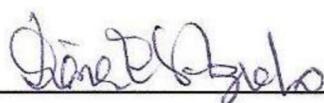
A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas de ética científicas.

Dissertação aprovada em 21 de fevereiro de 2011.



Francisco Wilton Miranda da Silva

BANCA EXAMINADORA



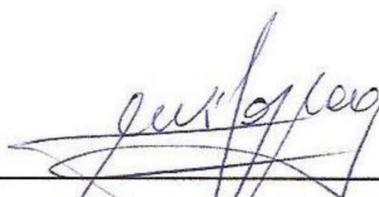
Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Manuel Karim Sapag

Universidad Nacional de San Luis - UNSL

*Aos meus queridos pais,
Lauro e Francisca*

Meus sinceros agradecimentos

à querida orientadora Diana Cristina Silva Azevedo por todos os esclarecimentos, pela confiança na minha capacidade, pela paciência e senso de humor na condução desde trabalho;

ao Professor Eurico Belo Torres pelo companheirismo, pelas preciosas idéias, ensinamentos e compartilhamento de experiências.

ao Professor Célio Loureiro Cavalcante Jr. pela confiança, credibilidade e oportunidades concedidas;

ao Professor Juan Carlos Moreno pela orientação prévia necessária;

aos professores da Universidad Nacional de San Luis-Ar Giorgio Zgrablich, Marcelo Nazarro e Karin Sapag que contribuíram durante a execução deste trabalho;

a todos os professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFC;

aos colegas do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA). Em especial, a Jane e Juliana pelo auxílio durante a execução deste trabalho; ;

à CAPES pela bolsa de estudos concedida;

à PETROBRAS e ao CNPq pelo apoio ao projeto;

aos amigos companheiros de trabalho Rafael, Diôgo, Ronan, Alisson e Hugo pelo companheirismo e auxílio na obtenção e interpretação dos dados experimentais dessa pesquisa. Em especial ao Rafael pelo companheirismo e amizade e Ronan pela dedicação, auxílio indispensável e amizade. A Ronan minha eterna graditão.

aos meus eternos amigos Antônio José, Bruno Aragão, Elton Luis, Isaac e Lucas pelas inúmeras horas de descontração, conselhos, confiança e força. A vocês, muito obrigado;

aos amigos de mestrado Assis e Álvaro Daniel pela parceria e amizade;

aos amigos da graduação Jamile, Fernando, Guilherme, Nathan, Otacioleno e Sívio pela amizade e apoio.

aos meus amigos da UNSL Andrés, Alex, Diana, Débora, Deicy, Eugenia, Jhonny e Luis pela amizade, conforto e força durante o meu estágio na Universidade de San Luis. Em especial, a Débora que contribui diretamente para obtenção e interpretação dos dados deste trabalho, além de ter me recebido de “braços abertos” em sua casa durante o meu estágio em San Luis-Ar.

aos meus amigos do mundo não acadêmico, Danilo, Glauciene, Camerino, Paulinha e Carmen pelas horas de descontração e lazer;

aos pais do Rafael, Dona Socorro e Seu Edmundo por terem sempre me recebido em sua casa para as “jornadas” de estudo;

aos meus irmãos Gilson e Arilson que apesar das desavenças sempre me apoiaram e estiveram comigo;

à minha cunhada Joélia e ao meu sobrinho Ismael que com sua vinda trouxe alegria e harmonia ao lar;

a todos os meus familiares que compreenderam as inúmeras horas subtraídas de convivência.

e minha eterna gratidão

a meus pais Lauro e Francisca por todo amor e apoio em todas as etapas da minha vida;

sobretudo a Deus por ter me dado apoio, força e paciência para lutar nos momentos mais difíceis da minha vida.

*“Onde houver um jovem que queira sonhar grande, peço-lhe que olhe a
minha história e veja que na vida nada é impossível.”*

(Lula)

SILVA, Francisco Wilton Miranda – Microcalorimetria de Adsorção Aplicada à Caracterização de Adsorventes para Captura de CO₂, UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Adsorção, Fortaleza/CE, Brasil.

Orientador (a): Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

RESUMO. As emissões de gases poluentes devido à queima de combustíveis fósseis são as principais fontes emissoras de gases, tais como o CO₂, que causam o efeito estufa. Neste âmbito, a remoção de CO₂ por adsorção tem sido estudada como uma alternativa para atenuar os efeitos ao ambiente. Este estudo apresenta o projeto, montagem e validação experimental de um sistema microcalorimétrico de adsorção para medições simultâneas de isothermas e calores de adsorção aplicados à caracterização de materiais adsorventes. A metodologia experimental dividiu-se em três etapas: calibração elétrica do microcalorímetro, montagem do sistema volumétrico de adsorção e medições simultâneas de equilíbrio e curvas calorimétricas de adsorção de CO₂ em adsorventes. O microcalorímetro foi calibrado eletricamente pelos métodos do *input* elétrico e estado estacionário. Contudo, somente o valor de constante de calibração, *K*, obtido pelo *input* elétrico foi considerado nos cálculos de calores diferenciais de adsorção, uma vez que é mais representativo da resposta calorimétrica à adsorção de gases. O sistema volumétrico foi construído em aço inoxidável e, então, calibrado para obter com precisão o número de moles adsorvidos em cada estágio de equilíbrio. Finalmente, foram obtidas isothermas e calores diferenciais de adsorção de CO₂ em adsorventes. As amostras foram previamente caracterizadas em relação às suas propriedades texturais. O carbono ativado exibiu alta área superficial BET e alto volume microporos, que é característico desta classe de materiais. O processo de funcionalização do zeólito 13X reduziu o valor de superfície específica em aproximadamente 16%, devido à obstrução parcial dos poros pela solução de amina. Nos ensaios microcalorimétricos de adsorção, as curvas calorimétricas de CO₂ a 273K para o zeólito 13X concordaram bem com os dados disponíveis na literatura validando, pois, o sistema microcalorimétrico. A reprodutibilidade do sistema foi verificada através de experimentos de adsorção de CO₂ a 273 K em carbono ativado. Para o zeólito 13X funcionalizado, a curva calorimétrica diferencial revelou que o processo de fisissorção é acompanhado pelo fenômeno de adsorção química devido à presença da amina na superfície do sólido.

ABSTRACT. Emissions of pollutant gases from the burning of fossil fuels are the main sources of gases such as CO₂, which cause the greenhouse effect. In this context, the CO₂ removal by adsorption has been studied as an alternative to reduce the effects to the environment. This study presents the design, assembly and experimental validation of a microcalorimetric adsorption system for simultaneous measurements of isotherms and heats of adsorption applied to the characterization of the adsorbent material. The experimental methodology was divided into three steps: the electric calibration of the microcalorimeter, the assembly of the volumetric adsorption system and the simultaneous measurements of the equilibrium and calorimetric curves of adsorption of CO₂. The microcalorimeter was calibrated by the electrical input and the steady state methods. However, only the value of calibration constant, K , obtained by the electrical input was considered in the calculation of the differential heats of adsorption, because of it is more representative of the calorimetric response for the adsorption of gases. The volumetric system was constructed in stainless steel and then calibrated accurately to get the exact number of adsorbed moles at each equilibrium stage. Finally, it was obtained isotherms and differential heats of adsorption of CO₂ on representative adsorbents. The samples were previously characterized for their textural properties. The activated carbon exhibited high BET surface area and micropore volume, which is characteristic of this type of material. The process of functionalization of the zeolite 13X has reduced the value of specific surface in approximately 16% due to the partial blockage of the pores by amine. In the microcalorimetric adsorption analysis, the calorimetric curves of CO₂ at 273 K for the zeolite 13X agreed well with the available data in the literature, validating the microcalorimetric system. The reproducibility of the system was verified through experiments of adsorption of CO₂ at 273 K on activated carbon sample. For the functionalized zeolite 13X, the differential calorimetric curve showed that the physisorption process is accompanied by the chemical adsorption phenomenon due to the presence of the amine on the surface of the solid.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura II. 1 – Ilustração do fenômeno da adsorção	06
Figura II. 2 – Tipos de isotermas de adsorção física segundo a classificação da IUPAC (Sing <i>et al.</i> , 1985)	09
Figura II. 3 – Sistema de adsorção (Adaptado de Rouquerol <i>et al.</i> , 1999)	19
Figura II. 4 – Curvas calorimétricas hipotéticas ilustrando as várias interações durante a adsorção de gases simples a baixas temperaturas (Adaptado de Llewellyn e Maurin, 2005) ..	22
Figura II. 5 – Tipos de isotermas de adsorção física segundo a classificação da IUPAC (Sing <i>et al.</i> , 1985) (linha superior) e as respectivas curvas hipotéticas de entalpias diferenciais de adsorção (linha inferior) (Adaptado de Llewellyn e Maurin, 2005)	22

Capítulo III

Figura III. 1 – Equipamento para caracterização textural dos adsorventes	27
Figura III. 2 – Microcalorímetro para medições das entalpias diferenciais de adsorção	28
Figura III. 3 – Microcalorímetro de adsorção (visão superior)	29
Figura III. 4 – Visão transversal de uma câmara calorimétrica	29
Figura III. 5 – Seção transversal do sistema termoeletrico (Adaptado de Garcia-Cuello, 2009)	30
Figura III. 6 – Sistema volumétrico de adsorção	31
Figura III. 7 – Sistema para calibração elétrica	36
Figura III. 8 – Potenciograma típico da calibração elétrica pelo <i>input</i> elétrico	38
Figura III. 9 – Potenciograma típico da calibração elétrica pelo estado estacionário	39
Figura III.10 – Esquema do sistema para calibração elétrica	39
Figura III.11 – Sistema volumétrico de adsorção detalhando V_{dos} e V_c	41
Figura III.12 – Unidade microcalorimétrica de adsorção	44

Capítulo IV

Figura IV. 1 – Resposta da tensão elétrica em função do tempo devido a um pulso de 2,664J.....	52
Figura IV. 2 – Comparação das áreas obtidas na calibração da câmara de referência aplicando o mesmo trabalho elétrico	53
Figura IV. 3 – Comparação das áreas obtidas na calibração da câmara de referência aplicando diferentes valores de trabalho elétrico	54
Figura IV. 4 – Resposta do sistema em função do trabalho elétrico	54
Figura IV. 5 – Resposta do sistema devido à aplicação contínua de uma potência elétrica	55
Figura IV. 6 – Estabilidade da linha base para o microcalorímetro Tian-Calvet a 298K	57
Figura IV. 7 – Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K em carbono ativado B10n	60
Figura IV. 8 – Distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado B10n obtida a partir de isoterma de CO ₂ a 273 K e com o uso da NLDFT.....	61
Figura IV. 9 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K em zeólito 13X.....	61
Figura IV. 10 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K em zeólito 13X-MEA-0,2% (v/v).....	61
Figura IV.11 – Calores de adsorção de CO ₂ a 273K em zeólito 13X.....	63
Figura IV. 12 – Curva hipotética de entalpias diferenciais de adsorção (a) correspondente a isoterma do tipo I (b) (Adaptado de Llewellyn e Maurin, 2005).....	64
Figura IV. 13 – Isoterma de adsorção de CO ₂ a 273 K em zeólito 13X	65
Figura IV. 14 – Curvas de calores diferenciais de adsorção de CO ₂ sob diferentes temperaturas em Z13X	66
Figura IV. 15 – Isoterma de adsorção de CO ₂ a 273K em carbono ativado	67
Figura IV. 16 – Calores diferenciais de adsorção de CO ₂ a 273 K em carbono ativado.....	68
Figura IV. 17 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 273 K em carbono ativado	68
Figura IV. 18 – Calores diferenciais de adsorção de CO ₂ a 273K em carbono ativado (comparativo).....	69
Figura IV. 19 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 273 K em Z13X-MEA-0,2% e Z13X	69
Figura IV. 20 – Calores diferenciais de adsorção de CO ₂ a 273 K em Z13X-MEA e Z13X ..	70

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela II. 1 – Características da adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984)	08
---	----

Capítulo III

Tabela III. 1 – Nomenclatura e características dos adsorventes	26
Tabela III. 2 – Características dos gases utilizados	26
Tabela III. 3 – Condições de regeneração dos adsorventes	46

Capítulo IV

Tabela IV. 1 – Dados da calibração da câmara de adsorção pelo <i>input</i> elétrico	48
Tabela IV. 2 – Dados da calibração da câmara de referência pelo <i>input</i> elétrico	49
Tabela IV. 3 – Dados da calibração da câmara de adsorção pelo estado estacionário	51
Tabela IV. 4 – Propriedades texturais dos adsorventes	55

NOMENCLATURA

LETRAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade SI</i>
A_{BET}	Área superficial BET	$m^2 \cdot g^{-1}$
C	Parâmetro da equação de BET	-
D	Constante empírica da equação DR	-
D_P	Tamanho médio de poros	Å
F	fator de forma relacionado ao formato do poro do adsorvente	-
Δh_{ads}	Entalpia diferencial de adsorção	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta h_{ads,iso}$	Calor isostérico de adsorção	$J \cdot mol^{-1}$
i	Corrente elétrica	A
K	Constante de calibração do microcalorímetro	W/V
K_A	Constante de calibração para a câmara de adsorção	W/V
K_B	Constante de calibração para a câmara de referência	W/V
L	Constante de Avogrado	mol^{-1}
$m_{amostra}$	Massa de adsorvente regenerado	g
M	Massa molar do nitrogênio gasoso	$g \cdot mol^{-1}$, $kg \cdot mol^{-1}$
n	Número de moles adsorvido	mol
$n(P/P_0)$	isoterma de adsorção experimental	$mol \cdot g^{-1}$
$n(P/P_0, w)$	isoterma individual de um poro de tamanho w	$mol \cdot g^{-1}$
n_{mic}	Número de moles adsorvidos nos microporos	$mol \cdot g^{-1}$
dn^a	Diferencial da quantidade adsorvida devido a um incremento dp	$mol \cdot g^{-1}$
dp	Diferencial infinitesimal de pressão	Torr
P	Pressão de equilíbrio do adsorbato	Torr
P^0	Pressão de saturação do gás na temperatura do experimento	Torr
P_i	Pressão inicial	Torr
P_f	Pressão final de equilíbrio	Torr
Q	Calor gerado devido a uma quantidade adsorvida	J
dQ_{rev}	Diferencial do calor trocado reversivelmente com as vizinhanças	J
R	Constante universal dos gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Sensibilidade do microcalorímetro	mV/W
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
T_l	Temperatura ambiente	K

T_2	Temperatura do termostato	K
v_{mic}	Volume de microporos	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_C	Volume morto	cm^3
V_{CAL}	Volume de calibração	cm^3
V_{C1}	Volume morto a T_1	cm^3
V_{C2}	Volume morto a T_2	cm^3
V_{DOS}	Volume de dosagem	cm^3
V_t	Tensão termoelétrica	V
V_c	Tensão elétrica fornecida pela fonte elétrica	V
w	tamanho de poro	Å
We	Trabalho elétrico	J

LETRAS GREGAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade SI</i>
σ	área ocupada por uma molécula adsorvida	nm^2
ρ	densidade do adsorbato	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_{N_2}	densidade do nitrogênio líquido a 77 K e 760 Torr	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Siglas

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CSM	<i>Carbon Molecular Sieves</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
MEA	Monoetanolamina
MOF	<i>metal-organic framework</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PSD	Distribuição de Tamanhos de Poro
STP	Condições Padrões de Temperatura e Pressão (20°C, 1atm)
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>

ÍNDICE

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii

Capítulo I - Introdução

I. 1. Relevância.....	02
I. 2. Objetivos do Presente Trabalho.....	03
I. 3. Descrição dos Conteúdos da Dissertação.....	04

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II. 1. Fundamentos da Adsorção.....	06
III. 1.1. Adsorção Física e Química.....	07
III. 1.2. Classificação de Isoterma de Adsorção.....	08
III. 1.3. Classificação de Tamanhos de Poros.....	10
II. 2. Materiais Adsorventes.....	10
III. 2.1. Carbonos Ativados.....	11
III. 2.2. Zeólitos.....	12
II. 3. Calor de Adsorção.....	14
III. 3.1. Calor Isostérico de Adsorção.....	15
II. 4. Microcalorimetria de Adsorção Gasosa.....	16
II. 4.1. Calores Diferenciais de Adsorção por Microcalorimetria.....	18
II.4.1.1. Método Descontínuo (Rouquerol <i>et al.</i> , 1999).....	18
II.4.1.2. Método Contínuo.....	20
II.4.2. Curvas Teóricas Microcalorimétricas.....	21

Capítulo III –Materiais e Métodos

III. 1. Materiais.....	25
III. 1.1. Adsorventes	25
III. 1.2. Adsorbatos	26

III. 1.3. Equipamentos.....	26
III. 1.3.1. Caracterização dos Adsorventes (Autosorb-1 MP)	26
III. 1.3.2. Microcalorímetro de Adsorção.....	27
III. 1.3.2.1. Sistema Termoelétrico.....	29
III. 1.3.3. Sistema Volumétrico de Adsorção.....	31
III. 2. Métodos	32
III. 2.1. Caracterização Textural.....	32
III. 2.1.1. Área Superficial Específica	33
III. 2.1.2. Volume de Microporos.....	33
III. 2.1.3. Volume Total de Poros.....	34
III. 2.1.4. Tamanho Médio de Poros.....	34
III. 2.1.4. Distribuição de Tamanho de Poros.....	35
III. 2.2. Calibração Elétrica do Microcalorímetro.....	36
III. 2.2.1 Constante de Calibração pelo Método do <i>Input</i> Elétrico...	37
III. 2.2.2. Calibração pelo Método do Estado Estacionário.....	38
III. 2.2.3. Procedimento para Calibração Elétrica.....	39
III. 2.3 Calibração do Sistema Volumétrico de Adsorção.....	41
III. 2.4. Unidade Microcalorimétrica de Adsorção	43
III. 2.5. Determinação do Equilíbrio de Adsorção.....	46
III. 2.6. Determinação da Entalpia Diferencial de Adsorção.....	48

Capítulo IV – Resultados e Discussões

IV. 1. Calibração Elétrica do Microcalorímetro.....	51
IV. 1.1. Calibração pelo Método do <i>Input</i> Elétrico	51
IV. 1.2. Calibração pelo Método do Estado Estacionário.....	55
IV. 1.3. Análise da Linha Base.....	57
IV. 2. Sistema Volumétrico de Adsorção.....	58
IV. 2.1. Determinação dos Volumes Internos (Calibração).....	58
IV. 3. Caracterização Textural das Amostras de Adsorventes.....	59
IV. 1. Isotermas e Calores Diferenciais de Adsorção	62
IV. 4.1. Adsorção de CO ₂ em Zeólito 13X.....	63
IV. 4.2. Adsorção de CO ₂ em Carbono Ativado.....	66
IV. 4.3. Adsorção de CO ₂ em Zeólito 13X-MEA.....	69

Capítulo V – Conclusões e Sugestões

V. 1. Conclusões.....	73
V. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	75

Capítulo VI – Referências Bibliográficas

VI. 1. Referências Bibliográficas.....	77
--	----

CAPÍTULO I

Introdução

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

I. 1. Relevância

Os problemas ambientais associados às emissões de gases poluentes são cada vez mais graves, principalmente os que estão associados à combustão, causando diversos impactos ambientais, a saber: aquecimento global, chuva ácida, além de outros problemas, como a formação de materiais particulados, que causam graves danos a saúde pública. Dentre os diversos gases poluentes, a liberação de dióxido de carbono para a atmosfera destaca-se como um dos problemas ambientais mais relevantes, visto que este gás é um dos principais agentes promotores do efeito estufa, que tem sido apontado como a principal causa do aquecimento global.

As elevadas emissões de CO₂ têm estimulado os governos e grupos de pesquisa em todo o mundo a buscar soluções para a redução da concentração desse gás na atmosfera e minimizar os efeitos nocivos ao ambiente. Tecnologias de captura de CO₂ a partir de misturas de gases oriundos da queima de combustíveis fósseis (ou da geração de gás de síntese a partir destes) têm sido reportadas na literatura (Figuerola *et al.*, 2008; Yang, *et al.*, 2008). Uma tecnologia alternativa para redução das emissões de CO₂ são os processos de captura de carbono em materiais adsorventes. A propriedade de certos materiais, como zeólitos, carbonos ativados e MOFs (*metal-organic frameworks*), de adsorver CO₂ tem sido extensivamente estudada (Bastin *et al.*, 2008; Grande e Rodrigues, 2008; Merel *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2009; Bezerra *et al.*, 2011). Assim, a caracterização acurada de tais adsorventes é fundamental para o entendimento das relações de capacidade e seletividade de adsorção de CO₂ em função da pressão, temperatura e composição.

A microcalorimetria combinada com a volumetria de adsorção é uma importante técnica para caracterização das heterogeneidades superficiais por meio das medições simultâneas de isotermas e calores de adsorção. Estas relações de equilíbrio são fundamentais para o projeto e otimização de unidades industriais de separação. Alguns estudos de determinação de calores de adsorção em adsorventes empregados para captura de CO₂ têm sido realizados de forma indireta, baseando-se na equação de Clapeyron (Cavenati *et al.*, 2004; Himeno *et al.*, 2005; Bezerra, 2010). As hipóteses sobre as quais se baseiam a equação de Clapeyron se aplicam bem a adsorventes sem heterogeneidades superficiais, o que raramente é o caso dos materiais a serem estudados para esta aplicação. Deste modo, é desejável realizar

medidas diretas (e mais precisas) do calor de adsorção, o qual é possível por microcalorimetria de adsorção.

Este trabalho pretende montar um sistema microcalorimétrico de adsorção para obter isotermas e calores de adsorção a fim de caracterizar heterogeneidades normalmente presentes em adsorventes aplicados à captura de dióxido de carbono.

I. 2. Objetivos do Presente Trabalho

I. 2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral instalar uma unidade microcalorimétrica de adsorção para medir dados fundamentais de equilíbrio de adsorção (isotermas e curvas de entalpias diferenciais) em adsorventes comerciais, sintetizados e modificados em laboratório com potencial para processos de captura de dióxido de carbono.

I. 2.2. Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos deste estudo, podemos citar:

- a) Calibrar a parte elétrica de um microcalorímetro;
- b) Projetar e montar um sistema volumétrico de adsorção adequado para conectar-se ao microcalorímetro;
- c) Medir isotermas de adsorção e curvas de entalpias diferenciais de CO₂ em um adsorvente de referência (zeólito 13X), comparando-os com dados disponíveis na literatura, a fim de validar o sistema montado;
- d) Verificar reprodutibilidade do sistema montado;
- e) Medir isotermas de adsorção e curvas de entalpia diferencial de CO₂ nos adsorventes previamente caracterizados texturalmente (carbono ativado, zeólitos 13X puro e modificado/impregnado com amina primária). Os resultados obtidos serão utilizados para estabelecer correlações entre química superficial, interações gás-sólido, morfologia porosa e quantidade adsorvida;

- f) Caracterizar a presença de heterogeneidades superficiais e a existência de adsorção química em amostras de zeólitos 13X impregnados com amina primária.

I. 3. Descrição dos Conteúdos da Dissertação

O Capítulo I apresentou a relevância do presente trabalho, assim como os objetivos que se pretende atingir. No Capítulo II são abordados os conceitos e fundamentos necessários para compreender melhor esse estudo. O Capítulo III mostra os materiais e métodos experimentais utilizados para obtenção dos resultados. No Capítulo IV são apresentados os resultados e as devidas discussões dos dados obtidos. No Capítulo V, apresentam-se as conclusões obtidas desse estudo e algumas sugestões para futuros trabalhos. E, por fim, no Capítulo VI estão citadas todas as referências bibliográficas utilizadas neste estudo.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1. Fundamentos da Adsorção

O termo adsorção se refere ao fenômeno espontâneo e exotérmico que leva as moléculas de um fluido a aderir-se à superfície de um sólido em contato com este fluido. Desta forma, segundo Rouquerol *et al.* (1999), a adsorção consiste no enriquecimento do material sólido ou aumento da densidade do fluido nas proximidades da interface. De acordo com a magnitude do calor de adsorção e a natureza das forças entre o sólido adsorvente e o fluido adsorbato, podemos distinguir entre adsorção física ou química.

