

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ENIL ALMEIDA BRESCIA**

**ESTUDO DAS RELAÇÕES TERMODINÂMICAS EM MATERIAIS  
NANOESTRUTURADOS APLICADOS A ADSORÇÃO E SISTEMAS COM  
INTERFACES CURVAS**

**BELO HORIZONTE - MG  
2022**

**ENIL ALMEIDA BRESCIA**

**ESTUDO DAS RELAÇÕES TERMODINÂMICAS EM MATERIAIS  
NANOESTRUTURADOS APLICADOS A ADSORÇÃO E SISTEMAS COM  
INTERFACES CURVAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologias.

Orientador (a): Wander Luiz Vasconcelos.

BELO HORIZONTE – MG  
2022

B842e

Brescia, Enil Almeida.

Estudo das relações termodinâmicas em materiais nanoestruturados aplicados a adsorção e sistemas com interfaces curvas [recurso eletrônico] / Enil Almeida Brescia. – 2022.

1 recurso online (85 f.: il., color.): pdf

Orientador: Wander Luiz Vasconcelos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: 77-85.

Bibliografia: f. 72-76.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Materiais porosos - Teses. I. Vasconcelos, Wander Luiz. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

**"ESTUDOS DAS RELAÇÕES TERMODINÂMICAS EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS APLICADOS A ADSORÇÃO E SISTEMAS COM INTERFACES CURVAS"**

Enil Almeida Brescia

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA.

#### 64ª TESE APROVADA EM 24 DE FEVEREIRO DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por Viviane Santos Birchal, Diretor(a), em 24/02/2022, às 13:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Mariana Arruda Pereira, Usuário Externo, em 24/02/2022, às 14:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Rosa Maria Rabelo Junqueira, Membro, em 24/02/2022, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro, Usuário Externo, em 24/02/2022, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Wander Luiz Vasconcelos, Professor do Magistério Superior, em 25/02/2022, às 08:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_documento\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_documento_acesso_externo=0), informando o código verificador 1259569 e o código CRC 32BA5176.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado a oportunidade de trilhar este caminho.

Agradeço aos meus pais, fonte de inspiração, perseverança e amor.

Agradeço aos meus filhos Carla e Pedro, que me apoiaram incondicionalmente.

Agradeço à minha irmã Helena, por estar sempre ao meu lado, nos dias felizes e nos dias difíceis.

Agradeço ao Marcelo e Ricardo pela amizade e apoio incondicional.

Agradeço aos meus colegas da Engenharia Química e do Laboratório de Materiais Cerâmicos, que com certeza contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao corpo docente do Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química/UFMG representados aqui pela Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins e Prof. Dr. Daniel Bastos de Rezende pelo incentivo no desenvolvimento do trabalho durante os seminários de acompanhamento.

Agradeço a Fernanda da secretaria da Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química/UFMG pela competência e gentileza no atendimento.

Agradeço em especial ao meu orientador, professor Wander Luiz Vasconcelos, pela amizade, disponibilidade e competência na condução deste trabalho durante os períodos fáceis e difíceis.

Dedico este trabalho às minhas netas Alice e  
Rafaela pelo encantamento nas nossas vidas.

À memória do meu filho Marcos.

“Cem vezes todos os dias lembro a mim mesmo que minha vida interior e exterior depende dos trabalhos de outros homens, vivos ou mortos, e que devo esforçar-me a fim de devolver na mesma medida que recebi”

*Einstein*

## RESUMO

A síntese de novos materiais porosos hierarquicamente estruturados, em escala nanométrica, tem levantado questões sobre os métodos atuais de caracterização, por adsorção física. Devido à complexidade de um sistema de poros reais interconectados, a isoterma de adsorção pode ser uma combinação complexa de vários segmentos de poros e de difícil interpretação. Em sistemas heterogêneos, as propriedades podem ser modificadas e controladas por processamento do material, devido a mudança da microestrutura interna. Os efeitos capilares podem agir como força motriz, ou podem atuar como uma barreira no processamento do material. Neste trabalho foi realizada uma análise crítica da revisão da caracterização de materiais hierárquicos interconectados, por adsorção a gás, utilizando o modelo atual de poros independentes. Um material micro-mesoporoso de sílica (SBA-15) foi sintetizado por rota de Zhao (1998), analisado por FTIR e caracterizado por adsorção de gás ( $N_2$ , 77 K). Os espectros de FTIR das amostras de sílica mesoporosa apresentaram banda de estiramento C-H ( $2800$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) e banda de deformação C-H ( $1250$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) referente ao agente direcionador de estrutura P123, que foi removido após calcinação. O cálculo da área superficial para a sílica SBA-15 mostrou coeficientes de correlação  $r > 0,9990$  e  $C > 0$ , validando o cálculo da área superficial de microporos presentes nas amostras. A distribuição do tamanho de poros calculada pelos métodos macroscópicos baseados na equação de Kelvin (BJH, HK, SF) subestimam o tamanho de mesoporos e microporos comparados com o método microscópico baseado em DFT (Density Functional Theory). Foi investigada a influência da quantidade de água de lavagem de lavagem dos sólidos precipitados na distribuição de tamanho de poros. A utilização de 100 ml (3 amostras) apresentou resultados reprodutíveis com distribuição uniforme de mesoporos, em um intervalo de tamanho de poros entre 4,0 e 6,0 nm. Os efeitos das interfaces curvas em sistemas heterogêneos de duas fases foram realizados pela derivação das condições de equilíbrio termodinâmico e aplicação das equações para os sistemas selecionados: unários (L-V) e (L-S) e sistema binário (S-S). A aplicação das condições de equilíbrio termodinâmico para sistemas heterogêneos de duas fases, com interfaces curvas, apresentou mudança nas propriedades, para partículas com dimensões menores que  $1\ \mu$ . O excesso de energia de Gibbs (associada as interfaces curvas), calculada a partir das condições de equilíbrio termodinâmico, possibilitou prever o efeito das interfaces curvas nas propriedades dos sistemas heterogêneos unários e binários com partículas nanométricas.

