

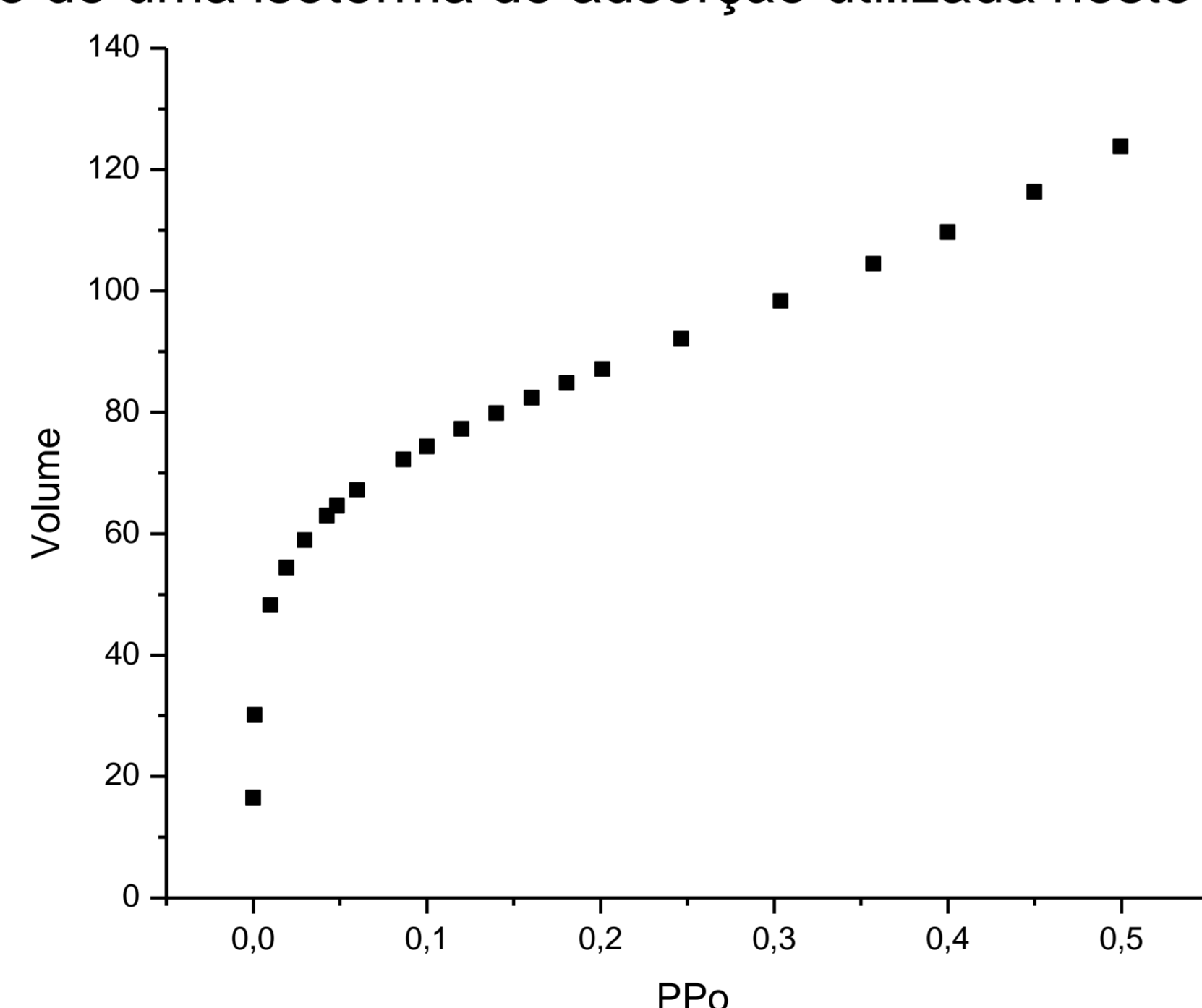
INTRODUÇÃO

As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas associadas à catálise, cromatografia, deposições em superfícies, etc. Uma das medidas fundamentais em relação a essas superfícies corresponde a sua área superficial específica. Em partículas sólidas essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece como resultado a área superficial específica.