Conhecida desde a antiguidade, a adsorção exerce atualmente importante papel na tecnologia dos processos de separação, purificação e armazenamento. Amplamente utilizada nas áreas de catálise, purificação de água, dessalinização, remoção de odores, dentre vários processos de separação de misturas, ganhou notoriedade dentro do conjunto de processos unitários, especialmente como uma alternativa em situações em que a destilação convencional se revela ineficiente e/ou onerosa.

Há várias definições envolvidas no contexto da adsorção (ver Figura II.1), a saber: denomina-se de adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno; adsorptivo, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato, a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente. O fluido em contato com o adsorvente pode ser um líquido ou gás. No entanto, no contexto deste estudo, o termo fluido será restringido somente a um gás, o que caracteriza a adsorção gasosa.

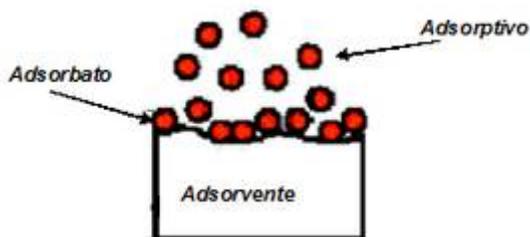


Figura II.1 – Ilustração do fenômeno da adsorção.

Um conceito fundamental da ciência de adsorção é a denominada isoterma de adsorção. Esta é a relação de equilíbrio entre a quantidade de moléculas na fase adsorvida e

sua pressão de equilíbrio ou concentração na fase fluida sob temperatura constante (Dabrowski, 2001). A concentração do fluido pode ser expressa em termos de pressão (parcial, total, relativa) para sistemas gasosos, ou em unidades de concentração molar para sistemas líquidos. A determinação experimental das isotermas é uma etapa prévia fundamental em qualquer estudo para um novo sistema adsorbato/adsorvente. Da informação obtida a partir da isoterma de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados considerando os efeitos do processo adsorativo (Bastos-Neto, 2005).

Os processos de adsorção exercem grande importância industrial, sendo aplicados em diversas áreas da indústria química e petroquímica. As principais aplicações práticas da adsorção são as seguintes: separação e purificação de misturas líquidas e gasosas; secagem de gases e líquidos antes da alimentação em sistemas industriais; remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos; recuperação de substâncias químicas a partir de gases industriais e purificação da água (Dabrowski, 2001).

II. 1.1. Adsorção Física e Química

É importante distinguir entre os dois tipos de adsorção: física (fisissorção) e química (quimissorção). Na adsorção física nenhuma nova ligação química é formada. As interações adsorbato-adsorvente são de natureza física, sendo as forças atuantes do tipo van der Waals e eletrostáticas. Na adsorção química, por sua vez, há uma ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, ainda que reversível, através do compartilhamento de elétrons entre as moléculas da fase adsorvida e a superfície. As faixas de energias liberadas típicas na quimissorção e fisissorção são de 15 – 100 e 2 – 10 kcal/mol, respectivamente, para moléculas simples (Choi *et al.*, 2001).

Existem distintas características importantes entre fisissorção e quimissorção. Por exemplo, a adsorção química é necessariamente limitada à formação de uma única camada adsorvida (monocamada) nos sítios específicos de quimissorção, enquanto a adsorção física geralmente ocorre em multicamadas sob elevadas pressões. As moléculas adsorvidas fisicamente geralmente mantêm a sua identidade e, através de dessorção, retornam a sua forma original. Contudo, as moléculas quimissorvidas comumente perdem a sua identidade devido à reação ou dissociação e podem não ser recuperadas por dessorção. A energia da

quimissorção é da mesma ordem de magnitude da energia envolvida em uma reação química. A fisissorção sempre é exotérmica, e a energia envolvida geralmente não é muito maior que a energia de condensação do adsorbato (Rouquerol *et al.*,1999).

As características individuais de cada tipo de adsorção lhes conferem aplicações distintas. Os processos de separação e purificação por adsorção normalmente se baseiam na adsorção física, uma vez que este processo é reversível e, portanto, os componentes adsorvidos podem ser recuperados por dessorção. Já os processos que envolvem catálise heterogênea usualmente se baseiam na adsorção química. As características de ambos os tipos de adsorção são resumidas na Tabela II.1.

Tabela II. 1 - Características da adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significativa apenas a baixas temperaturas	Possível sob grandes faixas de temperatura
Ocorre tanto em mono como em multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície
Rápida, pouco ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Normalmente ocorre dissociação

II. 1.2. Classificação de Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção de gases em adsorventes relaciona a quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de sólido e a pressão de equilíbrio P do gás (ou pressão parcial/relativa) a uma dada temperatura. Abaixo da temperatura crítica, a pressão é comumente normalizada pela pressão de saturação P^0 do adsorptivo naquela temperatura, o qual implica na expressão adimensional da pressão relativa P/P^0 . Em geral, a quantidade de gás adsorvida é expressa como massa de adsorbato ou o volume de gás nas condições padrões de temperatura e pressão (STP, 20°C, 1atm) por unidade de massa de adsorvente.

A maioria das isotermas resultantes de adsorção física de vapores pode ser convenientemente agrupada em uma das seis classes da IUPAC (*International Union of Pure*

and Applied Chemistry), ver Figura II.2. Os tipos I a V foram propostos por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller (Brunauer *et al.*, 1940) e o tipo VI foi posteriormente identificado por Gregg e Sing (1982).

A classificação de isotermas ilustrada na Figura II.2 é bastante importante na caracterização textural de sólidos porosos, pois a forma da isoterma fornece informações úteis em relação à morfologia porosa do adsorvente. Por exemplo, isotermas do tipo I são típicas da adsorção de gases em sólidos microporosos, tais como carbonos ativados e zeólitos. As isotermas do tipo II representam fisissorção em multicamadas em uma superfície plana, enquanto isotermas do tipo III e V são características de interações fracas gás-sólido. Isotherma do tipo IV é comumente observada no estudo de sólidos com larga distribuição de poros. Neste caso, o comportamento da curva é característico da adsorção em multicamadas associado com condensação capilar nos mesoporos. Finalmente, isotermas do tipo VI são raramente encontradas e estão associadas à adsorção camada a camada em uma superfície extremamente uniforme.

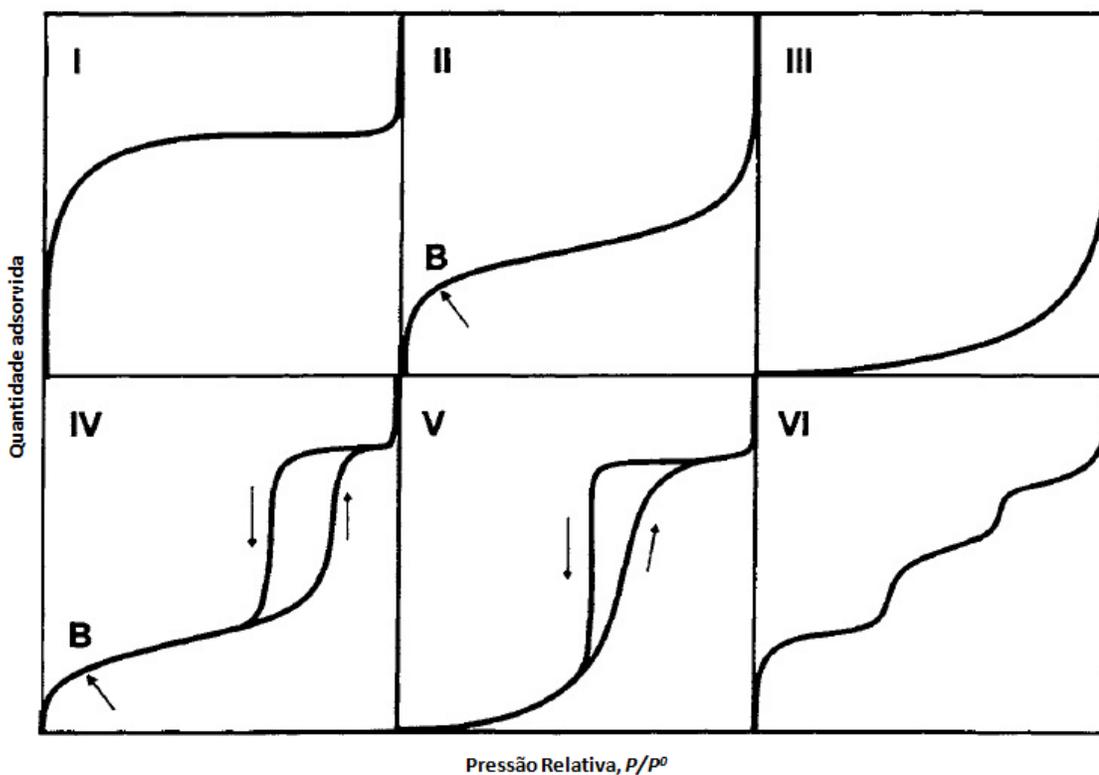


Figura II.2 – Tipos de isotermas de adsorção física segundo a classificação da IUPAC (Sing *et al.*, 1985).

II. 1.3. Classificação de Tamanhos de Poros

Os poros de um adsorvente amorfo podem variar significativamente em tamanho e forma. O tamanho médio de poros é uma importante propriedade, sendo o parâmetro utilizado para classificação de poros. O tamanho médio de poros (D_p) pode ser definido como o diâmetro de um poro cilíndrico ou a distância entre duas paredes opostas em poros do tipo fenda. A classificação de poros conforme o tamanho foi originalmente proposta por Dubinin (1960) e posteriormente adotada pela IUPAC (Everett, 1972), a saber: microporos, poros com tamanho médio menor que 2nm; mesoporos, tamanho médio entre 2 e 50nm, e; macroporos, tamanho maior que 50 nm. Adsorventes microporosos são extremamente importantes no contexto da adsorção de gases.

II. 2. Materiais Adsorventes

Adsorventes microporosos como zeólitos e carbonos ativados têm grande importância científica e tecnológica devido às suas diversas aplicações em processos de separação e purificação de misturas de gases e de armazenamento (Ruthven *et al.*, 1994; Yang, 1997; Dabrowski, 2001; Bastos-Neto *et al.*, 2005; Bastos-Neto *et al.*, 2007; Tagliabue *et al.*, 2009). Este potencial está refletido tanto no aumento de artigos técnicos e científicos e patentes nas últimas décadas, como também no crescimento do mercado mundial em plantas para separação de ar, processos de purificação de hidrogênio e gás natural e muitos outros (Zimmermann e Keller, 2003). Atualmente, um dos grandes interesses da comunidade científica mundial é o controle da poluição ambiental através da redução de emissões dos gases causadores do efeito estufa, tais como dióxido de carbono e metano. Neste contexto, o uso de adsorventes microporosos (carbonos ativados e zeólitos) e mesoporosos (sílicas, MOFs, etc.) tem sido estudado em relação à capacidade e seletividade de adsorção na captura e seqüestro de dióxido de carbono (Knöfel *et al.*, 2007; Figueroa *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008; Bezerra, 2010; Rezaei e Webley, 2010; Bezerra *et al.*, 2011). Nas próximas seções serão brevemente descritos os adsorventes microporosos, visto que estes foram os sólidos utilizados no presente estudo.

II. 2.1. Carbonos Ativados

Os carbonos ativados são adsorventes amorfos que possuem estrutura porosa bem desenvolvida. Devido às suas propriedades peculiares, os carbonos ativados são aplicados em diversos setores. Sua afinidade química por substâncias de caráter orgânico conferiu-lhes a aplicação pela qual é hoje mais conhecido, a descontaminação da água destinada ao consumo humano. Outras aplicações importantes deste material são: purificação do ar; remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes gasosos e líquidos; armazenamento de gases; separação e purificação de misturas de gases, etc. (Bansal *et al.*, 1988).

É importante enfatizar que o termo “carbono ativado” tem uma conotação mais específica, visto que designa materiais carbonosos altamente porosos produzidos a partir de matéria rica em carbono, através de alguma forma de ativação física ou química (Rouquerol *et al.*, 1999). Em resumo, no método de ativação física, o material precursor é inicialmente submetido a temperaturas elevadas (sob atmosfera inerte), na qual a matéria é decomposta, diminuindo bastante a quantidade de átomos de oxigênio, hidrogênio e impurezas presentes na amostra, para que a estrutura seja constituída majoritariamente por átomos de carbono. Depois dessa etapa, a amostra é submetida a um tratamento térmico em atmosfera de vapor de água ou CO₂ para o desenvolvimento da porosidade (Parkyns e Quinn, 1995). Na ativação química utilizam-se aditivos inorgânicos para degradar e desidratar os materiais precursores e, simultaneamente, prevenir a formação de produtos orgânicos. Nenhum passo de pré-carbonização é requerido. Quando há lignina no precursor, ela normalmente é misturada com ativadores como ácido fosfórico, cloreto de zinco ou hidróxidos (sódio ou potássio) e carbonizada a altas temperaturas. As substâncias químicas restantes são retiradas por ácido ou lavagem com água.

Uma propriedade importante destes adsorventes é seu baixo calor de adsorção, o que resulta em uma menor temperatura (menor custo energético) em operações de regeneração. Devido à facilidade de regeneração e, portanto, dessorção das espécies adsorvidas, é possível realizar múltiplos ciclos de adsorção/dessorção mantendo-se constante a quantidade adsorvida e dessorvida. Rios *et al.* (2011) realizaram múltiplos ciclos de carga e descarga (adsorção e dessorção) de gás natural em um recipiente preenchido com carbono ativado. Os autores observaram que a condição de estado estacionário é atingida em cerca de 10 ciclos e a capacidade de armazenamento é reduzida para 80% do seu valor inicial (adsorvente

regenerado). A partir deste ponto, no entanto, a quantidade de gás armazenada e disponibilizada é constante.

A seletividade de adsorção é outra propriedade fundamental deste material. Tal propriedade está baseada na afinidade do sólido em adsorver preferencialmente uma determinada substância entre diferentes espécies constituintes de uma mistura na fase fluida. Este é o princípio de separação de qualquer processo de separação/purificação por adsorção. [Rios et al. \(2011\)](#) observaram que o dióxido de carbono foi preferencialmente adsorvido em relação ao metano e ao nitrogênio em um amplo intervalo de pressões (entre 0 e 3,5 MPa) e temperatura ambiente. Resultados similares foram obtidos por outros pesquisadores, em que foi observada maior seletividade de adsorção por dióxido de carbono em relação ao metano e ao nitrogênio ([Sircar e Golden, 2000](#); [Cui et al., 2004](#); [Choi et al., 2009](#)). Estes resultados indicam que carbonos ativados granulares ou peneiras moleculares de carbono (CMS) podem ser utilizados em processos de purificação do gás natural em plataformas *offshore* através da redução do dióxido de carbono para os valores especificados pela legislação.

Carbonos ativados possuem baixa capacidade de adsorção de CO₂ a baixas pressões e altas temperaturas (condições similares dos gases de queima). No entanto, tem sido observado que a funcionalização de tais adsorventes com sítios de caráter básico tem aumentado a capacidade de adsorção do CO₂ em temperaturas elevadas, provavelmente devido ao fenômeno de adsorção química ([Bezerra et al., 2011](#)). Estes resultados sugerem que a modificação de carbonos ativados pode resultar em adsorventes promissores para captura de dióxido de carbono a partir de gases de queima.

II. 2.2. Zeólitos

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Cronstedt reconheceu os zeólitos como um novo grupo de minerais de ocorrência natural, após a descoberta da estilbita. Ele observou que o material, quando aquecido, parecia ferver e perder umidade adsorvida (por ebulição). Em virtude disso, o mineral foi denominado de zeólito, traduzido do grego como “pedra que ferve” (“*zeo*”= ferver e “*lithos*” =pedra) ([Araújo, 2008](#)). Em geral, zeólitos são sólidos cristalinos, microporosos, com estrutura bem definida. No entanto, foi somente em 1932 que Mc Bain aplicou o termo peneira molecular (do inglês *molecular sieves*) para os zeólitos, visto que estes sólidos eram capazes de separar por adsorção seletiva moléculas de tamanho e geometria distintas ([Mc Bain, 1932](#)).

Os zeólitos são definidos como aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Breck, 1974). Apresentam estrutura tridimensional formada por tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si através dos átomos de oxigênio. Segundo a regra de Loewenstein (1954), dois tetraedros de Al não podem ser vizinhos. Cada tetraedro AlO_4 apresenta uma carga negativa, que é balanceada por cátions de compensação.

A fórmula estrutural de um zeólito, baseado em dados da cela unitária é representada por:



em que w é o número de moléculas de água na cela unitária; $(x+y)$ é o número total de tetraedros na cela unitária; e a razão y/x depende do tipo de estrutura. Esse valor geralmente varia de 1 a 10. No caso de zeólitos ricos em sílica, o valor Si/Al pode variar de 10 a 100 (Araújo, 2008).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os zeólitos utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição (Luna e Schuchardt, 2001). Por exemplo: FAU = faujasita, STI = estilbita, etc.

O campo de aplicação dos zeólitos é bastante diversificado, podendo ser dividido em categorias baseadas em suas propriedades: separação molecular, adsorção de água, troca iônica e catálise (Neves e Schwartzman, 2005). As principais áreas de aplicação são: refino de petróleo, produção de combustíveis sintéticos e derivados petroquímicos (Araújo, 2008). Contudo, entre os vários tipos de adsorventes zeolíticos, os do tipo faujasita (NaY e 13X) têm destacada importância tecnológica devido a sua ampla aplicação em processos de separação e purificação de misturas gasosas, tais como: purificação do ar, separação do dióxido de carbono e vapor do gás natural, etc (Cavenati *et al.*, 2004; Cavenati *et al.*, 2006; Neves e Schwartzman, 2005; Alves, 2009; Ghoufi *et al.*, 2009; Wang e LeVan, 2010).

Por se tratar de materiais bem conhecidos na literatura, os zeólitos do tipo faujasita são considerados como adsorventes padrões sendo, portanto, utilizados em estudos para o entendimento do fenômeno de adsorção por microcalorimetria gasosa (Llewellyn, 2000; Llewellyn e Maurin, 2005; Maurin *et al.*, 2005).

Outra importante aplicação dos zeólitos do tipo faujasita se deve aos problemas ambientais causados pelas emissões dos gases de efeito estufa. Vários estudos têm sido feitos utilizando o zeólito 13X como adsorvente para remoção do dióxido de carbono. A propriedade deste material em adsorver CO_2 sob condições similares às dos gases de queima tem sido reportada (Merel *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2009; Bezerra *et al.*, 2011). Esta

importante aplicação dos zeólitos do tipo faujasita é devido à elevada seletividade por CO₂ em relação aos demais constituintes da mistura, mesmo em condições de baixas pressões parciais.

II.3. Calor de Adsorção

O calor envolvido na adsorção de moléculas de um gás sobre a superfície de um sólido é uma importante característica das interações gás-sólido. Em geral, os processos de adsorção gasosa são exotérmicos, ocorrendo, pois, a liberação de calor devido à transferência das moléculas da fase fluida para fase adsorvida. A entalpia de adsorção é um parâmetro muito importante na previsão dos efeitos térmicos associados às unidades de separação e purificação de gases.

Calores de adsorção têm duas importantes aplicações. A primeira aplicação é que o perfil da curva de calores de adsorção revela o grau de heterogeneidade energética das interações gás-sólido (Dunne *et al.*, 1996a; Rouquerol *et al.*, 1999). Uma diminuição nos calores de adsorção com a cobertura superficial é característico de adsorventes energeticamente heterogêneos (Llewellyn, 2000). Isto é devido às interações preferenciais do gás adsorbato com sítios de maiores energias antes do preenchimento dos sítios mais fracos energeticamente. Um aumento dos calores em função da quantidade adsorvida é característico de sólidos homogêneos, em que as energias de interações gás-sólido são constantes. Neste caso, o aumento da curva calorimétrica se deve as interações laterais entre moléculas adsorvidas que tendem a aumentar com o aumento da quantidade adsorvida (Llewellyn *et al.*, 2005). Finalmente, um calor de adsorção constante com a cobertura superficial é típico de adsorventes altamente homogêneos ou indica um balanço entre as interações gás-gás e gás-sólido em adsorventes heterogêneos.

Além da caracterização das heterogeneidades superficiais, outra importante aplicação dos calores de adsorção é no balanço de energia em colunas de separação. Tal parâmetro é necessário no projeto de processos de adsorção e dessorção, tais como PSA, VSA e TSA (Ruthven, 1984; Yang *et al.*, 2007). A maior parte das colunas opera em condições aproximadamente adiabáticas, e o calor de adsorção determina o perfil de temperatura no interior da coluna. Além disso, o calor de adsorção permite estimar a energia necessária para regenerar o adsorvente de uma unidade de separação, o qual é o maior custo de operação em unidades do tipo TSA (Dunne *et al.*, 1996a).

Os calores de adsorção podem ser medidos de diferentes formas: através do método isostérico (Shen e Bülow, 1998; Araújo, 2004; Bezerra, 2010), cromatografia gasosa (Aristov e Kiselev, 1967; Aristov *et al.*, 1967; Rouquerol *et al.*, 1999) e procedimentos calorimétricos (Dunne *et al.*, 1996b; Dunne *et al.*, 1997; Llewellyn, 2000). Diferenças entre os calores medidos direta ou indiretamente são da ordem de RT (constante universal dos gases ideais multiplicada pela temperatura absoluta), que é insignificante para quimissorção, mas representa aproximadamente 10% do calor de fisissorção (Dunne *et al.*, 1996a). No entanto, as diferenças entre os calores podem atingir 100%, especialmente no caso de usar microcalorímetros construídos para outros propósitos e no caso do método isostérico aplicado a poucos dados de equilíbrio de adsorção (Zimmermann e Keller, 2003). Assim, é necessário especificar exatamente qual tipo de calor está sendo medido em um processo de fisissorção.

As medidas do calor de adsorção pelo método isostérico são medidas indiretas que utilizam dados das isosteras de adsorção (curvas de pressão versus temperatura a quantidades adsorvidas constantes) aplicadas à equação de Clausius-Clapeyron. As hipóteses sobre as quais se baseia a equação de Clapeyron se aplicam bem a adsorventes sem heterogeneidades superficiais, que raramente é o caso dos materiais a serem estudados para aplicação de adsorção de espécies gasosas. Deste modo, faz-se necessário realizar medidas diretas (e mais precisas) do calor de adsorção, as quais são possíveis através de procedimentos calorimétricos. A microcalorimetria de adsorção em fase gás é uma importante técnica capaz de fornecer dados precisos de calores de adsorção (Gravelle, 1972; Groszek, 1998; Llewellyn *et al.*, 2005; Garcia-Cuello *et al.*, 2009).

II.3.1. Calor Isostérico de Adsorção

O calor diferencial de adsorção determinado indiretamente a partir de uma série de isotermas de adsorção obtidas em diferentes temperaturas é denominado de calor isostérico de adsorção. Medições dos calores de adsorção $\Delta h_{ads,iso}^{T,n}$ são obtidas pela equação de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta h_{ads,iso}^{T,n} = R \cdot \left(\frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln(p) \right)_n \quad (\text{II.2})$$

em que p é a pressão de equilíbrio, n é a quantidade adsorvida, T é a temperatura do experimento e R é a constante universal dos gases.

O método para calcular $\Delta h_{ads,iso}^{T,n}$ a partir de uma série de isotermas de fisissorção obtidas em diferentes temperaturas é tomar dados de isosteras de adsorção (curvas de pressão versus temperatura a quantidades adsorvidas constantes). Então, na equação de Clausius-Clapeyron, plota-se $\ln(p)$ versus $1/T$ para diferentes quantidades adsorvidas, n_i . O coeficiente angular do gráfico $\ln(p)$ versus $1/T$ multiplicado por R é, portanto, o calor isostérico de adsorção $\Delta h_{ads,iso}^{T,n}$.

Apesar da simplicidade do método isostérico, há algumas restrições associadas ao seu uso. Por exemplo, para aplicar o método isostérico deve-se considerar que o processo de adsorção é reversível (não há fenômenos de quimissorção envolvidos) e que $\Delta h_{ads,iso}^{T,n}$ é constante para o intervalo de temperatura considerado. Por esta razão, calores isostéricos são obtidos através de isotermas medidas, geralmente, em um intervalo de 30 K.