**Palavras-chave:** Adsorção; materiais porosos; interconectividade; sistema heterogêneo; interfaces curvas.

## ABSTRACT

The synthesis of new hierarchically structured porous materials, in nanometric scale, has raised questions about the current characterization methods, by physical adsorption. Due to the complexity of a real interconnected pore system, the adsorption isotherm can be a complex combination of several pore segments and difficult to interpret. In heterogeneous systems, the properties can be modified and controlled by material processing, due to the change of the internal microstructure. Capillary effects can act as a driving force, or they can act as a barrier in material processing. In this work a critical analysis of the review of the characterization of hierarchical interconnected materials, by gas adsorption, was carried out, using the current model of independent pores. A silica micro-mesoporous material (SBA-15) was synthesized by the Zhao route (1998), analyzed by FTIR and characterized by gas adsorption (N<sub>2</sub> .77 K). The FTIR spectra of the mesoporous silica samples showed a C-H stretching band (2800 to 3100 cm<sup>-1</sup>) and a C-H deformation band (1250 to 1500 cm<sup>-1</sup>) referring to the structure-directing agent P123, which was removed after calcination. The surface area calculation for SBA-15 silica showed correlation coefficients  $r > 0.9990$  and  $C > 0$ , validating the calculation of the surface area of micropores present in the samples. Pore size distribution calculated by macroscopic methods based on the Kelvin equation (BJH, HK, SF) underestimate the size of mesopores and micropores compared with the microscopic method based on DFT (Density Functional Theory). The influence of the amount of wash water washing the precipitated solids on the pore size distribution was investigated. The use of 100 ml (3 samples) showed reproducible results with uniform distribution of mesopores, in a pore size range between 4.0 and 6.0 nm. The effects of curved interfaces in heterogeneous two-phase systems were performed by deriving thermodynamic equilibrium conditions and applying the equations for the selected systems: unary (L-V) and (L-S) and binary system (S-S). The application of thermodynamic equilibrium conditions for heterogeneous two-phase systems, with curved interfaces, showed a change in properties for particles with dimensions smaller than 1  $\mu$ . The excess Gibbs energy (associated with curved interfaces), calculated from thermodynamic equilibrium conditions, made it possible to predict the effect of curved interfaces on the properties of heterogeneous unary and binary systems with nanometric particles.

**Keywords:** Adsorption; porous materials; interconnectivity; heterogeneous system; curved interfaces.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Ilustração mecanismo de adsorção para bloqueio de poros e cavitação. a) bloqueio de poros durante a dessorção; b) cavitação durante dessorção; c) diagrama de fase pressão x densidade .....	31
<b>Figura 2</b> - Equação da adsorção integral – Teoria do Funcional da densidade não local (NLDFT).....	34
<b>Figura 3</b> - Análise avançada da rede de poros .....	39
<b>Figura 4</b> - Ilustração dos tipos de histerese e o comportamento dos experimentos de varredura em função da estrutura de poros .....	40
<b>Figura 5</b> - Representação esquemática da sílica SBA-15 antes e depois da calcinação.....	41
<b>Figura 6</b> - Síntese de SBA-15 .....	42
<b>Figura 7</b> - Espectros de FTIR de amostras de sílica porosa SBA-15 antes e após calcinação	51
<b>Figura 8</b> - Isotermas de adsorção - amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2).....	52
<b>Figura 9</b> - Relação de $(1/ \{W [(P_o/P) - 1]\})$ em função de $P/P_o$ – amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2).....	53
<b>Figura 10</b> - Distribuição do tamanho de poros NLDFT - amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2) .....	54
<b>Figura 11</b> - Isoterma de adsorção - amostras de sílica mesoporosa com adição de 100 ml de água (AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3) .....	55
<b>Figura 12</b> - Relação de $(1/ \{W [(P_o/P) - 1]\})$ em função de $P/P_o$ – amostras de sílica mesoporosa AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3 com adição de 100 ml de água.....	56
<b>Figura 13</b> - Distribuição tamanho de poros (NLDFT) – amostras de sílica mesoporosa com adição de 100 ml de água AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3.....	57
<b>Figura 14</b> - Distribuição tamanho de poros (NLDFT e BJH) – amostras de sílica mesoporosa com adição 100 ml de água AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3.....	58
<b>Figura 15</b> - Distribuição tamanho de poros para poros < 30A (HK, SF, NLDFT) – amostras de sílica mesoporosa com adição de 100 ml de água AS4-F3 .....	59
<b>Figura 16</b> - Efeito das interfaces curvas na pressão de vapor, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (cobre) a $T=cte$ , $\mathcal{H}=1/r$ .....	61
<b>Figura 17</b> - Representação em diagrama de fase (Gibbs x P) do efeito da interface curva ( $\mathcal{H}$ ) na pressão de vapor a $T=cte$ .....	62