Embora o procedimento BET seja tradicionalmente utilizado e encontra-se disponível como opção implementada em equipamentos científicos comerciais, existem técnicas alternativas para a determinação de áreas superficiais específicas. Dois exemplos encontrados na literatura são os métodos denominados de α -plot e I-plot. Estes dois processos utilizam exatamente os mesmos dados empregados pelo método BET, mas correspondem a tratamentos matemáticos alternativos das isotermas de adsorção. O método α -plot está baseado na comparação dos dados de adsorção com os de uma isoterma de referência, enquanto que o método I-plot utiliza um tratamento não-linear da equação original desenvolvida para o método BET, a equação BET-Scatchard (BS). Neste último método, o valor da área específica é obtido como um ponto particular, denominado de I-point, em um gráfico conhecido como BS-plot. As áreas específicas obtidas a partir destes três processos podem ser identificadas como $sA(BET)$, $sA(\alpha_{ref})$ e $sA(I\text{-point})$.

Desta maneira, realizou-se uma avaliação sistemática dos três processos, onde foi estudado um conjunto de 23 isotermas de adsorção de N₂ em uma sílica denominada por Khromasil de diferentes procedências, e obteve-se a área superficial específica e sua dependência com parâmetros diversos através de métodos convencionais.

Exemplo de uma isoterma de adsorção utilizada neste estudo:



Isoterma A1 obtida da sílica Kromasil (100-5)

DISCUSSÃO E RESULTADOS

DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA:

• BET

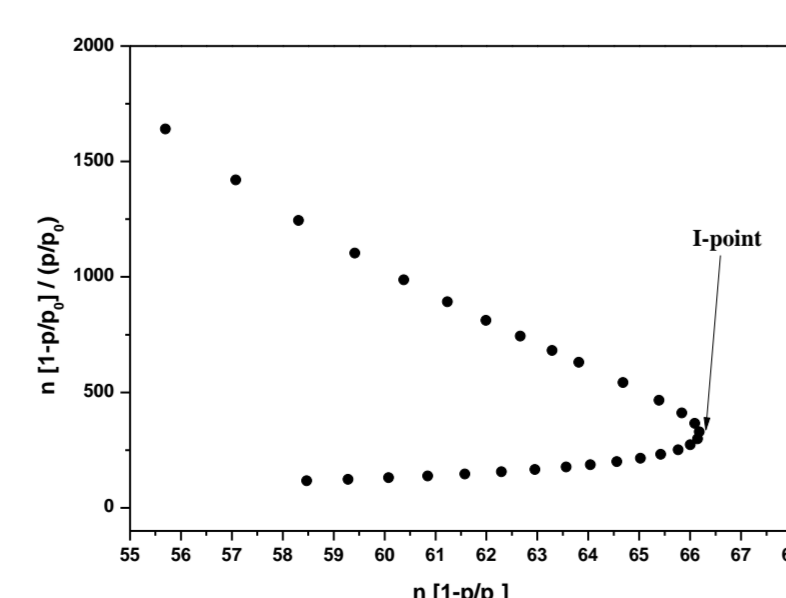
$$sA(BET) = 4,353 \times sV_{mono}$$

Constante 4,353 m²/cm³ da equação de Neimark; sV_{mon} é a área que corresponde à cobertura do adsorvente pela monocamada (nitrogênio).