O método isostérico é muito sensível a qualquer erro na medição da pressão de equilíbrio. Comparações entre os valores das entalpias determinadas pelos métodos isostéricos e calorimétricos têm mostrado imprecisões relevantes nos valores isostéricos em baixas pressões ou em baixas coberturas de superfície (Rouquerol, *et al.* 1972; Grillet *et al.*, 1976). Contudo, é importante ressaltar duas características essenciais do método isostérico: (i) é um procedimento simples e, em geral, aplicável para a avaliação da entalpia diferencial de adsorção, e; (ii) a precisão do método melhora a medida que a pressão de equilíbrio da fase gás aumenta. Por sua vez, dados por calorimetria tendem a se tornarem menos precisos em pressões mais altas (Rouquerol *et al.*, 1999).

II.4. Microcalorimetria de Adsorção Gasosa

Diferentes métodos calorimétricos estão disponíveis para estudos da adsorção de gases. Enquanto a calorimetria adiabática é mais apropriada para determinação da capacidade calorífica, as calorimetrias *isoperibol* e isotérmica têm sido usadas para o entendimento do fenômeno de adsorção.

A palavra *isoperibol* foi criada por Kubachewski e Hultgren (1962), sendo de origem grega, a qual significa “com o ambiente isotérmico”. Na calorimetria *isoperibol*, não há nenhum controle entre a temperatura da amostra e a temperatura das vizinhanças. Os primeiros experimentos com calorimetria de adsorção gasosa foram feitos por Frave em 1854 utilizando este tipo de calorímetro (Rouquerol *et al.*, 1999). Devido às diferenças de

temperatura entre a amostra e as vizinhanças, a lei de Newton do resfriamento deve ser aplicada para corrigir o aumento de temperatura da amostra de adsorvente. É importante mencionar que os processos que liberam calor lentamente podem gerar um erro relativamente grande no termo de correção, e, então, o fluxo de calor não pode ser registrado. Portanto, o uso destes calorímetros deve ser restrito ao estudo de fenômenos rápidos (Gravelle, 1978). No entanto, a principal desvantagem da calorimetria *isoperibol* é que os experimentos são sempre realizados em condições não isotérmicas: durante cada estágio de equilíbrio de adsorção, um aumento de alguns Kelvin é comumente observado (Rouquerol *et al.*, 1999). Portanto, devido a tais desvantagens, a calorimetria *isoperibol* não é recomendada para estudar os efeitos térmicos relativamente lentos da adsorção de gases.

Calorímetros isotérmicos, em que a temperatura da amostra é a mesma das vizinhanças, são mais adequados para estudar as interações gás-sólido (Gravelle, 1972; Gravelle, 1985; Rouquerol *et al.*, 1999; Llewellyn e Maurin, 2005). Existem dois tipos principais: calorímetro de mudança de fase e fluxo de calor.

O calorímetro de mudança de fase foi o primeiro tipo de calorímetro de condução diatérmico, o qual foi inicialmente desenvolvido na forma de “calorímetro de gelo” por Lavoisier e Laplace em 1773 (Rouquerol *et al.*, 1999). Contudo, devido à dificuldade de operação, falta de flexibilidade e ao elevado consumo de tempo, este tipo de calorímetro tem apenas interesse histórico (Gravelle, 1978; Rouquerol *et al.*, 1999).

Entre os calorímetros isotérmicos disponíveis, o calorímetro de fluxo de calor de Tian-Calvet é o mais apropriado para estudar os processos térmicos relativamente lentos associados com a microcalorimetria de adsorção gasosa (Gravelle, 1972; Gravelle, 1985; Vilchiz *et al.*, 2005). Este calorímetro foi inicialmente desenvolvido por Tian e, posteriormente, melhorado por Calvet (Calvet e Prat, 1963; Rouquerol *et al.*, 1999). Neste calorímetro, uma termopilha (conjunto de termopares) está alocada entre a câmara da amostra e as vizinhanças. Este dispositivo tanto controla quanto avalia o fluxo de calor entre a amostra e o termostato. Devido à elevada sensibilidade da termopilha, medições do fluxo de calor são possíveis mesmo sob diferenças mínimas de temperatura da ordem de 10^{-6} K (Rouquerol *et al.*, 1999). Parillo e Gorte (1998) apresentam detalhes e parâmetros de projetos de microcalorímetros Tian-Calvet para estudos de adsorção e catálise. Métodos microcalorimétricos que utilizam este princípio têm sido amplamente aplicados em estudos de catálise heterogênea (Gravelle, 1972; Gravelle, 1985; O’Neil *et al.*, 1985; Handy *et al.*, 1993; Spiewak e Dumesic, 1998; Auroux, 1997).

No âmbito da adsorção gasosa, microcalorímetros são combinados com alguma técnica de equilíbrio de adsorção (método manométrico/volumétrico ou gravimétrico). Desta forma, é possível obter simultaneamente a isoterma de adsorção no aparato volumétrico ou gravimétrico e o calor de adsorção no microcalorímetro (Dunne *et al.*, 1996a). Neste contexto, a microcalorimetria de adsorção gasosa pode ser aplicada tanto para o entendimento fundamental do fenômeno de adsorção, quanto para a obtenção de parâmetros para o projeto de unidades de separação. Para caracterização de adsorventes, em geral, os experimentos são realizados a baixas temperaturas, a 77 K aproximadamente. Contudo, para estudos relacionados a processos de separação ou armazenamento de gases, é interessante obter dados no intervalo de 298 a 373 K (Llewellyn e Maurin, 2005).

II.4.1. Calores Diferenciais de Adsorção por Microcalorimetria

Nesta seção, são apresentados os modelos termodinâmicos usados para obtenção e interpretação de dados calorimétricos. Há dois métodos que diferem em relação à injeção de adsorbato sobre o adsorvente: método descontínuo e o contínuo. O método descontínuo consiste em injetar quantidades finitas e sucessivas de gás sobre a amostra em cada estágio de equilíbrio de adsorção. Por sua vez, no método contínuo, o adsorbato é introduzido lentamente ao sistema a uma taxa contínua sob condições de quase equilíbrio.

II.4.1.1. Método Descontínuo (Rouquerol *et al.*, 1999).

Esta é a técnica calorimétrica mais usada para medições das interações gás-sólido. A célula calorimétrica e o seu conteúdo (adsorvente e gás) devem ser considerados como um sistema aberto. Além disso, é importante considerar que o adsorptivo é introduzido de forma reversível e que as quantidades introduzidas dn são mínimas para um dado incremento de pressão dp . Desta maneira, é possível escrever:

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev} + u_T^g dn \quad (\text{II.3})$$

onde dQ_{rev} é o calor trocado reversivelmente com as vizinhanças a temperatura T , dW_{rev} é o trabalho reversível do gás contra a pressão externa, u_T^g é a energia interna molar do gás

adsorptivo a temperatura T , e dn é a quantidade de gás introduzida em cada estágio de equilíbrio.

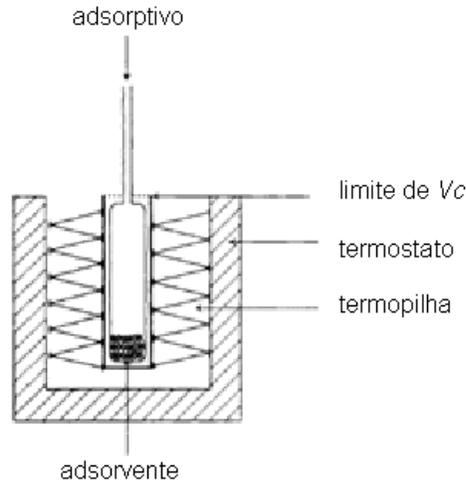


Figura II.3 – Sistema de adsorção (Adaptado de Rouquerol *et al.*, 1999).

Rouquerol *et al.* (1980) mostraram o método de cálculo de dW_{rev} . Dividindo-se o volume total do sistema em duas partes, V_A (volume externo à célula calorimétrica) e V_C (localizado no interior do microcalorímetro), ver Figura II.3, e considerando compressão reversível de um gás ideal devido à redução de volume V_A , o termo de trabalho é dado por:

$$dW_{rev}(A+C) = RTdn^\sigma + (V_A + V_C)dp \quad (II.4)$$

onde dn^σ é a quantidade adsorvida devido ao incremento de pressão dp .

O trabalho recebido pela célula calorimétrica é:

$$dW_{rev}(C) = RTdn^\sigma + V_C dp \quad (II.5)$$

Combinando as equações acima, podemos escrever:

$$d(n^g u^g + n^\sigma u^\sigma)_{T,V,A} = dQ_{rev} + RTdn^\sigma + V_C dp + u^g (dn^g + dn^\sigma) \quad (II.6)$$

ou

$$\left(\frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \right)_{T,A} + V_C \left(\frac{dp}{dn^\sigma} \right)_{T,A} = \left[\left(\frac{dU^\sigma}{dn^\sigma} \right)_{T,A} - u^g - RT \right] = \Delta h_{ads}^{T,n} \quad (II.7)$$

que fornece meios para avaliar experimentalmente a entalpia diferencial de adsorção $\Delta h_{ads}^{T,n}$.

A avaliação de entalpias diferenciais pela equação (II.7) requer o conhecimento dos seguintes dados experimentais: dQ_{rev} , que é o calor diferencial trocado reversivelmente com as vizinhanças a temperatura T medida pelo microcalorímetro; dn^σ , que é a quantidade adsorvida devido ao incremento de pressão dp ; e V_c , que é o volume morto, o qual é determinado com experimentos de expansão usando um gás inerte (por exemplo, Hélio).

II.4.1.2. Método Contínuo

Para o estudo dos efeitos devido à adsorção, tais como mudanças de fase do adsorbato e preenchimentos sucessivos dos poros, é necessário um aumento de resolução tanto da isoterma quanto da curva de entalpias diferenciais. Neste contexto, o método contínuo pode fornecer resolução em ambas às curvas em relação ao método descontínuo (Rouquerol *et al.*, 1972).

No método contínuo, os dados experimentais para derivar as entalpias diferenciais de adsorção são a taxa de adsorção dn^σ e o fluxo respectivo de calor φ . Para um fluxo constante de gás sobre a amostra, $f=dn/dt$, a taxa de adsorção pode ser avaliada pela seguinte expressão:

$$f^\sigma = \frac{dn^\sigma}{dt} = f - \frac{V_d}{RT_d} \frac{dp}{dt} - \frac{V_c}{RT_c} \frac{dp}{dt} \quad (\text{II.8})$$

Na equação (II.8), V_d e V_c são os volume de dosagem e o volume morto (vazios) no interior da célula calorimétrica a temperatura T_d e T_c , respectivamente. O fluxo de calor correspondente é:

$$\varphi = \frac{dQ_{rev}}{dt} = \frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \frac{dn^\sigma}{dt} = f^\sigma \left(\frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \right)_{T,A} \quad (\text{II.9})$$

Combinando as equações (II.7) e (II.9), obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta h_{ads}^{T,n} &= \left(\frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \right)_{T,A} + V_c \left(\frac{dp}{dn^\sigma} \right)_{T,A} = \frac{\varphi}{f^\sigma} + V_c \frac{dp}{dt} \frac{dt}{dn^\sigma} \\ \Delta h_{ads}^{T,n} &= \frac{1}{f^\sigma} \left(\varphi + V_c \frac{dp}{dt} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Desta forma, obtemos uma expressão para determinar a entalpia diferencial de adsorção a partir do conhecimento dos seguintes dados experimentais: taxa de adsorção (dp/dt , dn/dt) e o fluxo de calor (φ). O termo $V_C (dp/dt)$ é obtido por meio de experimentos de calibração. É importante evidenciar que este termo é mínimo nas partes verticais da isoterma e a equação (II.10) pode ser, então, simplificada:

$$\Delta h_{ads} \approx \frac{\varphi}{f^\sigma} \quad (\text{II.11})$$

Sob estas condições, $f \approx f^\sigma$. Se o fluxo de gás, f , é constante, uma medição direta da $\Delta h_{ads}^{T, n}$ em função da quantidade adsorvida é registrada (Rouquerol *et al.*, 1972).

II.4.2. Curvas Teóricas Microcalorimétricas

A curva diferencial da entalpia obtida dos experimentos microcalorimétricos é resultante de vários efeitos que incluem tanto interações adsorbato-adsorvente como adsorbato-adsorbato. Mecanismos de preenchimento de poros e transição de fase podem ser evidenciados, bem como mudanças estruturais do adsorvente (Llewellyn e Maurin, 2005).

Em geral, uma curva calorimétrica típica é a resultante de contribuições distintas, conforme mostrado na Figura II.4. Em cada sistema, um aumento da quantidade de gás adsorvida pela amostra leva a um aumento das interações entre as moléculas adsorvidas (adsorbato-adsorbato). Com respeito às contribuições adsorbato-adsorvente, a interação da molécula adsorvida com uma superfície energeticamente homogênea leva a um sinal constante. Contudo, os adsorventes comumente empregados em processo de separação são energeticamente heterogêneos devido à sua distribuição de tamanho de poros (adsorventes amorfos) ou a uma superfície química variável (defeitos, cátions, etc.). Inicialmente, se esperaria interações relativamente fortes entre as moléculas adsorvidas e a superfície. A intensidade destas interações decresce à medida que os sítios específicos são ocupados. Portanto, para adsorventes energeticamente heterogêneos, um decréscimo gradual no sinal calorimétrico é observado (Dunne *et al.*, 1996a).

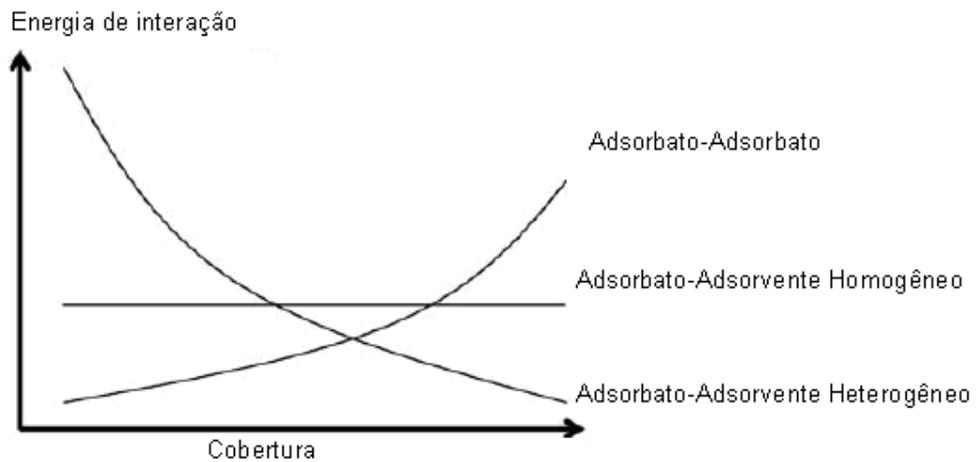


Figura II.4 – Curvas calorimétricas hipotéticas ilustrando as várias interações durante a adsorção de gases simples a baixas temperaturas (Adaptado de [Llewellyn e Maurin, 2005](#)).

De modo similar à classificação de isotermas de fisissorção, [Kiselev \(1977\)](#) e [Sing e Ramakrishna \(1972\)](#) propuseram classificações para as curvas calorimétricas. A Figura II.5 mostra as curvas hipotéticas da entalpia diferencial e as curvas de adsorção que corresponderiam à classificação da IUPAC para isotermas de adsorção ([Sing et al., 1985](#)).

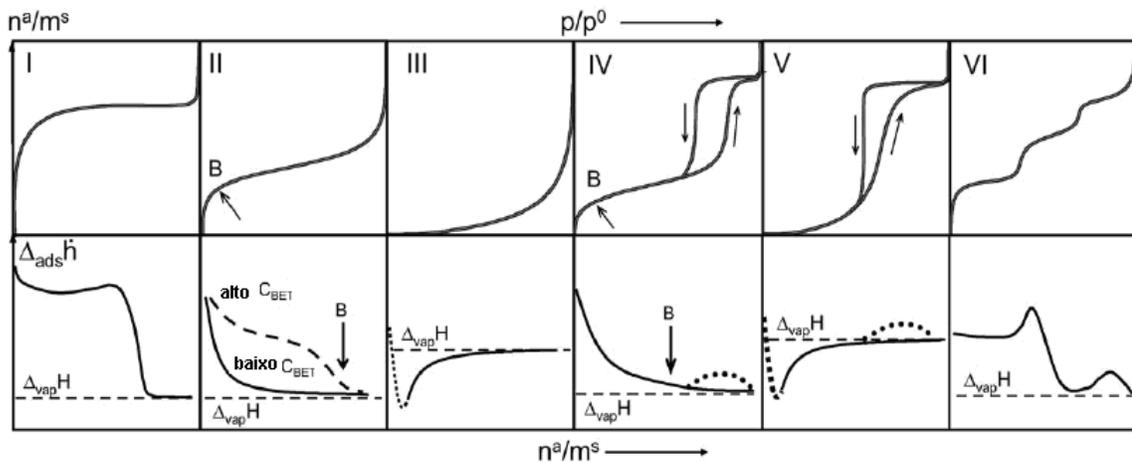


Figura II.5 – Tipos de isotermas de adsorção física segundo a classificação da IUPAC ([Sing et al., 1985](#)) (linha superior) e as respectivas curvas hipotéticas de entalpias diferenciais de adsorção (linha inferior) (Adaptado de [Llewellyn e Maurin, 2005](#)).

Em sólidos não-porosos e macroporosos, que geram isotermas do tipo II, a curva de entalpia diferencial decresce rapidamente para entalpia de vaporização do gás adsorvido. Em casos em que existem muito sítios específicos, este decréscimo é menos pronunciado. Estas diferenças parecem que correspondem aos diferentes valores de C obtidos a partir da equação BET (Llewellyn e Maurin, 2005). A equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller) é o modelo termodinâmico geralmente utilizado para avaliar a área superficial específica de adsorventes e está descrita no Capítulo III.

Materiais mesoporosos, que normalmente apresentam isotermas do tipo IV, também dão origem a curvas de entalpia diferencial que decrescem até o valor da entalpia de vaporização do gás em análise. Para sólidos com distribuição estreita de tamanho de poros (por exemplo, materiais do tipo MCM-41), um ligeiro aumento do sinal calorimétrico de aproximadamente $0,5-1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ é observado durante a etapa de condensação capilar (Llewellyn *et al.*, 1996).

Adsorventes que geram a isoterma do tipo III ou V indicam fracas interações adsorbato-adsorventes. Neste caso, a entalpia diferencial de adsorção está inicialmente abaixo da entalpia de vaporização do adsorbato, o que parece indicar que os efeitos entrópicos controlam o processo de adsorção.

As isotermas do tipo VI são típicas de sólidos bi-dimensionais muito homogêneos, como o grafite. Cada patamar corresponde à formação de uma camada adsorvida. A curva de entalpia diferencial é aproximadamente constante para a monocamada inicial.

Finalmente, a isoterma do tipo I é a mais encontrada, sendo típica de adsorventes microporosos como zeólitos e carbonos ativados. A parte inicial da isoterma é caracterizada por elevada intensidade de interações sob pequenos incrementos de pressão. Tais casos são ideais para estudos microcalorimétricos, pois, sob esta condição, a técnica é mais sensível e precisa. Conforme observado, as curvas de entalpia diferencial de adsorção são tipicamente elevadas ao longo de todo o processo de preenchimento dos poros e, em seguida, decrescem para entalpia de vaporização do gás.

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos todos os procedimentos experimentais desenvolvidos para aquisição e análise dos resultados. No âmbito de um projeto de cooperação internacional vigente Brasil/Argentina, uma parte do estudo foi realizada no Laboratório de Termogravimetria (LTG) do Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará (UFC, Fortaleza – Ceará, Brasil) e a outra parte no *Instituto de Física Aplicada* (INFAP) da *Universidad Nacional de San Luis* (UNSL, San Luis – Argentina). Serão apresentados os materiais e os métodos experimentais empregados para o projeto, montagem e validação experimental da unidade microcalorimétrica de adsorção.

III. 1. Materiais

III. 1.1. Adsorventes

As amostras de adsorventes empregadas são materiais indicados na literatura (Figuroa *et al.*, 2008; Chatti *et al.*, 2009; Rezaei e Webley, 2010) para adsorção de dióxido de carbono, que foram previamente avaliados e caracterizados (Bezerra, 2010; Maia *et al.*, 2010). Entre os sólidos adsorventes há um carbono ativado sintetizado a partir do caroço de pêssego pelo INFAP-UNSL e zeólitos 13X comerciais e modificados por amina primária.

A amostra de carbono ativado foi sintetizada no Instituto de Física Aplicada, UNSL, tendo sido produzida a partir do caroço de pêssego previamente lavado com ácido sulfúrico 10% (v/v), e, em seguida, ativado quimicamente com ácido fosfórico 20% (m/m) a 85°C por 2 horas. A calcinação do material foi realizada em forno tubular a 450°C (10 °C/min) com um fluxo de nitrogênio de 100mL/min. Maiores detalhes sobre o procedimento experimental podem ser encontrados em Maia *et al.* (2010). Além do carbono ativado, foram utilizados também amostras de zeólitos 13X puro e impregnado com amina primária. O zeólito 13X é o sólido peletizado esférico, com diâmetro médio de aproximadamente 2 mm, comercializado pela Klostrolith (Alemanha). Este zeólito foi modificado por impregnação com monoetanolamina (MEA) pelo Laboratório de Termogravimetria – UFC conforme procedimento descrito por Bezerra *et al.* (2011).

A notação utilizada para os adsorventes, bem como as suas características, estão descritas na Tabela III. 1.

Tabela III. 1 – Nomenclatura e características dos adsorventes.

Adsorvente	Nomenclatura	Aparência	Tamanho	Fornecedor
			médio (mm)	
Carbano ativado	B10n	granular	-	INFAP – UNSL
Zeólito 13X	Z13X	pellet	2	Klostrolith
Zeólito 13X - MEA	Z13X-MEA	pellet	2	Klostrolith/UFC*

* Amostra modificada pelo LTG da UFC.

III. 1.2. Adsorbatos

Nos ensaios de medições simultâneas de isotermas e entalpias de adsorção foram usados os gases hélio e dióxido de carbono. Para caracterização textural dos adsorventes foram usados os gases hélio, nitrogênio e dióxido de carbono. Os gases para os experimentos realizados no Laboratório de Termogravimetria – UFC foram fornecidos pela White Martins Praxair Inc. (Brasil). Os gases utilizados no INFAP – UNSL foram fornecidos pela Linde Gas (Argentina). O hélio foi usado na determinação do volume de vazios do sólido adsorvente e nas calibrações do sistema volumétrico, enquanto o dióxido de carbono foi utilizado como adsorbato nos experimentos para determinação simultânea do equilíbrio e da entalpia de adsorção e também na caracterização dos adsorventes. As especificações dos gases estão descritas na Tabela III.2.

Tabela III. 2 – Características dos gases utilizados.

Gases	Pureza (%)		Características
	UFC	UNSL	
Hélio	99,999	99,999	Gás não-inflamável e não-tóxico
Dióxido de Carbono	99,8	99,996	Gás não-inflamável e tóxico a elevadas concentrações
Nitrogênio	99,999	-	Gás não-inflamável

III. 1.3. Equipamentos

III. 1.3.1. Caracterização dos Adsorventes (Autosorb-1 MP)

As características texturais são propriedades importantes dos adsorventes, uma vez que indicam a aplicação e o desempenho do sólido obtido (Moreno e Giraldo, 2005). Portanto,

é necessário determinar de maneira precisa os parâmetros que caracterizam estes materiais tais como, área superficial, volume de microporos, distribuição de tamanho de poros, entre outras.

As amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K em um analisador de propriedades texturais, Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). Este equipamento se baseia na volumetria de adsorção, na qual a medição da quantidade adsorvida é realizada de maneira indireta por balanços de massa da fase gás através de dados medidos de pressão, volume e temperatura. A Figura III.1 ilustra o equipamento utilizado na caracterização textural dos adsorventes.



Figura III. 1 – Equipamento para caracterização textural dos adsorventes.