<b>Figura 18</b> - Representação em diagrama de fase (Gibbs x T) do efeito da interface curva ( $\mathcal{H}$ ) na pressão de vapor a $P=cte$ .....	63
<b>Figura 19</b> - Efeito das interfaces curvas no ponto de fusão, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (metais), $\mathcal{H}=1/r$ .....	65
<b>Figura 20</b> - Representação em diagrama de fase (Gibbs x T) do efeito da interface curva ( $\mathcal{H}$ ) na temperatura de fusão a $P=cte$ .....	66
<b>Figura 21</b> - Representação em diagrama de fase T x X2 ( $T=cte$ , $P=cte$ ) do efeito da interface curva na composição de um sistema binário, duas fases ( $\alpha$ - $\beta$ ).....	67
<b>Figura 22</b> - Representação em diagrama de fase (Gibbs x X2), do efeito da interface curva ( $\mathcal{H}$ ) na composição de um sistema binário, fases ( $\alpha$ - $\beta$ ), $T=cte$ e $P=cte$ .....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Resumo dos resultados experimentais de isotermas de adsorção com poros interconectados esféricos e cilíndricos .....	37
<b>Tabela 2</b> - Intervalos de pressão típicos para os métodos de cálculo de distribuição de tamanho de poros.....	48
<b>Tabela 3</b> - Amostras de sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada .....	50
<b>Tabela 4</b> - Atribuição das bandas no espectro FTIR das amostras de sílica SBA-15 antes da calcinação .....	51
<b>Tabela 5</b> - Área superficial específica – amostras sílica mesoporosa AS1-F1 e AS2-F2.....	53
<b>Tabela 6</b> - Área superficial específica – amostras de sílica mesoporosa AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3 .....	56
<b>Tabela 7</b> - Propriedades do cobre líquido a $T=1400\text{ K}$ .....	60
<b>Tabela 8</b> - Efeito das interfaces curvas na pressão de vapor, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (cobre) a $T=\text{cte}$ , $H = 1/r$ .....	61
<b>Tabela 9</b> - Efeito das interfaces curvas na temperatura de fusão, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (metais), $H = 1/r$ .....	64

## LISTA DE SIGLAS

Å - Angstrom

Ar – Argônio

BET – Brunauer-Emmett- Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

C – constante empírica BET

DFT – Density Functional Theory

DR – Dubinin-Radushkevich

EOnPOmEOn -copolímeros de triblocos não-iônicos

EOn - blocos de óxido de polietileno

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

H1 – isoterma de adsorção tipo 1

H2 – isoterma de adsorção tipo 2

HCL – ácido clorídrico

HK – Horvath-Kawazoe

IUPAC –International Union of Pure and Applied Chemistry

MCM-41 – sílica

MOF'S – estrutura metalo-orgânica

NLDFT – Non-Local Density Functional Theory

N<sub>2</sub> – Nitrogênio

nm - nanômetro

PEO – (poli- (óxido de etileno))

PPO - (poli- (óxido de propileno))

POm - óxido de polipropileno

PSD – Pore size distribution

P123 - Copolímero tribloco poli (óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)[EO<sub>20</sub>PO<sub>65</sub>EO<sub>20</sub>] – Pluronic P123

RMN – Ressonância nuclear magnética

SBA-15 – Sílica mesoporosa Santa Bárbara

SF – Saito Foley

TEOS - Tetraetilortosilicato

XRD – X-Ray diffraction

## LISTA DE SIMBOLOS

As	Área molecular do adsorvato	[nm <sup>2</sup> /molécula]
D <sub>c</sub>	Diâmetro crítico da histerese	[nm]
D <sub>v</sub>	Distribuição do tamanho de poros	[cm <sup>3</sup> /Å/g]
F <sub>f</sub> [ρ(r)]	Energia livre intrínseca funcional de Helmholtz	[J]
G	Energia de Gibbs	[J]
G <sup>o</sup> <sub>fi,j</sub>	Energia de Gibbs padrão de formação do componente i na fase j	[J.mol <sup>-1</sup> ]
ΔG <sup>exc</sup>	Excesso de energia de Gibbs	[J.mol <sup>-1</sup> ]
H	Entalpia	[J]
L	Fase Líquida	[-]
N	Número Avogadro	[6,02 x 10 <sup>23</sup> moléculas/mol]
P	Pressão	[atm]
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa	[-]
R	Constante universal dos gases	[J/mol. K]
S	Entropia	[J/K]
T	Temperatura	[K, °C]
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica da histerese	[K]
V	Volume	[cm <sup>3</sup> ]
V <sup>L</sup>	Volume da fase líquida	[cm <sup>3</sup> ]
V <sub>a</sub>	Volume de gás adsorvido na pressão P	[cm <sup>3</sup> ]
V <sub>m</sub>	Volume de gás para formação da monocamada	[cm <sup>3</sup> /g]
W	Quantidade adsorvida	[g/g]
W <sub>c</sub>	Tamanho crítico do poro	[nm]
f	Número de fases	[-]
α	Fase sólida	[-]
β	Fase sólida	[-]
n <sub>i,j</sub>	Número de mols do componente i na fase j	[mol]
μ <sub>i,j</sub>	Potencial químico do componente i na fase j	[energia/mol]
μ <sup>α</sup>	Potencial químico da fase α	[energia/mol]
μ <sup>β</sup>	Potencial químico da fase β	[energia/mol]