• I-point

$$sA(I\text{-point}) = 4.353 \times (I\text{-point})$$

O valor do I-point é obtido a partir de um gráfico $n[1-p/po] / [p/po]$ vs $n[1-p/po]$ como mostrado abaixo:



• Alpha -plot

$$sA_{ext}(\alpha) = KA \times (\text{coef.angular } \alpha\text{-plot}) \quad KA = sA_{ext} / (\text{coef.angular } \alpha\text{-plot})$$

A área específica externa sA_{ext} é calculada usando uma sílica de referência (TK800)

→ Os valores para a área superficial pelo método BET e alfa-plot foram obtidos a partir de retas de mínimos quadrados dentro de limites diferentes de P/Po e mostraram-se extremamente dependentes com essa escolha.

Os desvios observados para as áreas superficiais oscilaram em um intervalo:

→ Para o tratamento BET no intervalo de pressão de:

• 0,05 a 0,2 atm - 339,26 e 295,68 m²/g

• 0,05 a 0,3 atm - 380,72 e 278,67 m²/g

• 0,05 a 0,4 atm - 315,47 e 271,75 m²/g

Através destes dados pode-se observar uma diminuição da área superficial específica com o aumento do intervalo de pressão. Assim, a média da porcentagem de diminuição da área superficial específica foi aproximadamente 2,5%, para o intervalo de pressão de 0,05-0,20 a 0,05-0,30 e para o intervalo 0,05-0,30 a 0,05-0,40 a média da diminuição ficou próxima dos 6,8 %, totalizando assim uma diminuição da área superficial específica de 9,1% nos intervalos de pressão.

→ Para o tratamento Alpha-plot no intervalo de pressão de:

• 0,05 a 0,2 atm - 350,25 e 292,08 m²/g

• 0,05 a 0,3 atm - 359,88 e 304,46 m²/g

• 0,05 a 0,4 atm - 371,48 e 309,53 m²/g

Analisando estes dados percebe-se que ao contrário do procedimento BET, a área superficial específica aumenta com o intervalo de pressão; 05-0,2 a 0,05-0,3 foi aproximadamente 3,5% e 3% para o intervalo de pressão 05-0,2 a 0,05-0,3 totalizando um aumento de 6,5 %.

→ A determinação das áreas específicas obtidas pelo método I-point utiliza um único ponto através da equação BET-Scatchard e a média das áreas superficiais foi 315,57 +/- 28 m²/g.

→ A diferença entre os valores obtidos pelos três métodos pode estar associada ao tipo de sílica usada para a obtenção da área superficial específica, e também pela perda da linearidade da isoterma de adsorção (BET e α -plot) no intervalo de pressão utilizado para calcular o valor da área superficial específica.

→ Outro fator que pode contribuir para a diferença na área superficial obtida a partir do conjunto de isotermas estudado é o fato que a adsorção de moléculas de nitrogênio não se dá uniformemente em uma monocamada, mas na forma de camadas irregulares, onde muitas vezes a monocamada não é totalmente preenchida até que outra camada comece a se formar. O que conseqüentemente altera o valor da área superficial específica.

CONCLUSÃO

• Pode-se verificar uma discrepância nos valores calculados para a área superficial específica dependendo do tratamento matemático utilizado. Não há concordância rigorosa dentro de um intervalo de áreas superficiais para os três métodos utilizados: BET, I-point e α -plot.

• As alterações dos limites de pressão relativa utilizadas para a realização dos cálculos das áreas superficiais específicas no caso dos tratamentos BET e α -plot são significativos e sugerem que a análise dos dados deva ser feita com muito cuidado em trabalhos dependentes deste tipo de informação.

• O recomendável seria cruzar resultados obtidos por diferentes métodos de cálculo em diferentes condições para que se possam identificar as incertezas na obtenção desta propriedade.

• O tratamento com menor possibilidade de equívocos ou escolhas arbitrárias é o método I-point. Porém, não é possível assegurar que através unicamente deste tratamento que a confiabilidade nas informações sobre a área específica externa e de microporos seja próxima a exata. Neste tipo de tratamento obtém-se apenas áreas superficiais totais, sem discriminar particularidades da superfície.

→ (Apoio: Fapesp, CNPq)