III. 1.3.2. Microcalorímetro de Adsorção

Diferentes métodos calorimétricos estão disponíveis para estudos de adsorção de gases. Enquanto a calorimetria adiabática é mais apropriada para determinação da capacidade calorífica, as calorimetrias isoperibol e isotérmica têm sido usadas para o entendimento do fenômeno de adsorção (Llewellyn e Maurin, 2005). Na calorimetria *isoperibol* não há nenhum controle entre a temperatura da amostra e a temperatura das vizinhanças. Calorímetros isotérmicos, em que a temperatura da amostra é a mesma das vizinhanças, são mais

adequados para estudar as interações gás-sólido. Desta maneira, o microcalorímetro de condução de calor Tian-Calvet é o mais usado para estudar os processos térmicos relativamente lentos associados à adsorção de gases (Gravelle, 1985; Llewellyn *et al.*, 2005; Garcia-Cuello, 2009; Garcia-Cuello *et al.*, 2009).

Neste estudo, foi usado o microcalorímetro Tian-Calvet (modelo CA – 100, ITI Company, EUA), ilustrado na Figura III.2, para determinar a entalpia diferencial de adsorção. O princípio de funcionamento deste aparato é baseado no efeito termoelétrico, através do qual a entalpia diferencial de adsorção devido a um incremento de pressão de um gás adsorbato é avaliada pelo sinal de voltagem gerado em resposta ao calor emanado.



Figura III. 2 – Microcalorímetro para medições das entalpias diferenciais de adsorção.

O calorímetro Tian-Calvet consiste em um bloco metálico feito de alumínio com as seguintes dimensões: 23 cm de comprimento; 12,8 cm de largura; e 15,3 cm de altura. O calorímetro é constituído por duas câmaras microcalorimétricas, conectadas em oposição elétrica, uma denominada de câmara de adsorção (A) e outra, de referência (B). As câmaras porta-células são tubulares e idênticas, com um diâmetro de 2,54 cm e altura de 12,35 cm. Na parte inferior das câmaras estão localizadas as termopilhas, que são sensores de temperatura constituídos por vários termopares conectados em série para aumentar a sensibilidade na medição da voltagem. Além disso, a parte superior da câmara porta-célula é revestida de teflon para isolar termicamente as câmaras calorimétricas. A Figura III.3 ilustra a visão superior das câmaras calorimétricas. Como observado na figura, a parte prateada localizada

no fundo da célula são as paredes de alumínio onde estão localizadas as termopilhas. A parte superior branca é o revestimento de teflon. Ainda na parte isolante de teflon, estão alocados os receptores por onde se conectam os cabos que são levados ao multímetro. A Figura III.4 mostra a seção transversal de uma câmara calorimétrica.

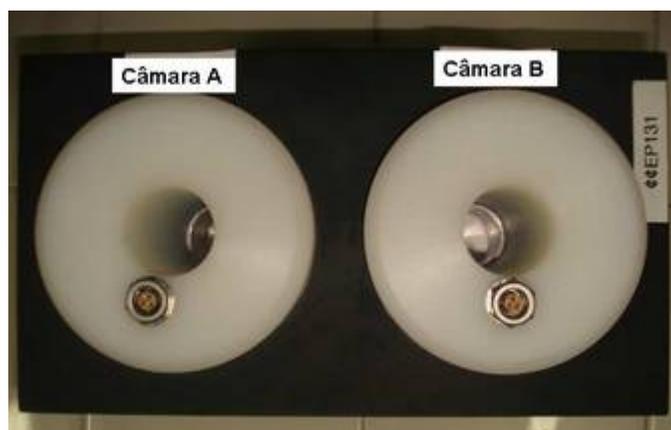


Figura III.3 – Microcalorímetro de adsorção (visão superior).

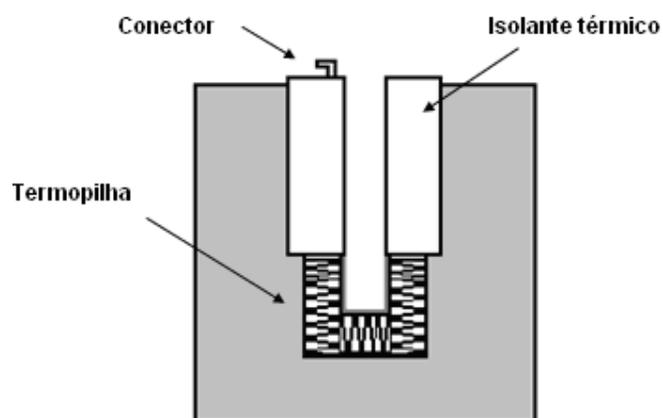


Figura III.4 – Visão transversal de uma câmara calorimétrica.

III. 1.3.2.1. Sistema Termoelétrico

O sistema termoelétrico do microcalorímetro é formado por duas termopilhas dispostas em cada uma das câmaras calorimétricas. Termopilha é um conjunto de termopares ligados em série. Estes dispositivos estão alocados na parte inferior das câmaras calorimétricas, conforme mostrado na Figura III.4. As termopilhas estão ao redor de toda câmara formando uma espécie de dedal, como forma de capturar o sinal em três dimensões.

Este dispositivo é bastante versátil, uma vez que é operável desde temperaturas criogênicas (-196 °C) até a temperatura de 100 °C.

O princípio de funcionamento deste dispositivo é a termoeletricidade, baseado no efeito Seebeck, em que uma diferença de potencial elétrico (tensão elétrica) é gerada entre duas junções de condutores (ou semicondutores) de materiais diferentes quando elas estão a diferentes temperaturas. A Figura III.5 ilustra a seção transversal de uma termopilha e o perfil de temperatura comumente observado.

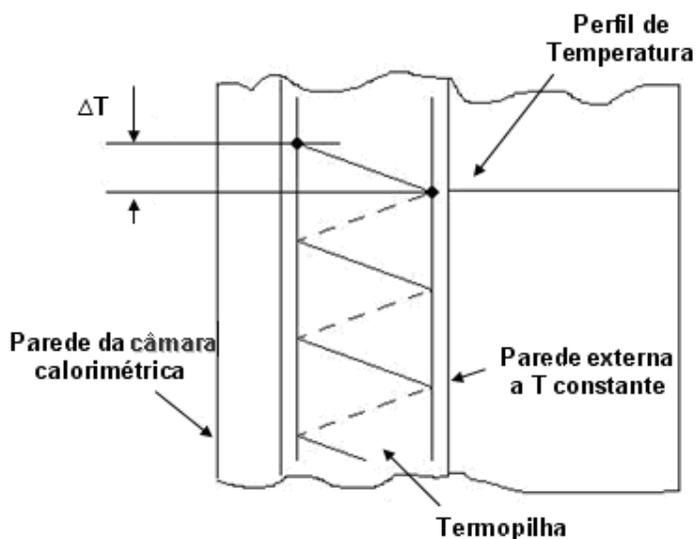


Figura III.5 – Seção transversal do sistema termoeletrico (Adaptado de Garcia-Cuello, 2009).

Conforme observado na Figura III.5, um conjunto de termopares está em contato com as paredes da célula calorimétrica e o outro conjunto está em contato com o lado oposto, o qual está sob temperatura constante. Como o calor é transferido por condução térmica, o fluxo de calor gerado flui através das paredes devido a uma diferença de temperatura estabelecida entre os conjuntos da termopilha. Esta diferença de temperatura gera, então, uma voltagem elétrica que é diretamente proporcional ao fluxo de calor (Garcia-Cuello, 2009). É importante evidenciar que o elevado número de sensores de temperatura conectados em série acarreta uma sensibilidade extrema diante de um mínimo fluxo de calor. Além disso, ao ter os sensores alocados ao redor das câmaras cilíndricas, não há perda de calor por efeito da geometria da célula (Moreno *et al.*, 2007).

III. 1.3.3 Sistema Volumétrico de Adsorção

A unidade microcalorimétrica de adsorção é constituída basicamente por duas partes: o microcalorímetro e o sistema de adsorção volumétrico. O primeiro tem como função medir o fluxo de calor gerado pelo processo de adsorção. Já o segundo, determina a quantidade adsorvida para uma determinada pressão de equilíbrio da fase gás.

Foi projetada e construída uma unidade volumétrica de adsorção para ser acoplada ao microcalorímetro e assim obter simultaneamente medidas de isotermas e calores de adsorção. A Figura III.6 mostra o sistema volumétrico de adsorção em aço inoxidável montado especialmente para o microcalorímetro. O sistema é constituído por um tubo central de diâmetro externo 7/8 in, o qual se divide em sete saídas soldadas de tubos de 1/4 in de diâmetro, onde são acopladas as válvulas de controle para os demais componentes do sistema, a saber: gases, sistema de vácuo, transdutor de pressão, cilindro calibrado e as células de medições.

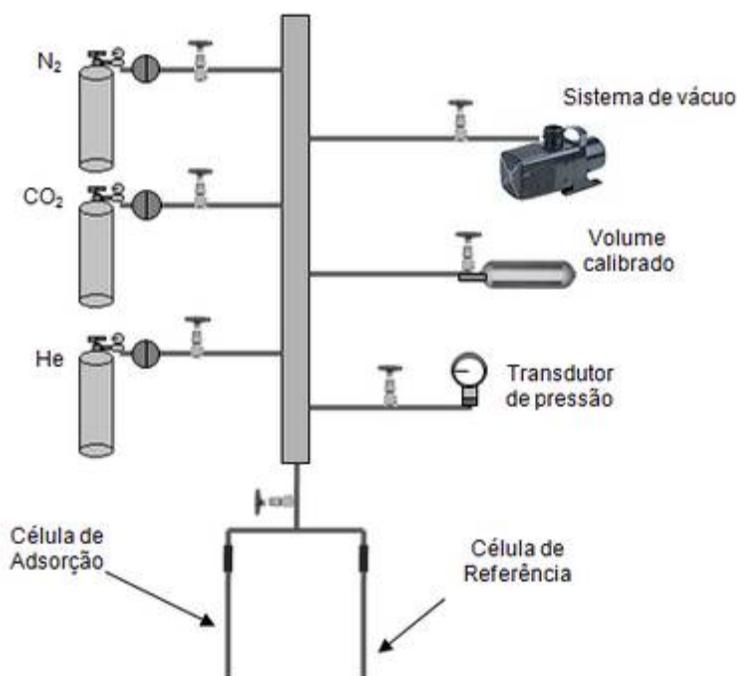


Figura III.6 – Sistema volumétrico de adsorção.

O sistema de vácuo consiste de uma bomba diafragma (modelo E2M1.5, Edwards), que permite um vácuo da ordem de 10^{-3} Torr. A medição da pressão do sistema é realizada por um transdutor (modelo 2002, Teledyne Hastings Instruments, EUA), cujo intervalo de

leitura é de 10^{-4} a 1000 Torr. A leitura da pressão é realizada por um controlador/registrator (modelo 2002, Hasting, EUA), que está conectado ao transdutor. As válvulas, a tubulação, os conectores e o cilindro de volume calibrado são de aço inoxidável e da marca *Swagelok*. Finalmente, para acoplar às câmaras microcalorimétricas, a unidade volumétrica de adsorção possui uma célula de adsorção e uma célula de referência. Estas células de medição são idênticas e foram construídas em tubos de aço inoxidável de 1/4 in.

III. 2. Métodos

Nesta seção, são descritos os procedimentos experimentais utilizados na montagem e validação experimental da unidade calorimétrica de adsorção. Serão descritas a metodologia empregada, assim como as correlações termodinâmicas, para obtenção e análise dos resultados. Os métodos para avaliação das características texturais dos adsorventes são também descritos.

Entre os diversos parâmetros, a calibração elétrica do microcalorímetro é de fundamental importância, uma vez que irá avaliar a reprodutibilidade do aparato montado. O projeto, montagem e calibração da unidade volumétrica também são fundamentais para a obtenção de dados precisos e confiáveis. Ao final desta seção, se descreve o procedimento experimental usado para medição simultânea de isotermas e calores de adsorção como caracterização dos adsorventes já citados.

III. 2.1. Caracterização Textural

As características texturais dos adsorventes foram determinadas a partir de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K e CO_2 a 273 K. Foi utilizado o analisador Autosorb-1 MP (Quantachrome), cujo aparato está conectado a um computador através de um *software*, que automaticamente gera relatórios e gráficos dos parâmetros analisados. A partir da isoterma de adsorção de N_2 a 77 K, foi possível obter as seguintes características texturais: área superficial, volume de microporos, volume total de poros e tamanho médio de poros. A superfície específica foi calculada usando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o volume de microporos foi determinado pela equação de Dubinin-Radushkevich (DR). O volume total de poros foi estimado como sendo o volume total adsorvido para pressão relativa $P/P_0 \approx 1$ e o tamanho médio de poros derivado a partir dos valores de área

superficial e volume total de poros. Além dessas características texturais, foi determinada a distribuição de tamanhos de poros para o carbono ativado a partir da isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K obtida no mesmo equipamento.

III. 2.1.1. Área Superficial Específica

A área superficial específica foi determinada pelo ajuste da equação do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Rouquerol *et al.*, 1999):

$$\frac{\left(\frac{P}{P^0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{P}{P^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{III.1})$$

Na Equação III.1: P é a pressão do adsorbato, P^0 a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento, n é o número de mols adsorvido, n_m é o número de mols adsorvido numa monocamada completa e C é uma constante empírica da equação.

Dois estágios são envolvidos para obter a área superficial específica. Primeiro, plota-se um gráfico entre o membro do lado esquerdo da Equação III.1 versus (P/P^0) para obter o valor de n_m . Então, o valor de n_m é aplicado a equação III.2 para determinação da área superficial específica (A_{BET}):

$$A_{BET} = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad (\text{III.2})$$

onde L representa o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ é a área média ocupada por cada molécula na monocamada completa, que para o caso de nitrogênio é $0,162 \text{ nm}^2$.

III. 2.1.2. Volume de Microporos

O volume de microporos foi determinado pela equação de Dubinin-Radushkevich (método DR), referente a isotermas monocomponentes (Rouquerol *et al.*, 1999):

$$\log(n) = \log(n_{mic}) - D \log^2(P^0/P) \quad (\text{III.3})$$

onde D é uma constante empírica.

O número de mols adsorvido nos microporos (n_{mic}) foi determinado pelo ajuste do gráfico $\log(n)$ versus $\log^2(P^0/P)$ durante o preenchimento da monocamada pelo adsorbato

(nitrogênio), momento em que o gráfico comporta-se linearmente. A partir do valor de n_{mic} , pode-se calcular o volume de microporos (v_{mic}) por:

$$v_{mic} = n_{mic} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

em que M é a massa molar do N_2 ($28,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ρ é densidade do nitrogênio líquido ($0,809 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

III. 2.1.3. Volume Total de Poros

O volume total de poros (V_p) foi estimado como sendo o volume total adsorvido para $P/P^0 \approx 1$, condição na qual se considera que os poros estão completamente preenchidos com adsorbato líquido.

Sendo n o número de moles na maior pressão relativa ($P/P^0 \approx 1$), o volume total de poros é dado por:

$$V_p = n \cdot \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (\text{III. 5})$$

M é a massa molar do N_2 ($28,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ρ_{N_2} é a densidade do nitrogênio líquido ($0,809 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

III. 2.1.4. Tamanho Médio de Poros

O tamanho médio de poros (D_p) foi estimado a partir dos valores de área superficial e volume total de poros, segundo a Equação III.6:

$$D_p = F \cdot \frac{V_p}{A_{BET}} \quad (\text{III.6})$$

em que F é denominado de fator e está relacionado ao formato do poro do adsorvente. Os valores de F são 2 e 4 para adsorventes com poros na forma de fenda e cilíndrica, respectivamente. Maiores detalhes sobre metodologias de caracterização textural por isotermas de adsorção de nitrogênio estão disponíveis em [Gregg e Sing \(1982\)](#) e [Rouquerol *et al.* \(1999\)](#).

III. 2.1.5. Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanho de poros (PSD) é um dos principais parâmetros na caracterização de carbonos porosos para prever e compreender o desempenho destes adsorventes em determinadas aplicações. Devido a problemas de difusão das moléculas de N₂ a 77 K nos ultramicroporos (poros menores que 7 Å), isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K são comumente aplicadas para determinar a distribuição de tamanho de poros em carbonos ativados (Jagiello e Thommes, 2004; Lozano-Castelló *et al.*, 2004). A uma temperatura mais elevada, as moléculas de CO₂ a 273 K podem acessar mais facilmente os ultramicroporos em relação ao N₂ a 77 K, evitando os problemas de difusão mencionados. Desta maneira, a isoterma de adsorção de CO₂ permite obter parâmetros relevantes como área superficial dos microporos, volume de microporos e a distribuição de tamanho de poros na faixa dos microporos.

Foi utilizado o método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (NLDFT) para determinar a distribuição de tamanho de poros. Este método permite analisar a distribuição de tamanho de poros na região de microporos e mesoporos menores quando utilizado com isotermas de adsorção de CO₂.

Neste método, a avaliação da PSD está baseada em obter isotermas individuais para cada tamanho de poro de um determinado sistema adsorbato-adsorvente. A relação entre as isotermas determinadas e a isoterma experimental em um sólido poroso pode ser interpretada em termos de uma equação de isoterma de adsorção generalizada segundo a Equação III.7:

$$n(P/P^0) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} n(P/P^0, w) f(w) dw \quad (III.7)$$

Nessa equação, $n(P/P^0)$ é a isoterma de adsorção experimental, w é o tamanho de poro, $n(P/P^0, w)$ é a isoterma individual de um poro de tamanho w e $f(w)$ é a função de distribuição de tamanho de poros. Esta equação reflete a hipótese de que a isoterma total consiste da combinação das isotermas individuais de cada tamanho de poro multiplicada por sua frequência de tamanho de poro, $f(w)$. Neste caso, a coleção de isotermas $n(P/P^0, w)$ para um dado sistema adsorbato/adsorvente é obtida, então, por meio da DFT.

III. 2.2. Calibração Elétrica do Microcalorímetro

A calibração elétrica do microcalorímetro constitui a etapa preliminar na montagem de um sistema calorimétrico. Consiste na determinação da constante microcalorimétrica, K , e da sensibilidade do microcalorímetro, S . Fisicamente, a sensibilidade do microcalorímetro expressa a variação da tensão elétrica gerada por unidade de fluxo de calor.

Para calibração elétrica foi utilizado um circuito elétrico de corrente constante, ilustrado na Figura III.7, constituído por: uma resistência elétrica, uma fonte de energia e um multímetro digital. Desta maneira, cada câmara calorimétrica foi calibrada baseando-se no efeito Joule, o qual consiste na geração de calor quando uma corrente elétrica passa através de um condutor elétrico.

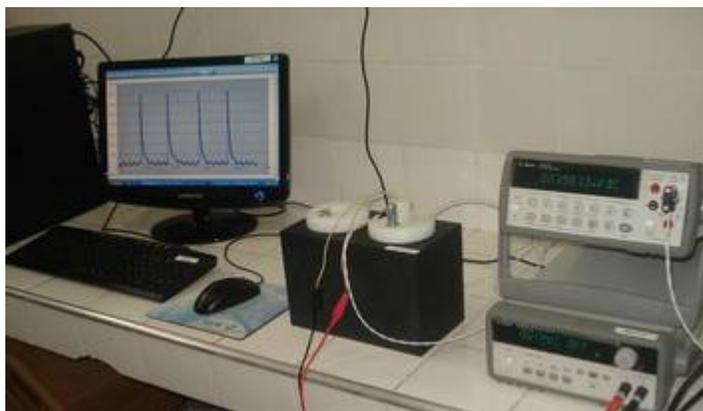


Figura III.7 – Sistema para calibração elétrica.

A calibração elétrica é realizada independentemente para cada câmara calorimétrica, obtendo-se a constante de calibração do microcalorímetro, K , através da média das constantes obtidas para cada câmara, conforme a expressão:

$$K = \frac{K_A + K_B}{2} \quad (\text{III.8})$$

em que K_A e K_B , expressas em Watts por Volts (W/V), são as constantes de calibração para as câmaras de adsorção (A) e referência (B), respectivamente. Foram usadas resistências elétricas de valores nominais de 143,4 e 140,8 Ohms para calibrar as câmaras A e B, respectivamente. A sensibilidade do microcalorímetro, S , é o inverso da constante de calibração, expressa em Volts por Watts (mV/W):

$$S = \frac{I}{K} \cdot (1000) \quad (\text{III.9})$$

Existem dois métodos que são comumente utilizados para determinar a constante de calibração do microcalorímetro, a saber: aplicação de trabalho elétrico conhecido (método do *input* elétrico) e o método do estado estacionário. Estes dois métodos estão descritos de forma detalhada nas próximas seções. Ambos utilizam o mesmo circuito elétrico, o qual foi ilustrado na Figura III.7.

III. 2.2.1. Constante de Calibração pelo Método do *Input* Elétrico

Este método está baseado na dissipação de um trabalho elétrico previamente determinado, W_e , através de um resistor, quando uma corrente i passa por este durante um intervalo de tempo t . No microcalorímetro, uma tensão termoelétrica, V_t , é gerada e medida por meio de um multímetro. Segundo [Steckler et al. \(1986\)](#), a constante de calibração, K (W/V), é dada por:

$$K_i = \frac{W_e}{\int V_t dt} = \frac{V_c \cdot i \cdot t}{\int V_t dt} \quad (\text{III.10})$$

onde: V_c , é a tensão fornecida pela fonte elétrica ao resistor expresso em Volts (V); i é a corrente elétrica que atravessa o resistor em Amperes (A); e t é o tempo de aplicação do trabalho elétrico expresso em segundos (s). Desta maneira, o trabalho elétrico (W_e) é expresso Joules (J). O termo $\int V_t dt$ corresponde à área sob a curva da tensão elétrica em função do tempo, a qual é registrada e armazenada em um computador. A Figura III.8 ilustra um potenciograma típico da calibração do microcalorímetro pelo método do *input* elétrico.

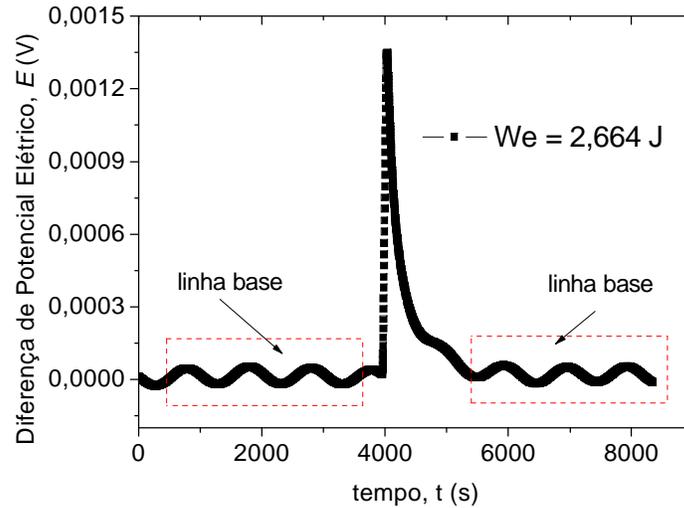


Figura III. 8 – Potenciograma típico da calibração elétrica pelo *input* elétrico.

III. 2.2.2. Constante de Calibração pelo Método do Estado Estacionário

Este método é alternativo ao anterior, o qual é útil para comparar e avaliar se a constante calorimétrica, K , apresentará valores similares quando o calor é dissipado continuamente na câmara microcalorimétrica (Garcia-Cuello *et al.*, 2009).

O método do estado estacionário consiste na aplicação de um degrau de tensão elétrica conhecida e constante, V_c , através de um resistor elétrico com registro da resposta do microcalorímetro, V_t , até alcançar o estado estacionário. Sob estas condições, a constante de calibração, K (W/V), é dada por:

$$K_i = \left(\frac{V_c \cdot i}{V_t} \right)_{\text{Estacionário}} \quad (\text{III.11})$$

A Figura III.9 ilustra um potenciograma típico da calibração do microcalorímetro pelo método do estado estacionário quando se dissipa uma potência elétrica conhecida, P_{el} , de 44,39 mW no resistor alocado na câmara calorimétrica.