$\mu_f$	Potencial químico do fluido	[energia/mol]
$\Omega_f$	Grande potencial ( $\mu$ , $V$ e $T$ constantes)	[energia/mol]
$P^\alpha$	Pressão na fase $\alpha$	[atm]
$P^\beta$	Pressão na fase $\beta$	[atm]
$T^\alpha$	Temperatura na fase $\alpha$	[K]
$T^\beta$	Temperatura na fase $\beta$	[K]
$\theta$	Ângulo de contato (molhamento)	[-]
$r_p$	Raio do poro	[nm]
$t_c$	Espessura do filme na monocamada	[nm]
$\gamma$	Tensão superficial	[ergs/cm <sup>2</sup> ]
$t_c$	Espessura do filme na monocamada	[nm]
$\sigma$	Area molecular do adsorvato	[nm <sup>2</sup> molécula]
$\mathcal{H}$	Fator geométrico – curvatura média local	[1/nm <sup>-1</sup> ]
$\mathcal{H}=0$	Fator geométrico – curvatura média local Interface plana	[1/nm-1]
$\mathcal{H}=\mathcal{H}$	Fator geométrico – curvatura média local Interface curva	[1/nm-1]
$r_1, r_2$	Raios principais da curvatura em P	[nm]
$k_1, k_2$	$1/r_1, 1/r_2$	[nm-1]
$\lambda_m$	Escala de comprimento de capilaridade fusão	[nm]
$\lambda_v$	Escala de comprimento de capilaridade líquido- vapor	[nm]
$X_2$	Composição do componente 2	
$X_2^\alpha$	Composição do componente 2 na fase $\alpha$	
$X_2^\beta$	Composição do componente 2 na fase $\beta$	
$S'$	Entropia do sistema	[J/K]
$S'^\alpha$	Entropia da fase $\alpha$	[J/K]
$S'^\beta$	Entropia da fase $\beta$	[J/K]
$S^S$	Excesso de entropia específica	[J/K.mol]
$dA$	Área da superfície curva	[nm <sup>2</sup> ]
$v$	Banda de estiramento	[cm-1]
$\delta$	Banda de deformação	[cm-1]

$N(P/P_0)$	Dados de isoterma experimental	[-]
$N(P/P_0, W)$	Isoterma de um poro de tamanho $W$	[-]
$f(W)$	Função distribuição de tamanho do poro	[-]

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
3.1 INTERCONECTIVIDADE DE MATERIAIS POROSOS HIERÁRQUICOS – CARACTERIZAÇÃO POR ADSORÇÃO FÍSICA .....	21
3.1.1 Materiais Porosos Hierárquicos .....	23
3.1.2 Adsorção Física .....	25
3.1.3 Teoria de Langmuir e Brunauer-Emmett-Teller .....	26
3.1.4 Mecanismos de Adsorção - Macroscópica.....	27
3.1.5 Mecanismos de Adsorção - Microscópica.....	28
3.1.6 Histerese de Adsorção .....	30
3.1.7 Determinação do Volume de Poros, Área Superficial, Tamanho e Distribuição de Poros .....	32
3.1.8 Estudos experimentais e teóricos dos aspectos característicos em materiais hierárquicos.....	34
3.1.9 Estudos Experimentais de Isotermas de Adsorção em sólidos com poros interconectados .....	37
3.1.10 Análise da estrutura de poros interconectados por adsorção avançada .....	38
3.2 SILICA SBA-15.....	40
3.3 SISTEMAS HETEROGÊNEOS COM INTERFACES CURVAS.....	42
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>46</b>
4.1 EXPERIMENTAL: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA- 15. ....	46
4.1.1 Reagentes.....	46
4.1.2 Síntese de SBA-15 .....	46
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada por Fourier (FTIR).....	47
4.1.4 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio .....	47
4.2 CÁLCULO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS DE DUAS FASES .....	48

<b>4.2.1 Efeitos das interfaces curvas no equilíbrio termodinâmico de sistemas heterogêneos (unário e binário) de duas fases.....</b>	<b>49</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
5.1 EXPERIMENTAL – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 .....	50
<b>5.1.1 FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada por Fourier .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1.2 Isotermas de adsorção ( N<sub>2</sub>, 77 K), área superficial específica e distribuição de tamanho de poros.....</b>	<b>52</b>
5.1.2.1 Avaliação dos métodos de cálculo de distribuição de poros – BJH, HK, SF, NLDFT	54
5.2 EFEITOS DAS INTERFACES CURVAS NO EQUILIBRIO TERMODINÂMICO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS (UNÁRIO E BINÁRIO) DE DUAS FASES .....	59
<b>5.2.1 Sistema unário: vapor-líquido em equilíbrio com fase líquida, presente como dispersão utilizando cobre líquido .....</b>	<b>59</b>
5.2.1.1 Efeito da interface curva na pressão de vapor a uma dada temperatura, T=cte .....	60
5.2.1.1 Efeito da interface curva na temperatura de vapor a uma dada pressão, P = cte.....	62
<b>5.2.2 Sistema unário: líquido-sólido em equilíbrio com fase sólida, presente como dispersão .....</b>	<b>63</b>
<b>5.2.3 Sistema binário: sólido-sólido com uma fase consistindo em partículas finamente divididas. Análise da solubilidade de partículas finas aplicadas a soluções diluídas. ....</b>	<b>66</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>85</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados têm sido intensamente pesquisados devido as suas propriedades, para diversas aplicações (adsorção, catálise, separação, bioquímica).

A adsorção, utilizando sólidos porosos, como adsorventes, emergem como potenciais substitutos das aminas, por possuírem baixa energia de regeneração (CREAMER; GAO, 2016). Possuem área superficial elevada, acessibilidade para sítios ativos e controlada difusão de massa (COASNE, 2016).

A síntese de novos materiais porosos hierarquicamente estruturados, em escala nanométrica, tem levantado questões sobre a extensão dos métodos atuais de caracterização, por adsorção, para sólidos complexos com vários tamanhos de poros; (COASNE, 2016; LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013). Esses sólidos têm sido investigados por experimentos e modelagem/simulação (MONSON, 2012). No entanto, devido à complexidade de um sistema de poros reais, apresentando vários tipos de conectividade, a isoterma de adsorção pode ser uma combinação complexa de vários segmentos de poros e de difícil interpretação (NGUYEN; DO; NICHOLSON, 2013).

Em sistemas heterogêneos o cálculo das condições de equilíbrio é realizado pela soma de subsistemas simples, cada um com propriedades intensivas constantes (temperatura, pressão e potencial químico). Em sistemas com interfaces curvas esses subsistemas têm uma diferença de pressão na interface (NISHIZAWA, 2008), que altera as condições de equilíbrio termodinâmico (equilíbrio mecânico) em escala nanométrica. Esses efeitos capilares podem agir como força motriz, ou podem atuar como uma barreira no processamento do material (DEHOFF, 1999; ELLIOTT, 2021).

A capilaridade tem impacto em muitos processos físicos. A determinação experimental das propriedades em meios porosos com tamanhos nanométricos é difícil e onerosa. A modelagem termodinâmica acoplada com a equação de Young-Laplace pode ser um método simples e poderoso para prever limites de fases e propriedades do fluido (STIMPSON et al, 2022).

O estudo desses novos materiais para controlar os processos requer o conhecimento dos conceitos geométricos que descrevem o estado microestrutural, da termodinâmica e sua representação em diagrama de fases, que fornece o contexto no qual os processos ocorrem, a cinemática e a cinética (DEHOFF, 2006).

A termodinâmica fenomenológica forma a base para organizar o comportamento da matéria e a sua aplicação em ciência dos materiais é baseada no cálculo dos estados de

equilíbrio. O princípio extremo “*a entropia de um sistema isolado atinge um máximo no equilíbrio*” é a base para a estratégia geral de encontrar as condições de equilíbrio na maioria dos sistemas complexos (DEHOFF, 2006).

O conhecimento atual sobre a termodinâmica para interfaces foi fundamentado por Gibbs há mais de um século para sistemas macroscópicos e pode ser estendida para tamanhos nanométricos se novos conceitos de tensões superficiais integrais e diferenciais forem introduzidos(ELLIOTT, 2021; MIGUEL et al., 2021).

Os estudos desenvolvidos na década de 50 por Smith (1948), DeHoff (1993) e Rhynes(1968) em microestrutura continuam atuais e são referência para novas pesquisas em materiais nanoestruturados.

O artigo “*Introduction to Grains, Phases, and Interfaces – an Interpretation of Microstructure*” (SMITH, 1948) foi citado 831 vezes, 100 citações no período de 2006 a 2009 (ROHER, 2010). Atualmente registra 1891 citações (ISI web of Science), que demonstra a atualidade do tema. O fundamento dos trabalhos desenvolvidos por Smith (1948) é que a geometria de uma microestrutura tem um “*imprint*” das energias interfaciais dos constituintes sólidos e líquidos (ROHRER, 2011). Como resultado, as propriedades interfaciais podem ser usadas para prever as microestruturas que serão formadas durante o processamento do material, e reciprocamente, as propriedades interfaciais podem ser determinadas pela interpretação das microestruturas (DEHOFF, 2006).

Este trabalho teve como objetivos principais: i) realizar uma análise crítica da revisão de materiais hierárquicos interconectados, por adsorção a gás, utilizando o modelo atual de poros independentes e ii) prever o efeito das interfaces curvas nas propriedades de sistemas heterogêneos unários e binários, por derivação e aplicação das condições de equilíbrio termodinâmico.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Descrever o comportamento de materiais porosos hierárquicos, na caracterização por adsorção e os efeitos nas propriedades de sistemas heterogêneos, com interfaces curvas, em escala nanométrica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar criticamente o modelo de poros independentes utilizado na caracterização por adsorção de gás e sua aplicação para materiais porosos hierárquicos com poros interconectados.
- Sintetizar um material mesoporoso de sílica, SBA-15.
- Caracterizar SBA-15 por FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).
- Caracterizar SBA-15 por adsorção de  $N_2$ .
- Analisar a influência da adição de água, na etapa de filtração à vácuo, para obter a sílica SBA-15, com distribuição uniforme de mesoporos.
- Comparar os métodos macroscópicos (BJH, HK, SF) e microscópico (NLDFT) para o cálculo da distribuição do tamanho de poros para a sílica mesoporosa SBA-15.
- Calcular o efeito da interface curva no equilíbrio termodinâmico dos sistemas heterogêneos unário (líquido-vapor e sólido-líquido) e binário (sólido-sólido) para tamanho de partículas nanométricas.
- Representar em diagrama de equilíbrio (Gibbs x T, Gibbs x P) o efeito nas propriedades de sistemas heterogêneos unários e binários, com interfaces curvas, em função do tamanho das partículas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 INTERCONECTIVIDADE DE MATERIAIS POROSOS HIERÁRQUICOS – CARACTERIZAÇÃO POR ADSORÇÃO FÍSICA

Adaptado do texto de: BRESCIA, E.A e VASCONCELOS, W.L. “Revisão Teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 08, n. 01, 2022.

Na última década, um esforço significativo foi dedicado às aplicações e sínteses de materiais porosos hierarquicamente estruturados, combinando diferentes escalas de porosidade, devido às suas excelentes propriedades, como área superficial elevada, excelente acessibilidade para sítios ativos e maior transporte e controlada difusão de massa. A hierarquia porosa, estrutural, morfológica e de componentes nestes materiais é fundamental para seu alto desempenho em todos os tipos de aplicações (COASNE, 2016; COASNE et al., 2013; SUN et al., 2016a).

A caracterização destes materiais porosos, como tamanho dos poros, área superficial, porosidade e distribuição de tamanho de poros é necessária para seleção e otimização do desempenho em muitas aplicações industriais (catálise, adsorção, separação, energia e bioquímica) (SUN et al., 2016a; THOMMES; CYCHOSZ, 2014).