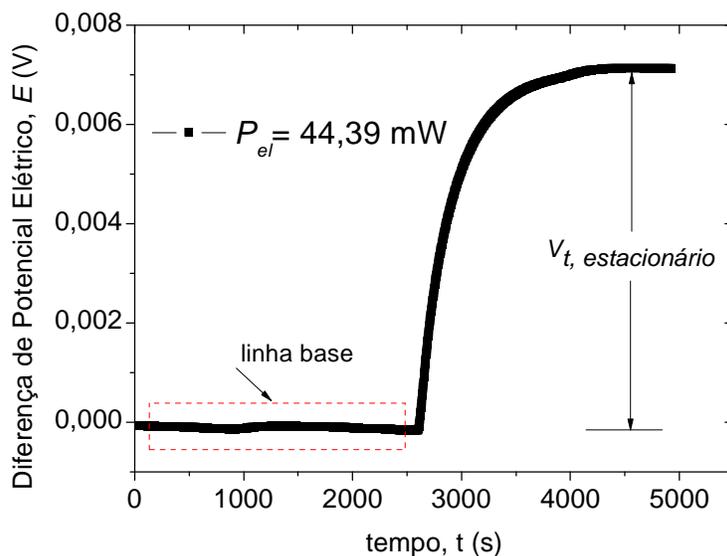


Figura III.9 – Potenciograma típico da calibração elétrica pelo estado estacionário.

III. 2.2.3. Procedimento para Calibração Elétrica

Nesta seção será detalhado o procedimento usado em ambos os métodos de calibração elétrica. O sistema elétrico de corrente constante utilizado é esquematizado na Figura III.10. O procedimento experimental consiste nas seguintes etapas:

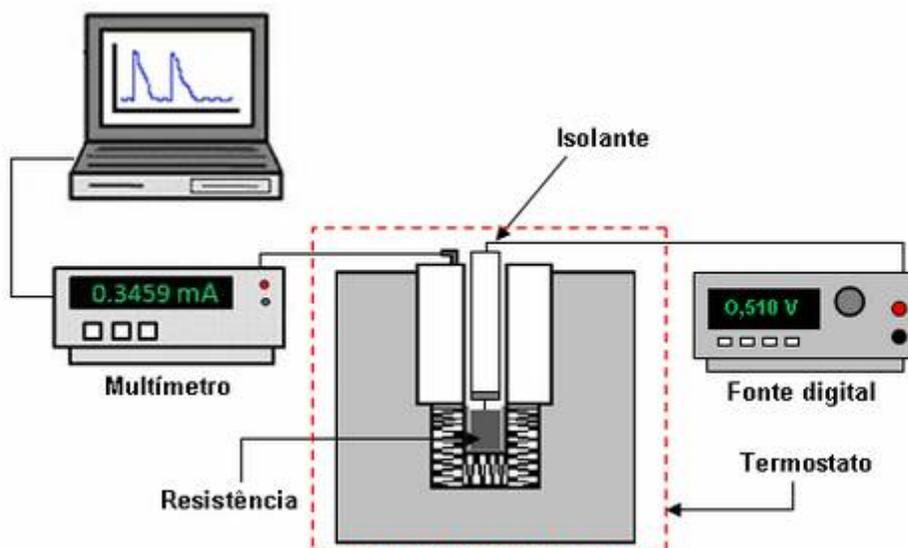


Figura III.10 – Esquema do sistema para calibração elétrica.

1. Coloca-se a resistência elétrica em uma das câmaras do microcalorímetro. Depois disso, acopla-se um isolante de teflon sobre a mesma. O isolante de teflon possui uma abertura de 6,35 mm de diâmetro que permite passar somente os cabos da resistência, que são acoplados a fonte elétrica.
2. Em seguida, coloca-se o microcalorímetro dentro de um termostato para estabelecer condições isotérmicas aos experimentos de calibração.
3. Finalmente, conectam-se os cabos de conexões da termopilha ao multímetro para iniciar a captura do sinal de voltagem.

Uma vez montado o sistema, deve-se esperar o equilíbrio térmico e também a estabilização da linha de base do sinal de voltagem registrado pelo multímetro. O período de estabilização da temperatura é de 1 a 2 horas. A temperatura no interior do termostato foi medida por um termômetro digital, com precisão de 0,1 °C. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, em que se verificaram variações mínimas da temperatura da ordem de aproximadamente +/- 1 °C.

Após a estabilização térmica do sistema, inicia-se a captura do potencial da termopilha em função do tempo para verificar a estabilização da linha de base. Após a estabilização da mesma, se dissipa um trabalho conhecido para um dado nível de potência elétrica. Pelo método do *input* elétrico, dissipam-se trabalhos elétricos previamente determinados durante um intervalo de tempo fixo. Foram fornecidos trabalhos elétricos entre 0,90 e 2,66 J, os quais são de magnitude equivalente aos calores comumente observados em processos de adsorção. Convencionou-se que o final do experimento de calibração pelo *input* ocorre quando se obtém uma linha de base constante similar a inicial (ver Figura III.8). A resposta do sistema devido a um trabalho elétrico aplicado, isto é, a área sob a curva ($\int V_e dt$), é avaliada pelo programa MS Excel. Uma vez que se conhece o trabalho elétrico aplicado (W_e), a constante de calibração para as câmaras A e B é obtida pela Equação III.10. Foram realizadas dez medições para cada nível de trabalho elétrico.

Na calibração pelo método do estado estacionário, se dissipam continuamente potências elétricas até que o sinal de voltagem registrado seja constante. Foram aplicados níveis de potências entre 15,08 e 44,39 mW, os quais estão associados aos níveis dos trabalhos elétricos utilizados no método do *input*. A diferença de potencial no estado estacionário foi avaliada graficamente utilizando o programa MS Excel, conforme mostrado

na Figura III.9. Como se conhece a potência elétrica aplicada (produto $V_c \cdot i$), obtém-se a constante de calibração para câmara i pela Equação III.11.

III. 2.3. Calibração do Sistema Volumétrico de Adsorção

O método volumétrico é a técnica de equilíbrio de adsorção mais simples, na qual a medição da quantidade adsorvida é realizada de maneira indireta por balanços de massa da fase gás utilizando dados medidos de pressão, volume e temperatura (Rouquerol *et al.*, 1999). Em um volume constante, a pressão e temperatura de um determinado gás são medidas antes e depois do equilíbrio de adsorção. A quantidade adsorvida é calculada usando os dados de variação da pressão da fase gás. Portanto, a precisão da isoterma de adsorção depende da precisão da medição da pressão.

Para determinar a quantidade adsorvida, é necessário conhecer o volume de cada parte do sistema, a saber: o volume de dosagem (V_{dos}), onde se armazena o gás antes de pressurizar a amostra de adsorvente; e o volume morto (V_c), que é o volume de vazios das células de medição subtraído do volume do sólido adsorvente. A Figura III.11 ilustra os limites de tais volumes.

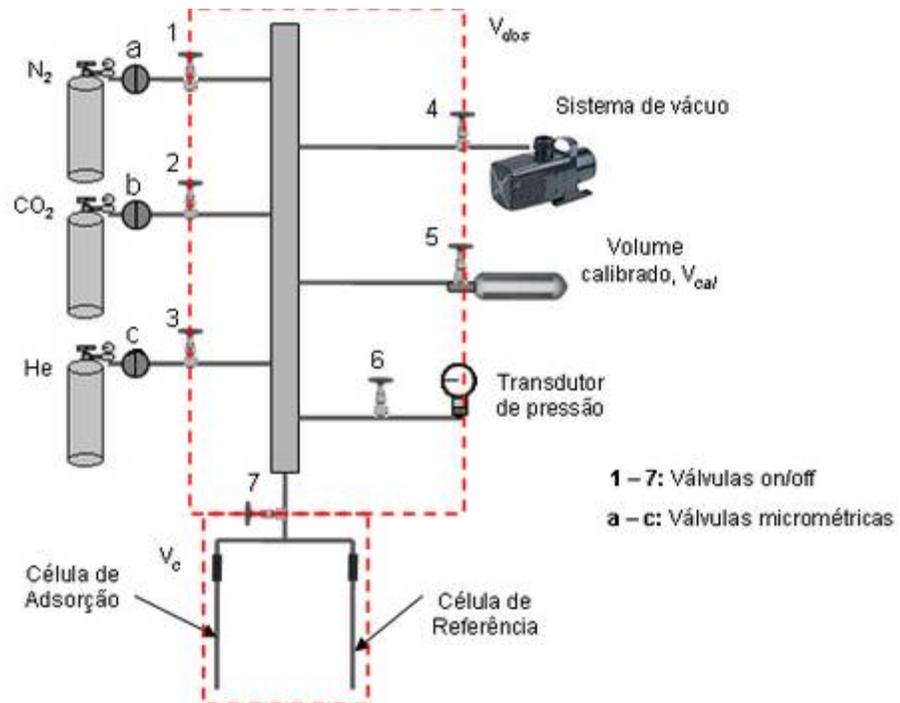


Figura III.11 – Sistema volumétrico de adsorção detalhando V_{dos} e V_c .

O volume de dosagem e o volume morto são determinados por expansões isotérmicas com gás hélio, a partir de um volume calibrado conhecido (V_{cal}). Como as pressões de trabalho são relativamente baixas, utilizou-se a equação de estado dos gases ideais. As etapas do procedimento experimental, de acordo com o sistema ilustrado na Figura III.11, é descrito abaixo.

1. *Evacuação dos volumes V_{dos} e V_{cal} :*

Inicialmente, com o uso de uma bomba de diafragma, se faz vácuo no volume de dosagem e no volume de calibração abrindo as válvulas 4 e 5, respectivamente. O vácuo é feito por um período de aproximadamente 30 minutos até alcançar pressões da ordem de 10^{-2} Torr. Fecha-se a válvula 4.

2. *Injeção de hélio no V_{dos} e V_{cal} :*

Se introduz gás hélio ao V_{dos} e V_{cal} abrindo-se a válvula 3. Registra-se, então, a pressão inicial, p_i .

3. *Vácuo no V_{dos} :*

Fecha-se a válvula 5 do V_{cal} e, então, se faz vácuo no V_{dos} até pressões da mesma ordem de grandeza da etapa 1.

4. *Expansão isotérmica do V_{cal} para V_{dos} :*

Uma vez que V_{dos} está sob vácuo, expande-se isotermicamente o gás hélio do V_{cal} para V_{dos} obtendo-se a pressão final (p_f) após um certo tempo de equilíbrio.

Na etapa 2, o número de moles no V_{cal} é dado por:

$$nRT = P_i V_{cal} \quad (\text{III.12})$$

Na etapa 4, com a expansão isotérmica do V_{cal} para V_{dos} , o número de moles é dado por:

$$nRT = P_f (V_{dos} + V_b) \quad (\text{III.13})$$

Uma vez que a expansão é isotérmica e o número de moles é constante, as Equações III.12 e III.13 são equivalentes:

$$P_i V_{cal} = P_f (V_{dos} + V_{cal}) \quad (\text{III.14})$$

Manipulando a Equação III.14, obtemos V_{dos} a partir do V_{cal} :

$$V_{dos} = \frac{V_{cal} (P_i - P_f)}{P_f} \quad (\text{III.15})$$

Foram feitos vários experimentos usando pressões iniciais, P_i , entre 100 e 760 Torr e um cilindro calibrado de 24,899 cm³. A média aritmética entre os valores de cada volume obtido forneceu o volume de dosagem do sistema.

O procedimento usado para determinação do volume morto é similar ao usado para determinar o volume de dosagem. Inicialmente, insere-se uma amostra de adsorvente previamente regenerada na célula de adsorção. Em seguida, é feito vácuo nos volume de dosagem e morto. Então, fecha-se válvula 7 para isolar o volume de dosagem. A zona de dosagem é carregada com hélio registrando-se a pressão, P_i . Aplicando a equação de gases ideais, temos:

$$nRT = P_i V_{dos} \quad (\text{III.16})$$

Na expansão de hélio do volume de dosagem para o volume morto (sob vácuo), o número de moles é o mesmo e o volume total é a soma dos volumes de dosagem e morto:

$$nRT = P_i (V_{dos} + V_c) \quad (\text{III.17})$$

Como o hélio não é adsorvido, igualam-se as equações acima para obter o volume morto:

$$V_c = \frac{V_{dos} (P_i - P_f)}{P_f} \quad (\text{III.18})$$

III. 2.4. Unidade Microcalorimétrica de Adsorção

A montagem completa da unidade microcalorimétrica de adsorção consiste em acoplar o microcalorímetro ao sistema volumétrico, ver Figura III.12. Cada célula de medição (adsorção e referência) é colocada no interior da sua respectiva câmara calorimétrica. Na célula de adsorção (A), há uma quantidade inicialmente determinada de adsorvente, enquanto a célula de referência (B) não contém nenhum material.

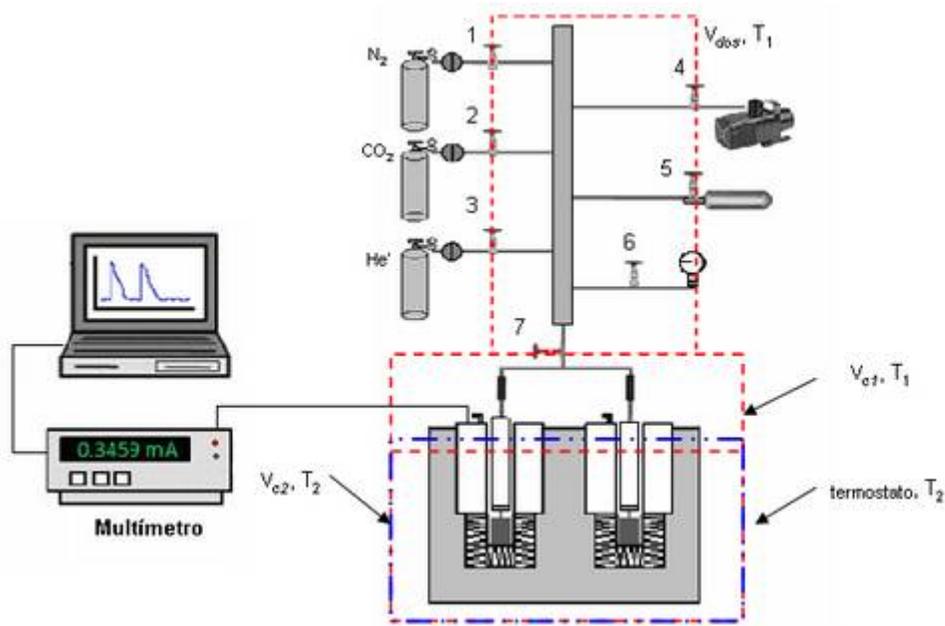


Figura III.12 – Unidade microcalorimétrica de adsorção.

Quando um incremento de pressão é aplicado em ambas as células de medição, ocorrem efeitos térmicos diferentes em cada uma das câmaras microcalorimétricas: na câmara de adsorção há fluxo de calor liberado devido à expansão do gás adsorbato e, principalmente, devido ao processo da adsorção, enquanto na câmara de referência há um fluxo de calor devido somente à expansão do gás. Como as termopilhas das câmaras estão conectadas em oposição elétrica, a diferença dos potenciais elétricos gerados em cada uma das câmaras é proporcional ao calor de adsorção gerado, dado pela seguinte expressão:

$$Q = K \int_{t_1}^{t_2} V dt \quad (\text{III.19})$$

onde: Q é o calor gerado referente a uma quantidade adsorvida (Joule – J); $\int_{t_1}^{t_2} V dt$ é a resposta do sistema devido ao processo de adsorção (Volts.segundos – V.s); t_1 e t_2 é o intervalo de tempo considerado (segundos – s); e K , é a constante de calibração do microcalorímetro.

A seguir, descreve-se o procedimento experimental para montar o sistema microcalorimétrico de adsorção.

1. Estabilização térmica do microcalorímetro

Antes de acoplar o microcalorímetro ao sistema de adsorção é necessário estabilizá-lo a temperatura de análise. Para manter a temperatura constante do microcalorímetro, se adaptou um recipiente térmico, colocando em seu interior uma caixa de isopor. O microcalorímetro foi colocado no interior da caixa de isopor, e estes dois dentro do recipiente térmico. Para os experimentos de adsorção de dióxido de carbono a 273 K, preenchia-se a caixa de isopor com uma mistura de gelo e água. A quantidade de gelo colocado foi de 75% da altura do microcalorímetro. A temperatura no interior do termostato foi monitorada por um termômetro digital, com precisão de 0,1 °C. O tempo de estabilização térmica foi de aproximadamente 2 horas.

2. Acoplamento do microcalorímetro ao sistema volumétrico

Uma vez estabilizada a temperatura do microcalorímetro, este deve ser acoplado ao sistema volumétrico. Cada câmara calorimétrica recebeu a respectiva célula de medição. Na célula de adsorção há uma quantidade conhecida de adsorvente previamente regenerada. Em seguida, iniciou-se o registro do sinal de voltagem das termopilhas para verificar a estabilização da linha de base. Após a estabilização da mesma, iniciaram-se as injeções de adsorbato desde 1 a 760 Torr. Para cada incremento de pressão sobre a amostra adsorvente, obtiveram-se curvas-resposta similares às curvas obtidas pelo input elétrico. A determinação da área foi avaliada pelo mesmo procedimento usado no *input* elétrico. Finalmente, o calor gerado em cada ponto da isoterma foi determinado pela Equação III.19. Enquanto o microcalorimétrico registrou os calores gerados, o sistema volumétrico avaliou a quantidade de gás adsorvida. Portanto, o sistema de microcalorimetria de adsorção permite medir simultaneamente a isoterma de adsorção e o calor gerado em cada ponto da isoterma. As seções seguintes descrevem o procedimento experimental para a determinação do equilíbrio de adsorção (isoterma) e o modelo termodinâmico para calcular as entalpias diferenciais de adsorção.

III. 2.5. Determinação do Equilíbrio de Adsorção

O procedimento experimental para obtenção das isotermas de equilíbrio de adsorção de componentes puros (CO₂) seguiu as seguintes etapas:

1. Regeneração da amostra adsorvente

No início de cada experimento de adsorção, o adsorvente é previamente regenerado com uso de vácuo e temperaturas suficientemente elevadas para garantir a dessorção de impurezas e umidade. As condições da regeneração estão descritas na Tabela III.3.

Tabela III. 3 – Condições de regeneração dos adsorventes.

Adsorvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)
B10n	120 – 150	12 – 16
Z13X	350	12 – 16
Z13X-MEA-0,2% (v/v)	120	12 – 16

As amostras foram regeneradas nestas condições no interior da própria célula de medição. Foi medida a massa da célula porta-amostra vazia. Em seguida, foi medida a massa da célula com amostra antes e depois da regeneração. Desta maneira, se obteve a massa de adsorvente regenerado, $m_{amostra}$. A regeneração foi feita no Autosorb 1 – MP, e foi monitorada pelo programa do próprio equipamento. Foram utilizados entre 100 e 200 mg de adsorvente em cada experimento. É importante evidenciar que esta etapa requer precisão na medida da massa regenerada, pois a quantidade adsorvida é geralmente expressa em moles adsorvidos por massa de amostra regenerada. Ou seja, um erro na determinação da massa do adsorvente implica um erro direto na isoterma de adsorção.

A temperatura e o tempo de ativação foram escolhidos cuidadosamente visto que estes têm considerável impacto sobre as propriedades dos adsorventes. Para carbonos ativados, temperaturas entre 100 – 150 °C são recomendadas para regeneração. Para materiais zeolíticos, temperaturas relativamente elevadas, por exemplo, entre 300 e 400 °C, são necessárias para ativação do material devido a sua natureza hidrofílica e seu alto calor de adsorção. Para evitar a possibilidade de degradação ou vaporização da amina incorporada ao zeólito 13X, a regeneração do zeólito impregnado com a solução 0,2% de monoetanolamina (MEA) em metanol (v/v) foi realizada a 120 °C.

2. Determinação das isotermas de adsorção de dióxido de carbono

Após a regeneração, conectou-se a célula porta-amostra ao sistema volumétrico. Foi feito vácuo no volume de dosagem e no volume morto, abrindo as válvulas 4 e 7 respectivamente (ver Figura III.11). Em seguida, como previamente visto, o microcalorímetro foi acoplado ao sistema volumétrico. O calorímetro estava dentro de um termostato sob a temperatura de 273 K. Aguardou-se um período de aproximadamente 1 hora para que a temperatura das células de medição atingisse a temperatura de análise. A temperatura do termostato foi monitorada e verificaram-se variações de $\pm 0,2$ °C. Após a estabilização da temperatura e atingidos níveis de vácuo da ordem de 10^{-3} Torr, desligou-se o vácuo, fechando-se a válvula 4. Devido à presença de microfugas no sistema, a pressão do sistema aumenta para pressões da ordem de 10^{-2} Torr, atingindo o equilíbrio. Fechou-se a válvula 7 para isolar V_c e inseriu-se dióxido de carbono no V_{dos} , registrando a pressão inicial, P_i . O número de moles inicial é:

$$n_i = \frac{P_i V_{dos}}{RT_1} \quad (\text{III.20})$$

onde P_i , T_1 são a pressão inicial e a temperatura ambiente antes da expansão para a zona de adsorção.

Uma vez determinado o número de moles iniciais, e observada uma linha de base constante (registrado pelo multímetro), foi aberta a válvula 7, expandido-se o gás para o volume morto (previamente evacuado). Desta maneira, há uma diminuição da pressão devido à expansão e a ocorrência de adsorção. Após um período de 1 a 2 horas, o equilíbrio de pressão é atingido, registrando-se a pressão final de equilíbrio, P_f . Uma vez que a expansão não é isotérmica, o número de moles no equilíbrio é:

$$n_f = \frac{P_f}{R} \left(\frac{V_{dos}}{T_1} + \frac{V_{C1}}{T_1} + \frac{V_{C2}}{T_2} \right) \quad (\text{III.21})$$

onde V_{C1} e V_{C2} são os volumes mortos a temperatura ambiente, T_1 , e temperatura do termostato, T_2 , respectivamente.

A diferença entre o número de moles no início e o número de moles total no final representa o número de moles adsorvidos, n_{ads} . A quantidade adsorvida (moles/g) é calculada conforme a Equação III.22:

$$n_{ads} = \frac{n_i - n_f}{m_{amostra}} \quad (\text{III.22})$$

O procedimento é repetido para diferentes valores de P_i , de forma a montar a isoterma de adsorção. Na ocasião de troca do material adsorvente, deve ser realizado novamente o procedimento de determinação do volume de morto (V_c).

III. 2.6. Determinação da Entalpia Diferencial de Adsorção

A técnica calorimétrica mais comum é o procedimento descontínuo em que o adsorptivo é introduzido em etapas sucessivas. As câmaras calorimétricas (incluindo o adsorvente e adsorptivo) devem ser consideradas como um sistema aberto (Rouquerol *et al.*, 1999).

Considerando que o gás é introduzido reversivelmente e que as quantidades introduzidas são bastante pequenas, dn , para um incremento de pressão dp , é possível determinar a entalpia diferencial de adsorção, Δh_{ads} (J/mol) pela seguinte expressão (Llewellyn e Maurin, 2005):

$$\Delta h_{ads} = \left(\frac{dQ_{rev}}{dn^a} \right)_T + V_c \left(\frac{dp}{dn^a} \right) \quad (\text{III.23})$$

onde: dQ_{rev} é o calor trocado reversivelmente com as vizinhanças, a temperatura T, o qual é medido pelo microcalorímetro; dn^a é quantidade adsorvida devido a um incremento de pressão dp ; e V_c é o volume morto o qual é determinado com experimentos de expansão com Hélio.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o projeto, montagem e validação experimental da unidade microcalorimétrica de adsorção foram necessárias diversas etapas, a saber: calibração elétrica do microcalorímetro, montagem do sistema volumétrico e medições simultâneas de isotermas e calores diferenciais de adsorção de CO₂ em adsorventes.

A calibração elétrica é uma das etapas mais importantes, uma vez que estabelece a reprodutibilidade do microcalorímetro, permitindo determinar a correlação entre calor emitido e voltagem gerada. Cada câmara microcalorimétrica foi calibrada individualmente. Os dados experimentais reportados foram obtidos no microcalorímetro da UFC.