Nos últimos 20 anos, desenvolvimentos importantes foram alcançados tanto no conhecimento da adsorção e do comportamento de fase de fluidos em materiais nanoporosos ordenados e na criação e avanço das abordagens com base na mecânica estatística (CYCHOSZ; THOMMES, 2018). As abordagens microscópicas, como a teoria do funcional da densidade não-local (*Non-local Density Functional Theory* - NLDFT), e métodos baseados na simulação molecular permitem descrever a adsorção e o comportamento dos fluidos nos poros em nível molecular (EVANS; MARCONI; TARAZONA, 1985; GUBBINS et al., 2011). Esses avanços foram acompanhados pela introdução de técnicas de adsorção de alta resolução e instrumentação comercial confiável em várias técnicas experimentais, como adsorção de gás, difração de raios X, raios X de pequeno ângulo e espalhamento de nêutrons (SAXS e SANS), porosimetria de mercúrio, microscopia eletrônica (varredura e transmissão), métodos de ressonância nuclear magnética (RMN) e outros (CYCHOSZ; THOMMES, 2018).

A adsorção de gás tem sido o método mais usado para a caracterização textural e de superfície (LOWELL et al., 2004), porque permite avaliar a gama completa de micro (<2 nm),

meso (2–50 nm), e até mesmo mesoporos grandes (> 50 nm). Além da adsorção de gás, a porosimetria de mercúrio é usada para a caracterização de macroporos até 400  $\mu\text{m}$  (CYCHOSZ; THOMMES, 2018).

As teorias clássicas (Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET)), e equações de Kelvin em Barrett-Joyner-Halenda (BJH) têm sido usadas para determinar as distribuições de poros (*pore size distribution* - PSD). Os procedimentos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (*density functional theory* - DFT) (LASTOSKIE; GUBBINS; QUIRKED, 1993)(LASTOSKIE et al., 1993; RAVIKOVITCH et al., 1998) estão incluídos nos softwares comercialmente disponíveis e fornecem uma avaliação razoavelmente confiável da distribuição de tamanho de nanoporos, desde que a estrutura de nanoporos dada seja compatível com as isotermas kernel DFT escolhidas (THOMMES, 2010). Entretanto, esses cálculos são baseados na suposição de um modelo simples de poros, de poros independentes. Com os avanços na síntese de sólidos mesoporosos ordenados com conectividade bem definida, e os avanços na modelagem molecular, é possível explorar como o comportamento da adsorção e dessorção, em uma seção de um sólido poroso, são afetados pela presença de poros interconectados (NGUYEN; DO; NICHOLSON, 2013; SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021; THOMMES; CYCHOSZ, 2014).

A adsorção física em materiais com somente uma escala de tamanho de poros é relativamente bem estabelecida. Materiais hierárquicos emergentes que combinam diferentes escalas de porosidade, tem levantado questões importantes sobre a extensão dos métodos de caracterização atuais para sólidos complexos com vários tamanhos de poros (COASNE, 2016; LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013). Esses sólidos porosos têm sido investigados por experimentos e por modelagem/simulação (GELB; GUBBINS, 1999; MONSON, 2012). No entanto, devido à complexidade de sistemas de poros reais resultantes de uma ampla distribuição de tamanho de poros e vários tipos de conectividade, a isoterma de adsorção pode ser uma combinação complexa de vários segmentos de poros e de difícil interpretação (NGUYEN; DO; NICHOLSON, 2013).

Esta revisão foca nos aspectos importantes para a caracterização estrutural de materiais porosos, por adsorção de gás, com foco na interconectividade de micro-mesoporos. Tem como objetivo contribuir para a compreensão dos mecanismos de adsorção/dessorção, histerese, condensação capilar e a sua importância para a análise de sólidos com poros interconectados. São apresentados os fundamentos gerais da adsorção para caracterização de materiais utilizando o modelo de poros independentes e os recentes estudos teóricos e experimentais para

caracterização de materiais com poros interconectados, incluindo as metodologias avançadas de fisissorção (CYCHOSZ et al., 2017; LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013; SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021) para auxiliar na investigação da estrutura de rede de poros e da hierarquia do material.

### 3.1.1 Materiais Porosos Hierárquicos

A descrição de sólidos porosos reais é complexa pela existência: i) de diferentes formas de poros no mesmo material, ii) da interconectividade de poros - podem variar em tamanho, forma e localização, e iii) da distribuição de tamanho de poros (ROUQUEROL et al., 1999). Com base nas recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os materiais porosos são divididos em grupos, de acordo com o tamanho dos poros: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm), macroporos (>50 nm), ultramicroporos (< 0,7 nm) e supermicroporos (entre 0,7 e 2 nm) (THOMMES et al., 2015).

Os sistemas porosos bimodais ou multimodais podem ser especificados como 'hierárquicos' apenas se o sistema geral de poros mostrar uma classificação bem definida, uma estrutura porosa interconectada e apresentar uma boa regularidade de estrutura de poros em cada nível. Seus elementos estruturais devem ter uma função distinta, mas complementar (CHEN; LI; SU, 2020; LAKES, 1993). Dependendo do padrão de interconectividade entre os diferentes tamanhos de sistemas de poros (níveis de poros), podem ser classificados em: i) Hierarquia tipo I: sistema de poros, em que cada nível (maior) se subdivide em várias espécies de um próximo nível (menor); ii) Hierarquia tipo II: sistemas de poros interconectados de diferentes tamanhos de poros, onde os poros maiores se ramificam em poros menores (SCHWIEGER et al., 2016).

Em contraste com sólidos porosos regulares, não há uma maneira direta e simples de determinar as propriedades estruturais de materiais porosos desordenados, devido à complexidade de sua rede de poros e da sua natureza amorfa (COASNE, 2016).