O sistema volumétrico de adsorção foi projetado e construído de forma a obter com máxima precisão o número de moles adsorvidos em cada estágio de equilíbrio. Esse sistema foi calibrado por meio de expansões isotérmicas de gás hélio. Após a calibração de cada parte, o sistema volumétrico de adsorção foi acoplado ao microcalorímetro. Assim, foi possível fazer medições simultâneas de isotermas e calores diferenciais de adsorção.

Dentre as amostras de adsorventes disponíveis para análise do sistema microcalorimétrico, foram selecionados adsorventes que já foram previamente estudados para adsorção de dióxido de carbono, a saber: zeólitos 13X puro e impregnado e carbono ativado. Todos os adsorventes foram previamente caracterizados em relação às propriedades texturais. Dentre estes, o zeólito 13X pode ser considerado como adsorvente de referência, tendo em vista a ampla disponibilidade de dados de adsorção e calorimétricos de CO₂ reportados na literatura técnico-científica. Portanto, este adsorvente foi primeiramente utilizado com o intuito de validar experimentalmente o aparato montado. Uma vez verificada a funcionalidade do aparato montado, o sistema foi utilizado um carbono ativado de alta área superficial com o propósito de avaliar a reprodutibilidade do sistema. Já o zeólito 13X impregnado com amina foi avaliado para verificar a sensibilidade do equipamento em verificar a existência de heterogeneidades superficiais e a ocorrência de adsorção química devido à presença de grupos funcionais básicos na superfície do sólido.

É importante enfatizar que os dados de calibração elétrica foram inicialmente obtidos no GPSA-UFC. Não havendo atingido características adequadas de estabilidade da linha de base na UFC, e tendo em vista a possibilidade de realizar uma missão de estudos à Universidad de San Luis, os demais dados experimentais foram determinados naquela

instituição. Portanto, as curvas de isotermas e calores de adsorção reportados neste estudo foram aqueles obtidos no INFAP-UNSL.

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma destas etapas. Todas as etapas são descritas detalhadamente, bem como a interpretação de cada resultado. Os resultados visam fornecer a validação experimental do aparato montado, além de realçar o uso da microcalorimetria de adsorção como técnica de caracterização, que permitirá estabelecer diversas concepções no contexto da adsorção de gases.

IV. 1. Calibração Elétrica do Microcalorímetro

A calibração de calores absolutos não é trivial. Os métodos comumente utilizados na calorimetria de varredura diferencial, como a medição do calor de fusão de uma substância química padrão (calibração química), não são facilmente aplicados a calorimetria isotérmica (Parrillo e Gorte, 1998). Em geral, calorímetros isotérmicos são calibrados eletricamente baseando-se no efeito Joule (Steckler *et al.*, 1986; Parrillo e Gorte, 1992; Wadsö, 2000; Garcia-Cuello *et al.*, 2009). A calibração elétrica tem a vantagem de ser simples e precisa na aplicação de um pulso de energia conhecido ao sistema (Vilchiz *et al.*, 2005).

Neste estudo, o microcalorímetro foi calibrado eletricamente pelos dois métodos já apresentados, a saber: *input* elétrico e estado estacionário. Os resultados obtidos estão descritos abaixo.

IV. 1.1. Calibração Elétrica pelo Método do *input* elétrico

Na determinação da constante calorimétrica pelo método do *input* elétrico, foram aplicadas tensões elétricas (V_c) de valores: 1,5; 2,1; e 2,5 Volts por um intervalo de tempo, t , de 1 minuto. Foram medidas as correntes elétricas, i , relacionadas a cada diferença de potencial e o trabalho elétrico resultante (W_e) foi, então, calculado pela Equação IV.1:

$$W_e = V_c \cdot i \cdot t \quad (\text{IV.1})$$

As câmaras calorimétricas de adsorção (A) e de referência (B) foram calibradas independentemente obtendo-se as constantes individuais K_A e K_B , respectivamente. Foram usadas resistências elétricas de valores nominais de 143,4 e 140,8 Ohms para calibrar as câmaras A e B, respectivamente.

Foram realizados vários experimentos de calibração a temperatura ambiente sob condições isotérmicas. A resposta do sistema devido a um trabalho elétrico aplicado, isto é, a área sob a curva ($\int V_e dt$), foi avaliada conforme metodologia descrita no Capítulo III. A Tabela IV.1 apresenta os resultados obtidos na calibração da câmara de adsorção aplicando diferentes níveis de diferença de potencial elétrico.

Tabela IV. 1 – Dados da calibração da câmara de adsorção pelo *input* elétrico.

V_c (V)	i (mA)	W_e (J)	K_A (W/V)*
1,5	10,055	0,904	6,69
2,1	14,073	1,772	6,56
2,5	17,757	2,664	6,39

*Cada valor reportado corresponde ao valor médio de 10 experimentos.

A Figura IV.1 mostra a resposta do sistema para um pulso elétrico de 2,664 J aplicado a câmara de adsorção.

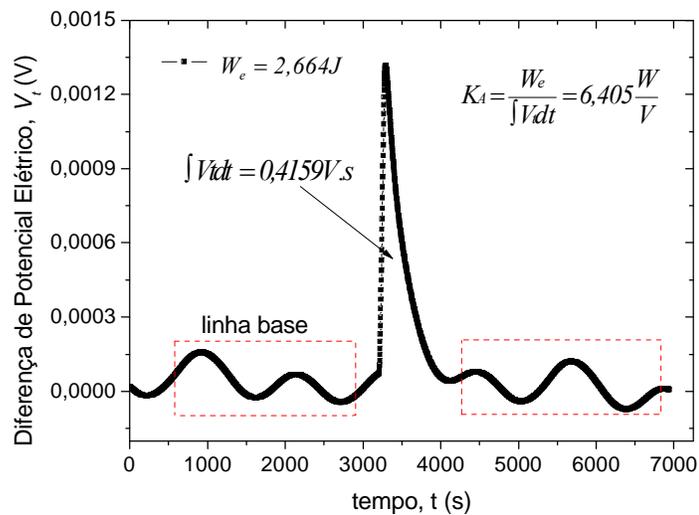


Figura IV. 1 – Resposta da tensão elétrica em função do tempo devido a um pulso de 2,664 J.

Para aplicar um pulso de energia espera-se a estabilização térmica do sistema que é caracterizada por uma linha base relativamente constante. Em seguida, um trabalho elétrico é aplicado observando-se um aumento do potencial em função do tempo. O final do experimento de calibração por *input* é alcançado quando a linha base retorna ao estado inicial

e permanece constante (ver Figura IV.1). Uma vez que se conhece o trabalho elétrico aplicado, a constante de calibração no experimento em questão é, então, obtida pela Equação III.10. As mesmas tensões elétricas foram aplicadas na calibração da câmara de referência e os resultados obtidos foram sumarizados na Tabela IV.2.

Tabela IV. 2 – Dados da calibração da câmara de referência pelo *input* elétrico.

V_c (V)	i (mA)	W_e (J)	K_B (W/V)*
1,5	10,227	0,920	6,14
2,1	14,325	1,805	6,72
2,5	17,060	2,559	6,47

*Cada valor reportado corresponde ao valor médio de 10 experimentos.

A Figura IV.2 exibe o potencial em função do tempo na calibração da câmara de referência, em que se mantém constante o pulso elétrico aplicado. Observa-se que as áreas dos picos obtidos são bastante similares, o que mostra a reprodutibilidade do aparato.

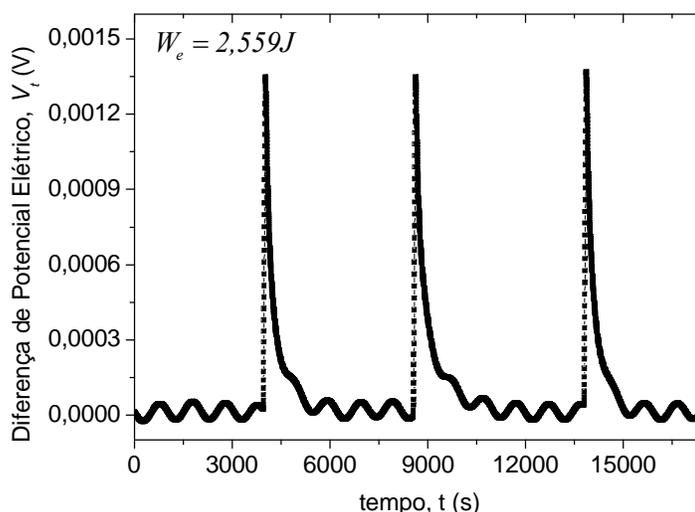


Figura IV. 2 – Comparação das áreas obtidas na calibração da câmara de referência aplicando o mesmo trabalho elétrico.

Na Figura IV.3, ilustra-se a resposta do sistema em que se comparam as áreas obtidas dos picos em resposta a trabalhos elétricos crescentes. Observa-se que, quanto maior é o

trabalho elétrico fornecido, maior é a área do pico obtido o que demonstra a relação de proporcionalidade entre as duas grandezas.

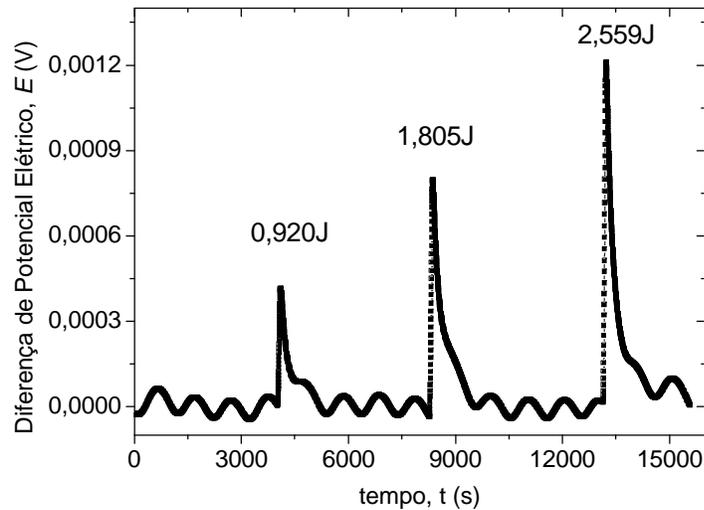


Figura IV.3 – Comparação das áreas obtidas na calibração da câmara de referência aplicando diferentes valores de trabalho elétrico.

A relação de proporcionalidade entre as áreas respondidas e o pulso elétrico aplicado é melhor evidenciada quando se traça um gráfico entre as duas grandezas. A Figura IV.4 demonstra esta relação e o ajuste linear dos pontos experimentais.

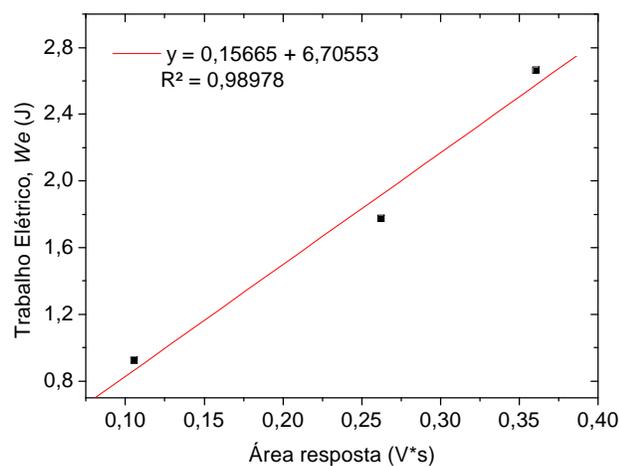


Figura IV.4 – Resposta do sistema em função do trabalho elétrico.

A constante de calibração para cada câmara calorimétrica é o valor médio entre os valores médios obtidos em cada nível de trabalho elétrico. Assim, a partir das Tabelas IV.1 e IV.2 as constantes de calibração para as câmaras de adsorção e referência são 6,55 e 6,44 W/V, respectivamente. A constante do microcalorímetro, por sua vez, K , é calculada através da média das constantes obtidas para cada câmara. Desta forma, a constante K e a sensibilidade do microcalorímetro são 6,50 W/V e 153,96 mV/W, conforme definidas nas Equações III.8 e III.9, respectivamente. Estes resultados são comparáveis aos microcalorímetros Tian-Calvet reportados na literatura que têm sido utilizados para fins similares (Garcia-Cuello, 2009).

IV. 1.2. Calibração Elétrica pelo Método do Estado Estacionário

O método do estado estacionário é útil para comparar e avaliar se a constante microcalorimétrica, K , apresentará valores similares quando o calor é liberado continuamente em relação a processos que liberam rapidamente calor (similar ao *input* elétrico). Foram aplicadas continuamente potências elétricas (P_{el}) correspondentes aos níveis de tensões elétricas, V_c , utilizados no método do *input*. Os dados e os resultados obtidos na calibração da câmara de adsorção pelo estado estacionário são sumarizados na Tabela IV.3.

Tabela IV. 3 – Dados da calibração da câmara de adsorção pelo estado estacionário.

V_c (V)	i (mA)	P_{el} (mW)	K_A (W/V)*
1,5	10,055	15,083	5,95
2,1	14,073	29,552	6,01
2,5	17,757	44,393	6,23

*Cada valor reportado corresponde ao valor médio de 10 experimentos.

Foram fornecidas potências elétricas entre 15,083 e 44,393 mW, as quais foram aplicadas continuamente à câmara de adsorção, resultando em valores de constantes entre 5,95 e 6,23 W/V. O procedimento é similar ao método do *input*: uma vez que a linha base está estável, se dissipa continuamente uma potência elétrica na câmara microcalorimétrica até que o sinal registrado seja constante. Como a potência elétrica dissipada é conhecida e a diferença de potencial no estado estacionário (V_t) pode ser determinada graficamente, a constante de calibração é, então, obtida pela Equação III.11. A Figura IV.5 exibe a resposta do sistema para uma potência elétrica de 44,393 mW e resume o procedimento em questão.

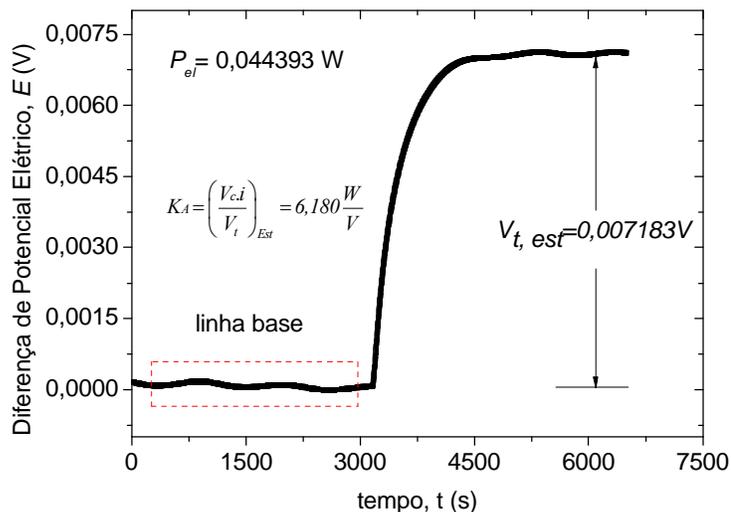


Figura IV. 5 – Resposta do sistema devido à aplicação contínua de uma potência elétrica.

Os resultados obtidos pelos métodos do input e estado estacionário para câmara de adsorção foram semelhantes, o que mostra que a constante de calibração é um valor praticamente constante, sendo independente da magnitude do processo (W_e) e da velocidade em que se desenvolve o mesmo (P_{el}). Contudo, é importante mencionar que o valor de constante a ser considerado para os experimentos de adsorção deverá ser a média do obtido pelo input elétrico, que é mais representativo da resposta calorimétrica devido à adsorção de um gás em um adsorvente submetido a incrementos de pressão devido a doses de gás-adsorbato admitidas ao sistema.

Os resultados de calibração elétrica foram obtidos no microcalorímetro da Universidade Federal do Ceará. Desta maneira, os dados apresentados foram para ilustrar os métodos e os procedimentos de análise e interpretação.

Contudo, nos cálculos das curvas calorimétricas realizados no INFAP-UNSL, foi utilizado o valor obtido na calibração prévia realizada por [Garcia-Cuello \(2009\)](#). Desta maneira, nos cálculos de calores de adsorção considerou-se o valor de 6,94 W/V obtido pelo método do *input* reportado em [Garcia-Cuello \(2009\)](#).

IV. 1.3. Análise da Linha Base

Além de determinar a constante microcalorimétrica, um dos objetivos da calibração é avaliar a estabilidade da linha base. Os experimentos de calibrações como também os experimentos de medição de isotermas e calores são realizados sob temperatura constante, conforme mencionado no Capítulo III. Para estabelecer condições isotérmicas, o microcalorímetro foi colocado no interior de um termostato durante os experimentos. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, a linha base do sinal de voltagem deve ser relativamente constante. A linha base do experimento ilustrado na Figura IV. 2 é destacada na figura abaixo.

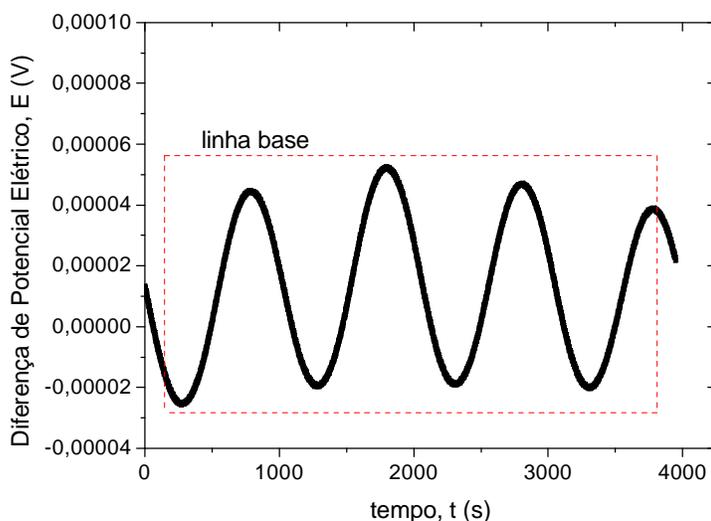


Figura IV. 6 – Estabilidade da linha base para o microcalorímetro Tian-Calvet a 298K.

A ampliação apresentada na Figura IV.6 evidencia que o ruído no sinal da linha base para o aparato é de $\pm 35 \mu\text{V}$. Essa resposta das termopilhas permite observar, com precisão razoável, os efeitos térmicos dentro do intervalo dos calores de adsorção na interface gás-sólido. Em geral, problemas de instabilidade na linha base estão associados à rede elétrica instável. Assim, é necessário conectar o sistema microcalorimétrico a outra rede de eletricidade e analisar o comportamento da linha base. É importante mencionar que o nível de ruído desse estudo é maior que o encontrado por outros pesquisadores. [Dunne *et al.* \(1996a\)](#) e [Garcia-Cuello *et al.* \(2009\)](#) determinaram ruído de 1 e 3 μV , respectivamente. Portanto, o nível de ruído do presente aparato deve ser reduzido uma vez que uma linha de base pouco

estável induz a erros na avaliação das áreas de resposta do sistema e, em consequência, dos calores de adsorção. Em virtude desta limitação técnica nas instalações da UFC, como solução apenas a médio prazo, os demais dados a serem apresentados neste trabalho foram obtidos na Universidad Nacional de San Luis, junto ao Instituto de Física Aplicada. O equipamento utilizado tem projeto idêntico ao da UFC e apresentou as seguintes características: constante de calibração de 6,94 W/V (*input*) e 6,37 W/V (estado estacionário) e estabilidade da linha base (ruído) de $\pm 1 \mu\text{V}$ (Garcia-Cuello, 2009). O valor de constante a ser considerado para os experimentos de adsorção foi aquele obtido pelo *input* elétrico, visto que é mais representativo da resposta calorimétrica devido à adsorção de um gás em um adsorvente.

IV. 2. Sistema Volumétrico de Adsorção

A técnica volumétrica de adsorção gasosa é provavelmente a mais utilizada: é simples e efetiva, visto que o transdutor de pressão fornece todas as informações necessárias para obter a isoterma de adsorção. Logo, a precisão da isoterma de adsorção é regida pela precisão da medição da pressão (Rouquerol *et al.*, 1999). A grande vantagem da técnica volumétrica é o seu baixo custo comparado aos métodos gravimétricos e dinâmicos (Gregg e Sing, 1982).

Em resumo, essa técnica é baseada na medição da pressão de um gás em um volume constante, calibrado a temperatura constante. Logo, é necessário calibrar precisamente os volumes de cada parte do sistema. Gregg e Sing (1982) estimam que um erro de 10% na determinação, por exemplo, do volume de dosagem implica em um erro também de 10% na quantidade adsorvida. Este fato evidencia a importância de uma calibração precisa do sistema volumétrico.

IV. 2.1. Determinação dos Volumes Internos (Calibração)

O volume de dosagem (V_{dos}) foi determinado por expansões isotérmicas a partir de um cilindro calibrado *Swagelok* ($V_{cal}=24,899\text{cm}^3$), usando gás hélio. Foram medidas as pressões iniciais e finais do gás em cada experimento. Tais valores foram, então, aplicados à Equação de estado dos gases ideais com o intuito de determinar V_{dos} . Foram realizadas várias expansões isotérmicas, que resultaram em um valor médio de $V_{dos}=50,249 \text{ cm}^3$.

O volume morto (V_c) é avaliado por expansões isotérmicas do gás hélio a partir do V_{dos} . O procedimento experimental é similar ao utilizado para determinar o V_{dos} , conforme foi descrito no Capítulo III. É importante mencionar que o volume de dosagem é fixo enquanto o

volume morto varia com a mudança do adsorvente. Ou seja, a determinação do volume morto sempre antecede um experimento de adsorção.

IV. 3. Caracterização Textural das Amostras de Adsorventes

As amostras de adsorventes foram previamente caracterizadas por isotermas de adsorção de N₂ a 77 K em relação às suas propriedades texturais: área superficial específica (A_{BET}), volume de microporos (v_{mic}), volume de poros (V_p) e tamanho médio de poros (D_p). A Tabela IV.4 apresenta os resultados obtidos na caracterização textural dos adsorventes avaliados no presente estudo. Ainda na Tabela IV.4 foram adicionados dados de caracterização para o zeólito 13X reportados na literatura para fins comparativos.

Tabela IV. 4 – Propriedades texturais dos adsorventes.

Adsorventes	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de Total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Tamanho Médio de Poros (Å)	Fator de Forma, <i>F</i>
B10n	1019	0,398	0,409	8	2
Z13X	581	0,311	0,456	31	4
Z13X-MEA-0,2% (v/v)	491	0,278	0,457	37	4
Z13X*	615	-	0,34	11	-

*Jadhav *et al.* (2007).

Entre os adsorventes avaliados, a amostra de carbono ativado B10n apresentou a maior superfície específica, cujo valor é característico dos adsorventes desta classe (Rios *et al.*, 2009). A área superficial BET para o Z13X é ligeiramente menor que a reportada por Jadhav *et al.* (2007). É importante evidenciar que diferenças no procedimento de pré-tratamento e regeneração do adsorvente implicam em diferenças nos valores das propriedades texturais. Logo, o desvio entre os valores pode ser atribuído às diferenças no pré-tratamento das amostras bem como às diferenças da forma de apresentação (cristais ou *pellets*).

Comparando os zeólitos puro e impregnado, observa-se que o procedimento de impregnação reduziu em 16% e 11% a superfície específica e o volume de microporos do adsorvente puro, respectivamente. Esse resultado deve-se ou à obstrução parcial dos poros ou

o preenchimento destes causado pelo processo de impregnação com a solução de monoetanolamina (MEA). Contudo, a partir da Tabela IV.4, observa-se que o volume total de poros permanece constante enquanto o volume de microporos é reduzido em 11% devido ao processo de funcionalização do zeólito. Este resultado sugere que a solução de MEA preencheu uma fração dos microporos. Resultados similares têm sido observados em outros estudos (Chatti *et al.*, 2009; Bezerra *et al.*, 2011).

A Figura IV.7 mostra a isoterma de adsorção de N_2 a 77 K no carbono ativado B10n. Segundo a classificação da IUPAC, a isoterma do carbono ativado é classificada como do tipo I, que é característica de materiais microporosos (Sing *et al.*, 1985). A partir da Figura IV.7, é observado que o B10n atinge sua capacidade de saturação (quantidade máxima adsorvida) de N_2 a 77K na pressão relativa de aproximadamente 0,1. Este resultado é devido a da elevada fração de microporos presente no material (97%).