Os principais esforços de síntese têm sido concentrados na introdução de sistemas hierárquicos de poros em diferentes materiais, tais como zeólitas, carbonos, sílicas e silicatos, cerâmicas, óxidos, celulose, argilas e camadas híbridas. Uma das principais motivações de tal abordagem tem sido superar os obstáculos da acessibilidade, difusão e transporte de massa, limitações associadas a materiais microporosos clássicos (CYCHOSZ et al., 2017).

Uma ampla gama de métodos químicos e físico-químicos pode ser usada para sintetizar materiais porosos hierarquicamente estruturados: modelagem suave, modelagem dura e sem modelagem (MALHERBE, 2018). A tecnologia empregada nesses métodos pode ser dividida em 4 tipos: i) tecnologia básica (modelagem de surfactante, replicação, controle sol-gel e pós-tratamento), ii) tecnologia química (modelagem química, separação de fase, processo de zeolitização e auto-formação), iii) replicação relacionada à tecnologia química (modelagem coloidal, processo de bio-modelagem e modelagem de polímero); e iv) tecnologia físico-química (fluidos supercríticos, secagem por resfriamento, lixiviação seletiva) (YANG et al., 2017).

O método por modelagem suave tem sido geralmente empregado como agentes direcionadores de estrutura para a construção de arquiteturas porosas nos materiais finais. O uso de templates (micelas duplas ou surfactantes de características diferentes, tais como tamanho, forma e composição química) é uma estratégia direta para sintetizar materiais hierárquicos com várias morfologias, sob condições relativamente suaves. Geralmente, esse método tem sido empregado para sintetizar estruturas com duas escalas de dimensões de poros (CHEN; LI; SU, 2020).

No modelo rígido, os moldes rígidos são geralmente materiais com estruturas relativamente rígidas para orientar o crescimento de materiais por limitação de espaço. Comparado com a abordagem de modelo suave, os métodos de modelagem dura são mais eficazes no controle preciso do tamanho dos poros, devido ao seu forte efeito de confinamento espacial, porém são mais difíceis de remover (WU et al., 2020).

Um desenvolvimento significativo nas metodologias é o fenômeno de autoformação que pode ser explorado para atingir hierarquias porosas. Materiais hierarquicamente porosos com macroporos paralelos construídos a partir de paredes micro/mesoporosas podem, na ausência de moldes orgânicos, serem obtidos por um processo de hidrólise/condensação espontânea de alcóxidos metálicos (CHEN; LI; SU, 2020; WU et al., 2020; YANG et al., 2017).

Os métodos mais importantes de síntese de materiais porosos hierárquicos, descritos na literatura são: i) cristalização hidrotérmica – zeólitas, estruturas orgânico-metálicas (MOF's , Metal-organic frameworks); ii) processo sol-gel; iii) métodos de precipitação – sílica gel, sílicas precipitadas, iv) modelagem – sílica mesoporosa; v) réplica; vi) separação de fase – vidro poroso; vii) espumas químicas e/ou físicas induzidas formando polímeros, cerâmicas e espumas (SUN et al., 2016b; YANG et al., 2017). Em geral, todos esses métodos produzem materiais com um sistema de poros não hierárquico. Para criar um material hierarquicamente

poroso, os métodos de preparação mencionados acima devem ser adaptados ou combinados. Assim, as etapas de preparação pós-síntese devem ser aplicadas ou os materiais pré-fabricados com diferentes sistemas de poros devem ser combinados de maneira adequada (CHEN; LI; SU, 2020; SUN et al., 2016b).

### 3.1.2 Adsorção Física

Compreender os princípios dos fenômenos de adsorção de gás e como esses eles estão relacionados às propriedades estruturais é essencial para uma caracterização textural confiável com base em fisissorção (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

A adsorção na interface gás-sólido caracteriza-se por um aumento da concentração das moléculas gasosas na superfície sólida causada por forças de superfície (MALHERBE, 2018). O sólido é chamado de adsorvente, o adsorvido é o gás que é capaz de ser adsorvido e o fluido no estado adsorvido é denominado adsorvato (GREGG & SING, 1982).

A fisissorção é um fenômeno: i) com um grau de especificidade relativamente baixo, e em altas pressões relativas, geralmente ocorre em multicamadas; ii) é reversível, iii) é exotérmica e a energia envolvida geralmente não é muito maior do que a energia de condensação do adsorvente, porém aumenta quando acontece em poros muito estreitos, e iv) geralmente atingem o equilíbrio rapidamente, com baixo calor de adsorção (LOWELL ET AL., 2004). Em uma superfície sólida, o gás interage predominantemente por forças intermoleculares, como Van der Waals. Outras interações que contribuem para a adsorção são: íon-dipolo, íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo e quadrupolo (LOWELL ET AL., 2004).

As isotermas de adsorção experimentais são geralmente a representação em forma gráfica da relação entre a quantidade de gás adsorvido, por massa do sólido e a pressão de equilíbrio (P)(ou pressão relativa) a uma temperatura conhecida (T) e depende da natureza do sistema gás-sólido (LOWELL ET AL., 2004).

A forma das isotermas de adsorção de fluidos puros em superfícies planares e materiais porosos depende das forças de interação entre fluido-parede e fluido-fluido, bem como dos efeitos na estabilidade termodinâmica dos fluidos confinados em poros estreitos (LOWELL et al., 2004).