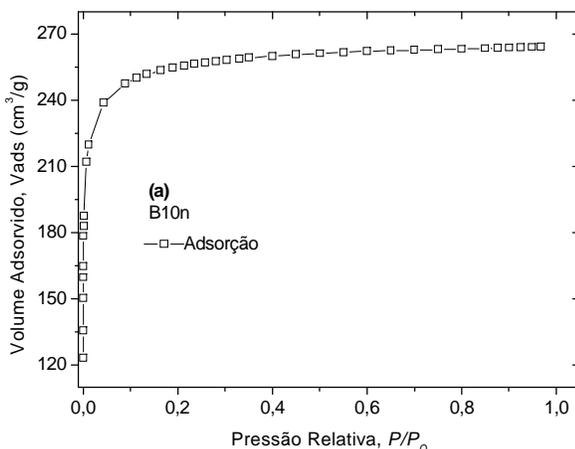


Figura IV.7 – Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K em carbono ativado B10n.

A distribuição de tamanho de poros (PSD) para o carbono B10n foi determinada a partir da isoterma de adsorção de CO_2 a 273 K (ver Figura IV.8). Utilizou-se a isoterma de adsorção de CO_2 a 273 K em vez da isoterma de N_2 a 77 K devido aos problemas de difusão das moléculas de N_2 a 77 K em adsorventes microporosos (Jagiello e Thommes, 2004). A uma temperatura maior, as moléculas de CO_2 podem acessar mais facilmente os ultramicroporos fornecendo, pois, uma distribuição mais completa para o intervalo dos microporos. Observa-se, a partir da Figura IV.8, que o carbono B10n apresenta uma pequena faixa de distribuição de poros, com predominância na faixa de ultramicroporos (poros menores que 7 Å). Este resultado pode explicar a elevada inclinação da isoterma a baixas

pressões (ver Figura IV.7), pois os microporos são os sítios responsáveis pela adsorção em baixas pressões relativas.

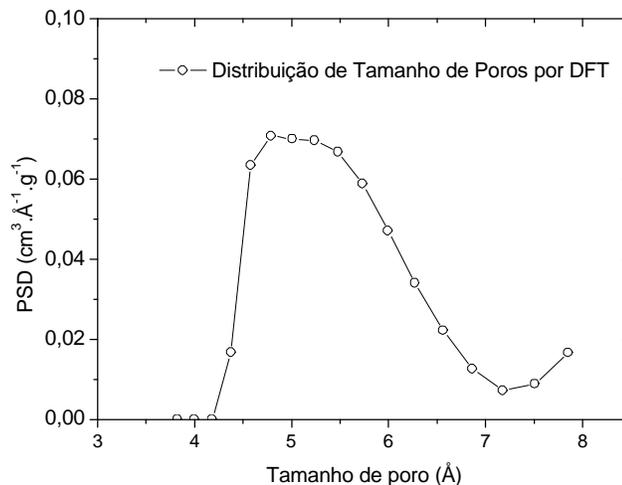


Figura IV. 8 – Distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado B10n obtida a partir de isoterma de CO₂ a 273 K e com o uso da NLDFT.

As Figuras IV.9 e IV.10 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K nos zeólitos estudados.

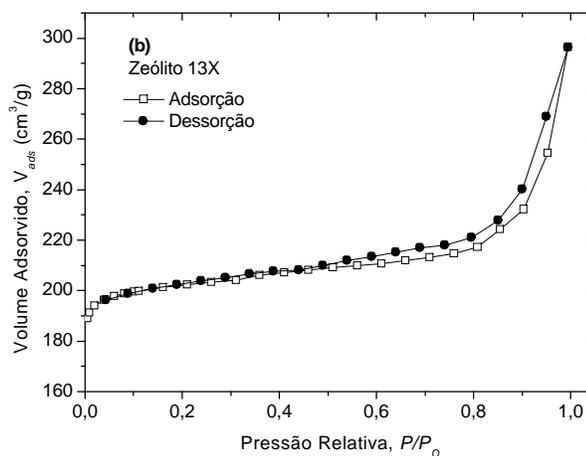


Figura IV.9 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em zeólito 13X.

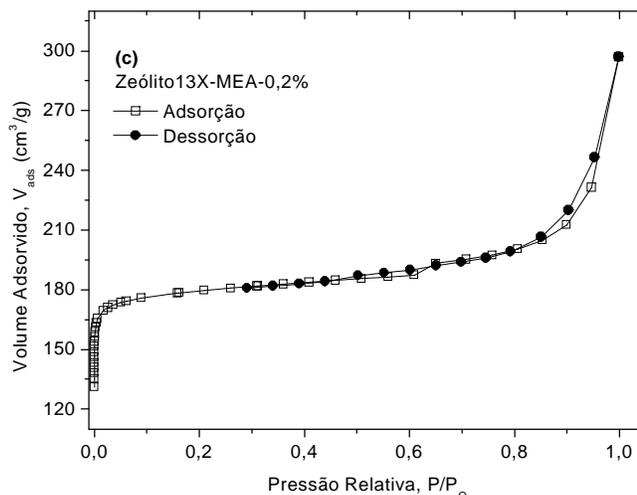


Figura IV.10 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K em zeólito 13X-MEA-0,2% (v/v).

Os zeólitos são materiais essencialmente microporosos e, portanto, devem gerar isoterma do tipo I. Apesar das isotermas exibidas nas Figuras IV.9 e IV.10 apresentarem uma pronunciada elevação da quantidade adsorvida de N_2 acima de pressão relativa de 0,8, elas são classificadas como do tipo I e não como do tipo II, apesar da semelhança. A inclinação acentuada da curva deve-se à presença de uma fração de macroporos na estrutura dos sólidos, originada durante o processo de conformação do material sob a forma de *pellets*.

Em resumo, as características texturais são propriedades importantes de um adsorvente, visto que o processo de adsorção é um fenômeno superficial. Dessa forma, é desejável que um adsorvente possua uma elevada área superficial. Propriedades como volume, distribuição e tamanho médio de poros podem ser fundamentais na seletividade de adsorção tanto para separação ou purificação de gases quanto para processos de armazenamento.

IV. 4. Isotermas e Calores Diferenciais de Adsorção

O microcalorímetro foi acoplado ao sistema volumétrico. Ambas as partes foram previamente calibradas conforme mostrado nas seções anteriores. Dados de equilíbrio de adsorção foram, então, obtidos para os adsorventes previamente caracterizados.

Com o propósito de validar o sistema montado, inicialmente foram realizados experimentos de adsorção de CO_2 a 273 K em zeólito 13X. Em seguida, a reprodutibilidade do sistema foi avaliada utilizando o carbono ativado B10n. Finalmente, foram avaliadas amostras de zeólito 13X impregnados com solução 0,2% de monoetanolamina (MEA) em metanol (v/v) para investigar modificações químicas na superfície e observar a ocorrência de adsorção química devido ao processo de impregnação.

IV. 4.1. Adsorção de CO_2 em Zeólito 13X

Muitos estudos têm sido realizados com os adsorventes zeolíticos, do tipo faujasita, devido a sua importância tecnológica na indústria química, principalmente em processos de catálise, de separação/purificação de gases, armazenamento de gases e troca iônica. Contudo, zeólitos são amplamente estudados para o entendimento do fenômeno de adsorção, uma vez que representam adsorventes de referências devido à ampla disponibilidade de dados de adsorção reportados na literatura técnico-científica. (Llewellyn *et al.*, 2000; Llewellyn e Maurin, 2005; Maurin *et al.*, 2005).

O sistema microcalorimétrico de adsorção foi avaliado com medições simultâneas do equilíbrio de adsorção e de calores diferenciais de CO_2 a 273 K em zeólito 13X. A Figura IV.11 exibe a curva calorimétrica diferencial de adsorção para CO_2 em função da quantidade adsorvida, entre a faixa de décimos de milimoles até cerca de 5 mmol de CO_2/g adsorvente. É importante mencionar que foi adotado sinal positivo para os calores de adsorção na representação nos gráficos.

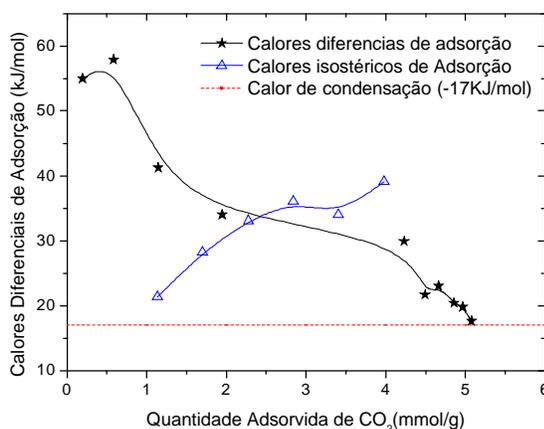


Figura IV.11 – Calores de adsorção de CO_2 a 273K em zeólito 13X.

Conforme mostrado na Figura IV.11, os calores diferenciais por microcalorimetria diminuem com o aumento da quantidade adsorvida de CO₂. Tal dependência dos calores de adsorção com a cobertura superficial fundamenta-se na heterogeneidade energética da superfície sólida, pois os primeiros sítios a serem ocupados são aqueles que possuem uma maior força atrativa com o adsorptivo, liberando quantidades maiores de energia, seguido de um decréscimo do calor de adsorção com o aumento da cobertura superficial (Smith *et al.*, 2000; Arrigo *et al.*, 2010).

Calores de adsorção obtidos pelo método isostérico foram adicionados na Figura IV.10 para fins comparativos (Bezerra *et al.*, 2011). Os calores isostéricos foram obtidos a partir de isotermas de adsorção de CO₂ em duas temperaturas (298 e 348 K) determinadas através do método gravimétrico. Observa-se que os calores diferenciais obtidos por microcalorimetria diminuem com o aumento da quantidade adsorvida enquanto os calores isostéricos aumentam. Esta relevante diferença entre a curva calorimétrica e isostérica evidencia as imprecisões associadas ao método isostérico, quando é aplicado a poucos dados de equilíbrio de adsorção.

Em aproximadamente 4 mmol CO₂/g adsorvente, a curva calorimétrica diferencial decresce acentuadamente de – 30 kJ/mol para – 17 kJ/mol, que corresponde ao calor de condensação do dióxido de carbono. Este comportamento está diretamente relacionado com o tipo de morfologia porosa do adsorvente. A isoterma de fisissorção de N₂ a 77K para o zeólito 13X é do tipo I (ver Figura IV.9). Para adsorventes que geram isotermas do tipo I, a curva de entalpias diferenciais diminui para o calor de condensação/vaporização do adsorbato, conforme a classificação das curvas de entalpias diferenciais, ver Figura IV.12. As diferenças entre as curvas obtidas e a curvas hipotéticas se devem a uma fração de macroporos presente nos *pellets* do zeólito 13X.

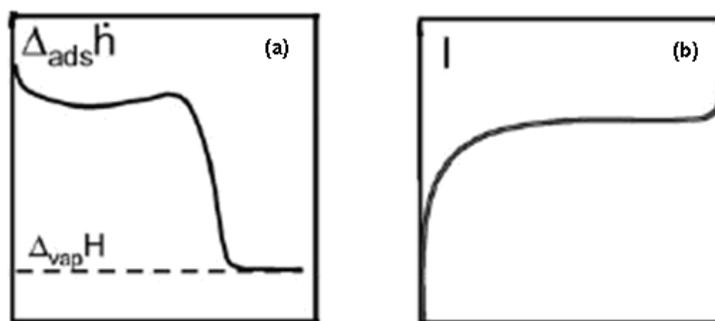


Figura IV.12 – Curva hipotética de entalpias diferenciais de adsorção (a) correspondente a isoterma do tipo I (b) (Adaptado de Llewellyn e Maurin, 2005).

Ainda na Figura IV.11, se observa que a diminuição da curva calorimétrica diferencial para o calor de condensação do CO_2 é em torno de 4 mmol de CO_2/g adsorvente. Este comportamento indica que nesta capacidade de adsorção, os microporos foram completamente preenchidos e, então, inicia-se adsorção em poros mais largos formados em decorrência da conformação dos cristais de zeólitos em *pellets*. Este fato é evidenciado na isoterma de adsorção que foi obtida simultaneamente a curva calorimétrica. A Figura IV.13 ilustra a isoterma de adsorção do dióxido de carbono a 273 K em zeólito 13X. Conforme é observado, o preenchimento dos microporos, que é definido pela formação do “joelho” na isoterma de adsorção, é em torno de $4 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$, o que está fisicamente coerente com o comportamento da curva de entalpias diferenciais.

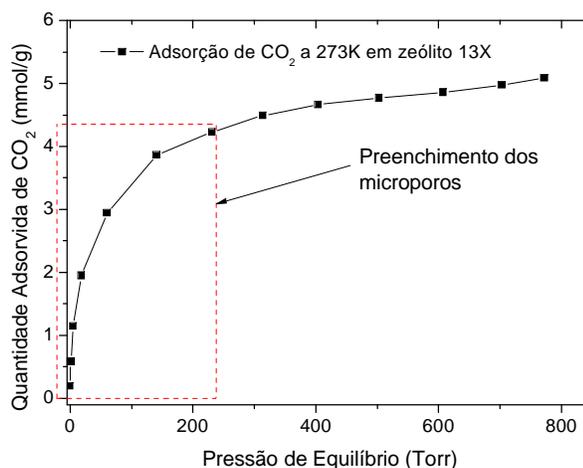


Figura IV.13– Isoterma de adsorção de CO_2 a 273 K em zeólito 13X.

A Figura IV.14 compara a curva diferencial obtida no presente estudo com as reportadas na literatura. Observa-se que as três curvas são similares e as pequenas diferenças entre os dados podem ser atribuídas à diferença entre as temperaturas de cada experimento e imprecisões nas medições. No intervalo de $4 - 5 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ se observa que os dados obtidos concordam plenamente com os valores reportados por Zimmermann e Keller (2003). Além disso, neste intervalo de quantidade adsorvida, tanto os dados obtidos nesse estudo quanto os de Zimmermann e Keller (2003) se desviam dos dados de Dunne *et al.* (1996a). Tal comportamento pode ter sido causado pela diferença entre as composições dos materiais, pois as medições de Dunne *et al.* (1996a) foram feitas em cristais de zeólitos 13X puros enquanto as medições do presente trabalho e de Zimmermann e Keller (2003) foram realizadas em

pellets de zeólitos que incluem também 20% em massa de agentes ligantes usados na sua fabricação.

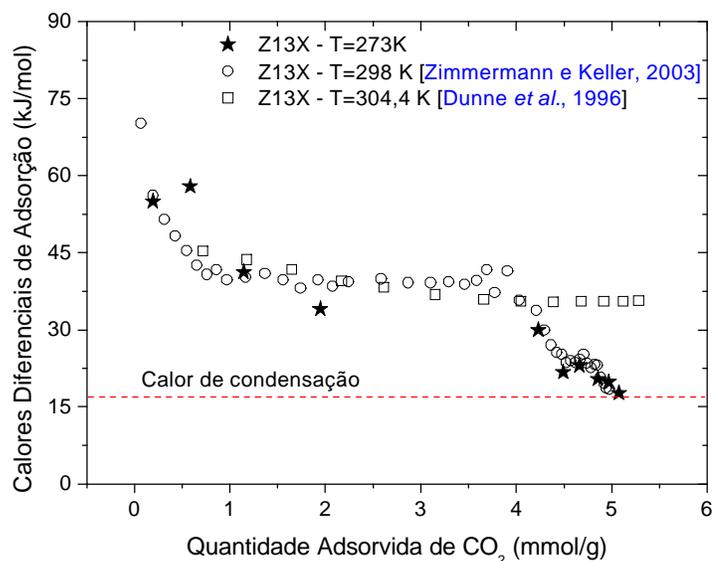


Figura IV.14 – Curvas de calores diferenciais de adsorção de CO₂ sob diferentes temperaturas em Z13X.

Portanto, os resultados do presente estudo indicam a confiabilidade do sistema microcalorimétrico montado, uma vez que os resultados obtidos concordam com os dados disponíveis na literatura.

IV. 4.2. Adsorção de CO₂ em Carbono Ativado

Para avaliar a reprodutibilidade do sistema calorímetro, foram realizados três experimentos de adsorção de CO₂ a 273 K em carbono ativado (B10n). O uso do carbono ativado como adsorvente de teste para avaliar a reprodutibilidade se justifica por ser um material hidrofóbico e resistente as temperaturas usadas nas repetidas regenerações que deverão ser feitas. A isoterma de adsorção e a curva calorimétrica obtidas no primeiro experimento são mostradas nas Figuras IV.15 e IV.16, respectivamente. Comparando as isotermas obtidas para o zeólito 13X (ver Figura IV.13) e para o carbono, observa-se que os adsorventes zeolíticos atingem praticamente sua máxima capacidade de adsorção (saturação) em baixas pressões. No entanto, nesse mesmo intervalo, o comportamento da isoterma para o

carbono é aproximadamente linear. Este comportamento é atribuído a estreita distribuição de microporos, definida pela estrutura cristalina do zeólito, diferentemente dos carbonos ativados, que são sólidos amorfos e usualmente exibe uma distribuição de microporos mais ampla.

A Figura IV.16 mostra a curva de calores diferenciais de adsorção para o carbono ativado. Observa-se que os calores diferenciais de adsorção variam rapidamente de -60 kJ/mol para cerca de -20 kJ/mol, permanecendo aproximadamente constante. Este resultado é provavelmente devido ao preenchimento inicial nos poros menores, que possuem maior energia de interação com o adsorbato, liberando maiores calores de adsorção. Em seguida, inicia-se a adsorção nos poros mais largos, que liberam calores similares.

As Figuras IV.17 e IV.18 comparam as curvas isotérmicas e de calores diferenciais de CO₂ a 273 K no carbono ativado, respectivamente. Observa-se que ambas as curvas foram reproduzíveis, o que demonstra, portanto, a confiabilidade do sistema montado.

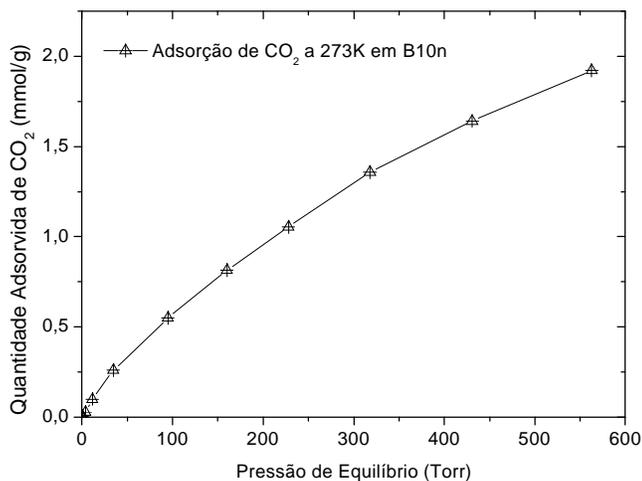


Figura IV.15 – Isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K em carbono ativado.

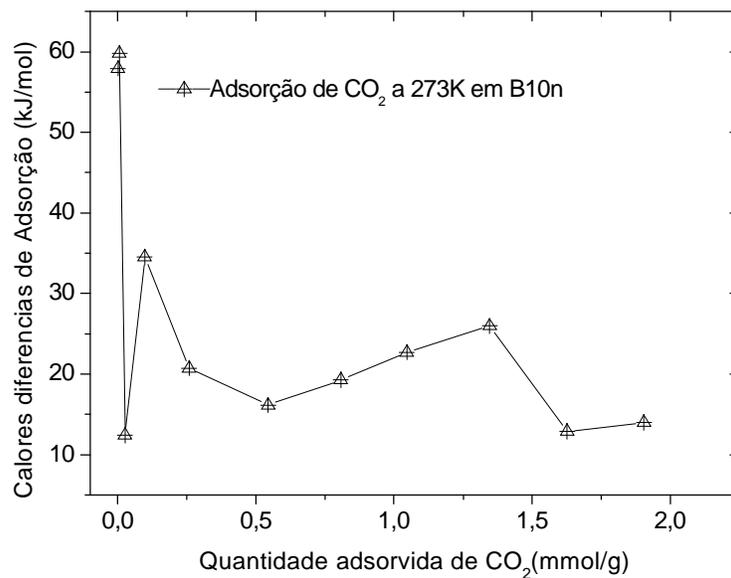


Figura IV.16 – Calores diferenciais de adsorção de CO₂ a 273 K em carbono ativado.

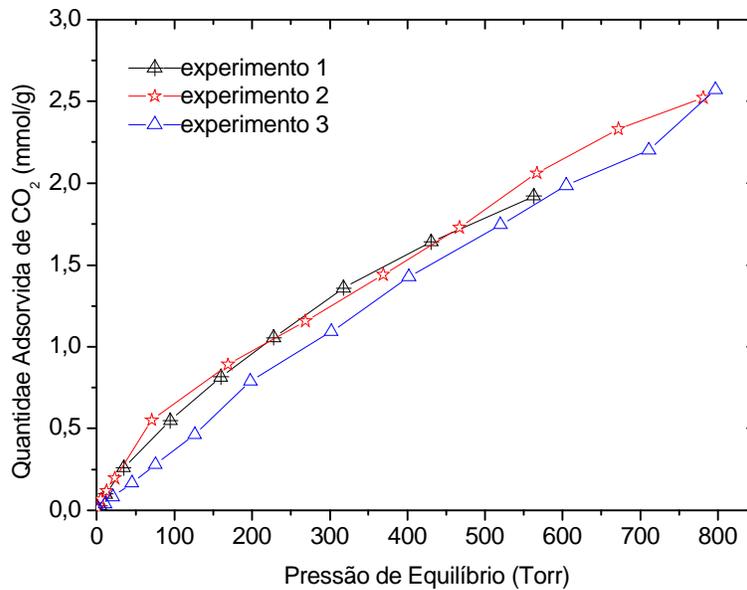


Figura IV.17 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K em carbono ativado.

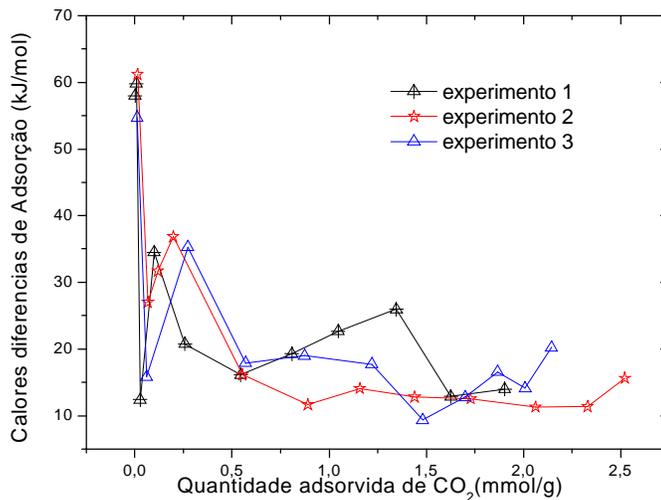


Figura IV.18 – Calores diferenciais de adsorção de CO₂ a 273 K em carbono ativado.

IV. 4.3. Adsorção de CO₂ em Zéolito 13X-MEA

O resultado das modificações químicas na superfície do zeólito devido ao processo de impregnação foi avaliado por medições microcalorimétricas. A isoterma de equilíbrio e a curva de calores diferenciais de adsorção de CO₂ a 273 K são reportadas nas Figuras IV.19 e IV.20, respectivamente.

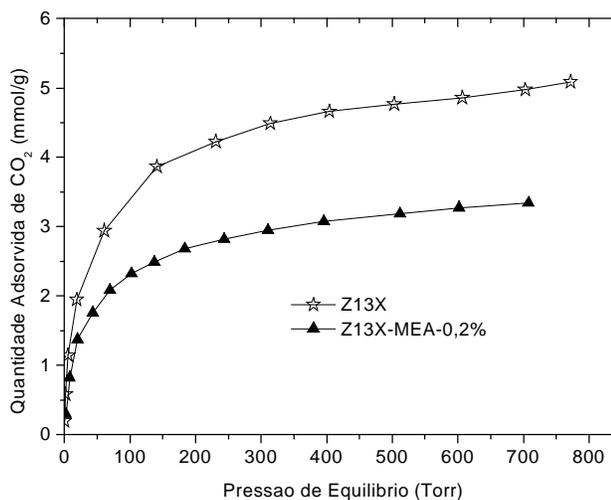


Figura IV.19 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K em Z13X-MEA-0,2% e Z13X.

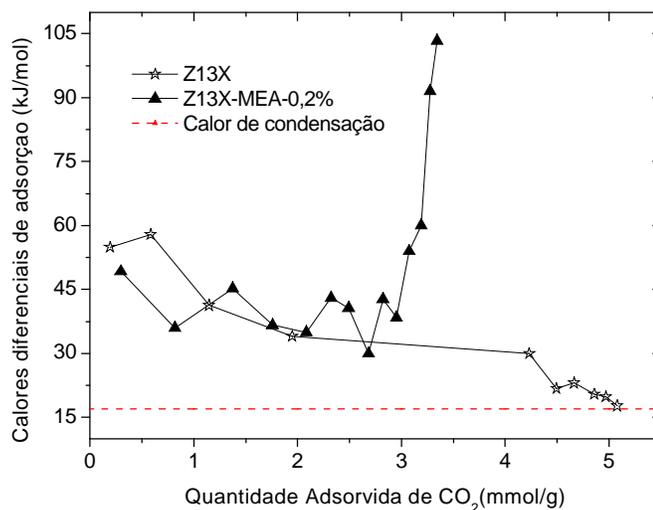
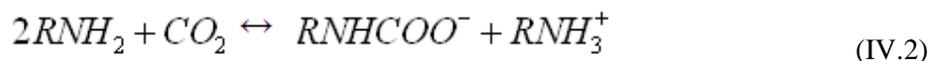


Figura IV.20 – Calores diferenciais de adsorção de CO₂ a 273 K em Z13X-MEA-0,2% (v/v) e Z13X.

As isotermas para os zeólitos 13X puro e impregnado com MEA são semelhantes. Contudo, neste intervalo de pressões, o zeólito 13X impregnado possui uma menor capacidade de adsorção, conforme já reportado por [Bezerra *et al.* \(2011\)](#), através de medidas gravimétricas. Este resultado sugere que o processo de impregnação pode ter obstruído alguns sítios superficiais responsáveis pela adsorção das moléculas de CO₂ em baixas pressões. Observa-se também que para Z13X-MEA, o preenchimento completo dos microporos é em torno de 2,5 mmol CO₂/g adsorvente, enquanto para o Z13X é em aproximadamente 4 mmol CO₂/g, o que pode evidenciar que a solução de monoetanolamina ou preencheu ou obstruiu uma fração dos microporos.

A curva calorimétrica diferencial revela que o Z13X-MEA possui uma superfície energética relativamente homogênea no intervalo de preenchimento dos microporos. Neste intervalo, foram obtidos calores diferenciais entre -36 e -49 kJ/mol, sendo estes valores comparáveis aos obtidos com o zeólito puro. Observa-se também que há uma inclinação acentuada na curva calorimétrica após o preenchimento dos microporos (em aproximadamente 2,5 mmol CO₂/g adsorvente). Este efeito pode ser devido à presença da MEA que somente após o preenchimento inicial dos microporos por adsorção física, as moléculas de CO₂ passam a reagir por adsorção química com as moléculas de MEA.

Pressupõe-se que a reação que ocorre entre o CO₂ e o zeólito funcionalizado com MEA seja essencialmente a mesma que ocorre na reação do CO₂ com MEA líquida em um processo de absorção (Filburn *et al.*, 2005; Chatti *et al.*, 2009), em que há formação de carbonatos conforme mostrado na equação IV.2:



Após aproximadamente 3 mmol CO₂/g adsorvente, a diferença entre os calores de adsorção do zeólito puro e impregnado é em torno de 80 kJ/mol, que tem a mesma ordem de grandeza das entalpias de reação de CO₂ em MEA em sistemas de absorção reportados na literatura (Kim e Svendsen, 2007). Desta maneira, supõe-se que após o preenchimento dos microporos ocorre um mecanismo de contribuição de adsorção-reação resultando em um aumento da curva de entalpias diferenciais de adsorção. Como sugestão, curvas calorimétricas em outras temperaturas e estudos de simulação molecular devem ser realizados para ajudar na compreensão do comportamento das curvas obtidas.

CAPÍTULO V

Conclusões e Sugestões

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V. 1. Conclusões

A análise dos resultados obtidos neste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- Em relação à calibração elétrica do microcalorímetro, a câmara de adsorção (A) foi calibrada individualmente pelos métodos do input elétrico e estado estacionário enquanto a de referência (B) foi calibrada pelo *input*. O valor de constante de calibração, K , obtido pelo *input* elétrico foi considerado nos cálculos de calores diferenciais de adsorção, uma vez que é mais representativo da resposta calorimétrica devido à adsorção de um gás em um adsorvente. Pelo método do *input*, as constantes de calibração para as câmaras de adsorção (A) e referência (B) foram 6,55 e 6,44 W/V, respectivamente. Desta forma, a constante K e a sensibilidade do microcalorímetro são 6,50 W/V e 153,96 mV/W. Estes resultados são comparáveis aos referenciados na literatura.
- O sistema volumétrico de adsorção foi projetado e construído para obter com precisão o número de moles adsorvidos em cada estágio de equilíbrio. O sistema foi calibrado por meio de expansões isotérmicas com gás hélio usando um volume de valor conhecido.
- Quanto às propriedades texturais dos adsorventes, o carbono ativado B10n exibiu alta área superficial BET e alto volume de microporos: 1019 m²/g e 0,398 cm³/g, respectivamente. Além disso, microporosidade de 97% foi determinada para essa amostra. Estes resultados são típicos de materiais desta classe de adsorventes. Para o zeólito 13X, a área superficial, o volume total de poros e de microporos foram, respectivamente, 581 m²/g, 0,456 cm³/g e 0,311 cm³/g. Por sua vez, a microporosidade foi de apenas 68%. Este resultado se deve a presença de uma fração de macroporos devida à conformação do material sob a forma de *pellets*. Os dados de caracterização para o zeólito 13X funcionalizado com uma solução de amina foram: 491 m²/g de área; 0,457 cm³/g de volume total de poros, e; 0,278

cm³/g de volume de microporos. Observa-se que o procedimento de funcionalização reduziu em 16% e 11% a superfície específica e o volume de microporos, respectivamente, em relação o zeólito 13X não impregnado. Esse resultado é devido à obstrução parcial dos poros menores causada pelo processo de impregnação com a solução de monoetanolamina (MEA).

- Em relação aos ensaios microcalorimétricos de adsorção, as curvas calorimétricas de CO₂ a 273 K para o zeólito 13X concordaram bem com os dados disponíveis na literatura validando, portanto, o sistema montado. Estes materiais são amplamente estudados para o entendimento do fenômeno de adsorção, pois tais sólidos são considerados como adsorventes padrões. Na curva calorimétrica diferencial, foi observado que os calores diferenciais diminuíam para o calor de condensação do CO₂, -17 kJ/mol. Este comportamento da curva calorimétrica está associado ao tipo de isoterma de fisissorção com N₂ a 77 K gerada pelo adsorvente. A reprodutibilidade do sistema calorímetro foi verificada usando o carbono B10n como adsorvente de teste, visto que este adsorvente é um material hidrofóbico e resistente as temperaturas usadas nas repetidas regenerações. Este resultado mostra, pois, a confiabilidade do aparato montado. Finalmente, para o zeólito impregnado com a solução de amina, a curva calorimétrica diferencial revela que o Z13X-MEA-0,2% (v/v) possui uma superfície energética relativamente homogênea no intervalo de preenchimento dos microporos. Contudo, foi observado que há um aumento acentuado dos calores de adsorção após o preenchimento dos microporos (em aproximadamente 2,5 mmol CO₂/g adsorvente). Este perfil da curva é distinto do comportamento para o zeólito 13X puro, em que os calores de adsorção se reduzem ao calor de condensação do dióxido de carbono (-17kJ/mol) após o preenchimento dos microporos. Este resultado pode ser devido à presença da amina, que após o preenchimento inicial dos microporos por adsorção física, as moléculas de CO₂ passam a reagir por adsorção química com as moléculas de MEA, uma vez que a diferença entre os calores de adsorção do zeólito puro e impregnado tem a mesma ordem de grandeza das entalpias de reação entre o CO₂ e MEA em um processo de adsorção reportadas na literatura.

V. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para estudos futuros para um maior desenvolvimento e entendimento das temáticas apresentadas nessa dissertação, pode-se citar:

- Realizar experimentos de microcalorimetria de adsorção gasosa com CO_2 no intervalo de 298 K a 348 K para verificar a ocorrência de adsorção química em adsorventes funcionalizados com soluções de aminas.
- Realizar experimentos de microcalorimetria de adsorção gasosa com gases puros e misturas de gases, tais como CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 para aplicar em balanços de energias em unidades de armazenamento, purificação e separação de gases.
- Realizar estudos de simulação molecular para ajudar na compreensão e interpretação dos dados microcalorimétricos, principalmente em adsorventes funcionalizados com grupos básicos, tais como aminas.

CAPÍTULO VI

Referências Bibliográficas

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, A.S.;** Peneiras Moleculares: Síntese, Caracterização e Propriedades in: 1ª Escola Sul-Americana Sobre Adsorção, Campina Grande/PB, Junho/2008.
- ARAÚJO, J.C.S.;** “Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, (2004).
- ARISTOV, B.G.; BOSACEK, V.; KISELEV, A.V.;** “Dependence of Adsorption of Krypton and Xenon by Crystals of Zeolite LiX and NaX on Pressure and Temperature”, *Trans. Faraday Soc.*, **63**(8), 2057–2067 (1967).
- ARISTOV, B.G.; KISELEV, A.V.;** “Adsorption and Heats of Adsorption of Nitrogen and Argon by Na-X Zeolite Crystals”, *Zolloidnyi Zhurnal*, **29**(5), 749–752 (1967).
- ARRIGO, R.; HÄVECKER, M.; WRABETZ, S.; BLUME, R.; LERCH, M.; MCGREGOR, J.; PAROTT, E. P. J.; ZEITLER, J. A.; GLADDEN, L. F.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R.; SU, D. S.;** “Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination”, *Journal American Chemical Society*, **132**, 9616 – 9630 (2010).
- AUROUX, A.;** “Acidity characterization by microcalorimetry and relationship with reactivity”, *Topics in Catalysis*, **4**, 71 – 89 (1997).
- BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F.;** *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- BASTIN, L.; BÁRCIA, P.S.; HURTADO, E.J.; SILVA, J.A.C; RODRIGUES, A.E; CHEN, B.;** “A Microporous Metal-Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-Bed Adsorption”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1575-1581 (2008).
- BASTOS-NETO, M.;** “Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, (2005).
- BASTOS-NETO, M.; CANABRAVA, D. V.; TORRES, A. E. B.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; JIMENEZ-LOPES, A.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.;** “Effects of textural and surface characteristics of microporous activated

- carbons on the methane adsorption capacity at high pressures”, *Applied Surface Science*, **253**, 5721 – 57255 (2007).
- BASTOS-NETO, M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.;** “Methane Adsorption Storage Using Microporous Carbons Obtained From Coconut Shells”, *Adsorption – Journal of The International Adsorption Society*, **11**, 911-915 (2005).
- BEZERRA D. P.;** “Adsorção de CO₂: Influência da Morfologia e Química Superficial do Adsorvente sobre sua Capacidade de Armazenamento”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, (2010).
- BEZERRA D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE-JR, C. L.; AZÊVEDO, D. C. S.;** “Adsorption of CO₂ on nitrogen-enriched Activated Carbon and Zeolite 13X”, *Adsorption*, **17**, 235 – 246 (2011).
- BRECK. D.W.;** *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Use*, Jonh Wiley and Sons, Inc., New York, (1974).
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.;** “Theory of the Van der Waals adsorption of gases”, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723–1732 (1940).
- CALVET, E.; PRAT, H.;** *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Oxford, (1963).
- CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E.;** “Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures”, *Journal Chemical Engineering*, **49**, 1095 – 1101 (2004).
- CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E.;** “Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas by Vacuum Pressure Swing Adsorption”, *Energy & Fuels*, **20**, 2648-2659 (2006).
- CHATTI, R.; BANSIWAL, A.K.; THOTE, J. A.; KUMAR, V.; JADHAV, P., LOKHANDE, S.K.; BINIWALE, R.B.; LABHSETWAR, N.K.; RAYALU, S.S.;** “Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 84 – 89 (2009).

- CHOI, J.G.; DO, D.D.; DO, H.D.;** “Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4005-4031 (2001).
- CHOI, S; DRESE, J.H.; JONES, C.W.;** “Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources”, *ChemSusChem*, **2**, 796 – 854 (2009).
- CUI, X.J.; BUSTIN, R.M.; DIPPLE, G.;** “Selective transport of CO₂, CH₄ and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data”, *Fuel*, **83**, 293-303 (2004).
- DABROWSKI, A.;** “Adsorption – from theory to practice”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 135 – 224 (2001).
- DUBININ, M.M.;** “The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces”, *Chem. Rev.*, **60**, 235 – 241 (1960).
- DUNNE, J.A.; MARIWALA, R.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R.J.; MYERS, A.L.;** “Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on Silicalite”, *Langmuir*, **12**, 5888 – 5895 (1996a).
- DUNNE, J.A.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R.J.; MYERS;** “Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites”, *Langmuir*, **12**, 5896 – 5904 (1996b).
- DUNNE, J.A.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R.J.; MYERS;** “Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 3. “Mixtures of CH₄ and C₂H₆ in Silicalite and Mixtures of CO₂ and C₂H₆ in NaX”, *Langmuir*, **13**, 4333 – 4341 (1997).
- EVERETT, D. H.;** *Pure Appl. Chem.*, **31**, 579 (1972).
- FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D.;** Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 9 – 20 (2008).
- FILBURB, T.; HELBLE, H.H.; WEISS, R.A.;** *Ind. Chem. Res*, **44**, 1542 (2005).
- GARCÍA-CUELLO, V.S.;** “Diseño Construcción y Puesta a Punto de un Microcalorímetro de Adsorción”, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de San Luis, San Luis-Ar, (2009).

- GARCIA-CUELLO, V.; MORERNO-PIRAJÁN, J.C.; GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; SAPAG, K.; ZGRABLICH, G.;** “A new microcalorimeter of adsorption for the determination of differential enthalpies”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **120**, 39-245, 2009.
- GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VICENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.;** “Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, 117–128 (2009).
- GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E.;** “Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 194 – 202 (2008).
- GRAVELLE, P.C.;** “Application of adsorption Calorimetry to the study of heterogeneous catalysis reactions”, *Thermochimica Acta*, **96**, 365-376 (1985).
- GRAVELLE, P.C.;** “Heat-flow microcalorimetry and its application to heterogeneous Catalysis”, *Adv. Catal.*, **22**, 91–263 (1972).
- GRAVELLE, P.C.;** “Methods for the determination of heats of adsorption”, *Journal of Thermal Analysis*, **14**, 53 – 77 (1978).
- GREGG, S.J.; SING, K. S. W.;** *Adsorption, surface area and porosity*, 2ed, *Academic Press*, London, (1982).
- GRILLET, Y.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.;** In: *Revue Général de Thermique*, 171, 237 (1976).
- GROSZEK, A.J.;** “Flow adsorption microcalorimetry”, *Thermochimica Acta*, **312**, 133–143 (1998).
- HANDY, B.E.; SHARMA, S.B.; SPIEWAK, B.E.; DUMESIC, J.A.;** “A Tian-Calvet heat-flux microcalorimeter for measurement of differential heats of adsorption”, *Meas Sci. Technol.*, **4**, 1350-1356 (1993).
- HIMENO, S.; KOMATSU, T.; FUJITA, S.;** “High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons”, *J. Chem. Eng.*, **50**, 369 – 376 (2005).

- JADHAV, P. D.; CHATTI, R. V.; BINIWALE, R. B.; LABHSETWAR, N. K.; DEVOTTA, S.; RAYALU, S. S.;** “Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO₂ Adsorption at Different Temperatures”, *Energy & Fuels*, **21**, 3555–3559 (2007).
- JAGIELLO, J.; THOMMES, M.;** Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions; *Carbon*, **42**, 1227–1232 (2004).
- LLEWELLYN, P.;** “Characterisation of Microporous Materials by Adsorption Microcalorimetry”, *Membrane Science and Technology Series*, **6**, 213–230 (2000).
- LLEWELLYN, P.L.; GRILLET, Y.; ROUQUEROL, J.; MARTIN, C.; COULOMB, J.P.;**In: *Surf. Sci.*, **468**, 352–354 (1996).
- LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G.;** “Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterize zeolites and related materials”, *Comptes Rendus Chimie*, **8**, 283–302 (2005).
- LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.; POYET, T.; DUFAU, N.; DENOYEL, R.; ROUQUEROL, F.;** “Do the Differential Enthalpies of Adsorption Vary Between 77 K and 302 K? An Experimental Case Study of Argon and Nitrogen on Two Faujasite Type Zeolites”, *Adsorption*, **11**, 73 – 78 (2005).
- LOEWENSTEIN, W.;** “The distribution of aluminum in the tetrahedral of silicates and Aluminosilicates”, *American Mineralogist*, **39**, 92-96 (1954).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CARZOLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.;** “Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons” *Carbon*, **42**, 1233–1242 (2004).
- LUNA, F.J.; CHUCHARDT, U.;** “Modificação de zeólitas para uso em catálise”, *Química Nova*, **24** (6), 885 – 892 (2001).
- KIM, I.; SVENDSEN, H.F.;** “Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO₂) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions”, *Ind. Chem. Res.*, **46**, 5803 – 5809 (2007).
- KISELEV, A. V.;** Doklady Nauk USSR, **233** , 1122, (1977).
- KNÖFEL, C.; DESCARPENTRIES, J.; BENZAOUIA, A.; ZELENÁK, V.; MORNET, S.;** LLEWELLYN, P.L.; HORNEBECQ, V.;

- silica for the adsorption of carbon dioxide”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **99**, 79–85 (2007).
- KUBASCHEWSKI, O.; HULTGREN, R.**; In: Experimental Thermochemistry, vol. II (H.A. Skinner, ed.), *Interscience Publishers*, London, 351 (1962).
- MAURIN, G.; LLEWELLYN, P.L.; POYET, T.; KUCHTA, B.**; “Adsorption of argon and nitrogen in X-faujasites: relationships for understanding the interactions with monovalent and divalent cations”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **79**, 53–59 (2005).
- MEREL, J.; CLAUSSE, M.; MEUNIER, F.**; “Experimental Investigation on CO₂ Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 209-215 (2008).
- MORENO, J.C.; GIRALDO, L.**; “Setups for simultaneous measurement of isotherms and adsorption heats”, *Review of Scientific Instruments*, **76** (054103), (2005).
- MORENO, J. C.; OCAMPO, J.; GIRALDO, L.**; “Simulación de una Celda Calorimétrica mediante Elementos Finitos”, *Información Tecnológica*, **18** (2), 25 -35 (2007).
- NEVES, C.F.C.; SCHVARTZMAN, M.M.A.M.**; “Separação de CO₂ por meio da Tecnologia PSA”, *Química Nova*, **28** (4), 622-628 (2005).
- O’NEIL, M.; LOVRIEN, R.; PHILLIPS, J.**; “New microcalorimeter for the measurement of differential heats of adsorption of gases on high surface area solids”, *Rev. Sci. Instrum.*, **56** (12), (1985).
- PARKYNS, N.D.; QUINN, D.F.**; In: J.W. Patrick, Editor, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, London, pp. 293–325 (1995).
- PARRILLO, D.J.; GORTE, R.J.**; “Characterization of stoichiometric adsorption complexes in H-ZSM-5 using microcalorimetry”, *Catalysis Letters*, **16**, 17-25 (1992).
- PARRILLO, D.J.; GORTE, R.J.**; “Design parameters for the construction and operation of heat-flow calorimeters”, *Thermochimica Acta*, **312**, 125-132 (1998).
- REZAEI, F.; WEBLEY, P.**; “Structured adsorbents in gas separation processes”, *Separation and Purification Technology*, **70**, 243-256 (2010).

- RIOS, R.B.; SILVA, F. W. M.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L.;** “Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H₃PO₄ chemical activation”, *Adsorption*, **15**, 271-277 (2009).
- RIOS, R.B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR., M.R.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L.;** “Experimental Analysis of the Efficiency on Charge/Discharge Cycles in Natural Gas Storage by Adsorption”, *Fuel*, **90**, 1, 113 – 119 (2011).
- ROUQUEROL F.; PARTYKA S.; ROUQUEROL J.;** In: *Thermochimie, Colloques Internationaux du CNRS*, **201**, Editions du CNRS, Paris, 547, (1972).
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; EVERETT, D.;** *Thermochimica Acta*, **41**, 311 (1980).
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. & SING, K.;** *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego, CA, (1999).
- RUTHVEN, D.M.;** *Principles of Adsorption and Adsorption Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- RUTHVEN, D.M.; SHAMSUZZAMAN, F.; KNAEBEL, K.S.;** *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York/Weinheim, 1994.
- SHEN, D.; BÜLOW, M.;** “Isosteric study of sorption thermodynamics of single gases and multi-component mixtures on microporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 237 – 249 (1998).
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.;** “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- SING, K.S.W.; RAMAKRISHNA, V.R.;** *Thermochimie*, in: *Colloques Internationaux du CNRS*, No. 201, CNRS, Paris, 433, (1972).
- SIRCAR, T.C. GOLDEN, T.C.;** “Purification of hydrogen by pressure swing adsorption”, *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 667–687 (2000).
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M.;** *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro (2000).

- SPIEWAK, B.E.; DUMESIC, J.A.;** “Applications of adsorption microcalorimetry for the characterization of metal-based catalysts”, *Thermochimica Acta*, **312**, 95 – 104 (1998).
- MAIA, D.A.S.; SAPAG, K.; TOSO, J.P.; LÓPEZ, R.H.; AZEVEDO, D.C S.; CAVALCANTE JR., C.L.; ZGRABLICH, G.;** “Characterization of activated carbons from peach stones through the mixed geometry model”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **134**, 181–188 (2010).
- MC BAIN, J.W.;** “The Sorption of Gases and Vapors by Solids”, Ch. 5, *Rutledge and Sons*, London, (1932).
- STECKLER, D.K.; GOLDBERG, R.N.; FERRARI, Y.B.; BUCKLEY, T.J.;** “High precision microcalorimetry: Apparatus, procedures, and biochemical applications”, *J. Res. Natl. Br. Stand.*, **91**, 113 (1986).
- VILCHIZ, L.E.; PACHECO-VEGA, A.; HANDY, B.E.;** “Heat-flow patterns in Tian–Calvet microcalorimeters: Conductive, convective, and radiative transport in gas dosing experiments”, *Thermochimica Acta*, **439**, 110–118 (2005).
- TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMAC, A.; MIRODATOS, C.;** “Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay”, *Chemical Engineering Journal*, **155**, 553–566 (2009).
- VILCHIZ, L.E.; PACHECO-VEGA, A.; HANDY, B.E.;** “Heat-flow patterns in Tian–Calvet microcalorimeters: Conductive, convective, and radiative transport in gas dosing experiments”, *Thermochimica Acta*, **439**, 110–118 (2005).
- WADSÖ, I.;** “Needs for standards in isothermal microcalorimetry”, *Thermochimica Acta*, **347**, 73–77 (2000).
- WANG, Y.; LE VAN, M.D.;** “Adsorption Equilibrium of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X”, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3189–3195 (2010).
- YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I.;** “Progress in carbon dioxide separation and capture: A review”, *Journal of Environmental Sciences*, **20**, 14 – 27 (2008).

YANG, R.T.; *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, UK, (1997).

YANG, R.T.; LONG. R.; PADIN, J.; TAKAHASHI, A.; TAKAHASHI, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2726 (1999).

ZIMMERMANN, W.; KELLER, J.U.; “A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption”, *Thermochimica Acta*, **403**, 31 – 41 (2003).