A classificação das isotermas de adsorção proposta pela IUPAC fornece um guia destinado a interpretar as isotermas para caracterização estrutural: i) Tipo I – adsorventes

microporosos; ii) Tipo II - adsorventes não porosos e macroporosos; iii) Tipo III e Tipo V – não há identificação da multicamada com interações fracas adsorvente-adsorvatos; iv) Tipo IV – adsorventes mesoporosos, com histerese (IVa) e sem histerese (IVb); e vi) Tipo VI – representa a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa altamente uniforme (THOMMES et al., 2015).

### 3.1.3 Teoria de Langmuir e Brunauer-Emmett-Teller

O modelo de Langmuir descreve a adsorção de exatamente uma monocamada de moléculas na superfície de um material. Conhecendo a quantidade de gás necessária para formar exatamente uma monocamada e o espaço ocupado por cada molécula, pode-se calcular a área de superfície de um material. No equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção são iguais. As suposições da equação de Langmuir são: i) superfície homogênea – sítios de adsorção energeticamente idênticos, ii) adsorção em monocamada e III) moléculas adsorvidas não interagem entre si estreitos (LOWELL et al., 2004).

A teoria Brunauer-Emmett-Teller é considerada uma extensão da teoria de Langmuir e introduz algumas hipóteses para simplificação, que admitem a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de adsorver em uma sobreposição de camadas umas sobre as outras (ROUQUEROL et al., 1999). É assumido que as moléculas superiores em pilhas adsorvidas estão em equilíbrio dinâmico com o vapor. Uma vez que o equilíbrio é dinâmico, a localização real da superfície dos sítios cobertos por uma, duas ou mais camadas pode variar, mas o número das moléculas em cada camada permanecerá constante (LOWELL et al., 2004).

Além dos aspectos relacionados à química e à heterogeneidade da superfície, a Equação 1 (equação BET) é aplicável para cálculo da área superficial de superfície de materiais não porosos e mesoporosos com poros largos, mas não é aplicável aos adsorventes microporosos estreitos (LOWELL et al., 2004).

$$\frac{(P/P_0)}{v_a [1 - (P/P_0)]} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

Onde  $V_a$  – volume de gás adsorvido na pressão  $P$ ;  $V_m$  – volume de gás necessário para formação de uma monocamada;  $P/P_o$  – pressão relativa de adsorvato;  $C$  – constante empírica de BET (relacionada à energia de adsorção da 1ª camada)(LOWELL et al., 2004).

### 3.1.4 Mecanismos de Adsorção - Macroscópica

O mecanismo de adsorção em microporos é governado pelas interações gás-sólido. Entretanto, um mecanismo cooperativo incluindo interações fluido-sólido e fluido-fluido pode ocorrer em supermicroporos (entre 0,7 e 2 nm) (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021). A pressão relativa em que ocorre o preenchimento de poros depende de vários fatores, incluindo o tamanho e a natureza das moléculas do adsorvato, a forma do poro e o seu tamanho efetivo. Os microporos são preenchidos de forma contínua a pressões relativas muito baixas ( $P/P_o < 0,015$ ) (LOWELL et al., 2004). Além disso, a capacidade de preenchimento dos microporos é dependente do volume de poros disponíveis e do empacotamento das moléculas adsorvidas (Rouquerol et al., 1999). As abordagens clássicas (termodinâmicas) para caracterização de microporos são: Polanyi, Dubinin-Stoeckli e Horvat-Kawazoe (LOWELL et al., 2004).

A adsorção em mesoporos ocorre via condensação do fluido nos poros e depende das interações fluido-parede do poro e das interações fluido-fluido. Tradicionalmente, a condensação de poros pode ser descrita pela Equação 2, que é a equação de Kelvin (LOWELL et al., 2004), que correlaciona o diâmetro do poro e a pressão de condensação nos poros. A Equação 3 é a equação modificada de Kelvin para poros cilíndricos é aplicada por vários métodos para a avaliação de mesoporos, incluindo o método BJH (LOWELL et al., 2004). O método BJH é o procedimento padrão para calcular a distribuição do tamanho dos poros em materiais mesoporosos e considera uma camada pré-adsorvida antes do início da condensação nos poros (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\frac{2\gamma \cos \theta}{RT \Delta\rho(r_p - t_c)} \quad (2)$$

$$-2\gamma V \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -rRT \quad (3)$$

Onde:  $R$  - constante universal dos gases;  $r_p$  - raio do poro;  $t_c$  - espessura do filme na monocamada antes da condensação no poro,  $\gamma$  - tensão superficial do filme adsorvido,  $T$  - temperatura,  $\theta$  - ângulo de contato ( $\theta = 0^\circ$  correspondente ao molhamento completo).

A ocorrência da condensação/evaporação em adsorventes mesoporosos é geralmente acompanhada por histerese (LOWELL et al., 2004). A equação de Kelvin não descreve com precisão os efeitos de fluidos confinados e a origem da histerese. Novas abordagens, como a de Broeckhoff e a Teoria de Boer e Saam-Cole podem descrever os mecanismos da condensação nos poros e a histerese (NGUYEN; DO; NICHOLSON, 2013). Essas teorias levam em consideração i) a influência do potencial de adsorção no potencial químico onde ocorre a condensação nos poros e ii) o efeito da curvatura na espessura do filme da multicamada adsorvida. No entanto, todas essas teorias termodinâmicas, macroscópicas, não levam em consideração as peculiaridades da região crítica, como os efeitos das interações fluido-parede dos poros e a não homogeneidade do fluido no poro (ROUQUEROL et al., 1999).

### 3.1.5 Mecanismos de Adsorção - Microscópica

Os métodos microscópicos, baseados em mecânica estatística, relacionam propriedades macroscópicas ao comportamento molecular permitindo uma descrição mais realista do preenchimento de poros (ROUQUEROL et al., 1999). As equações da mecânica estatística de fluidos confinados podem ser resolvidas por um procedimento numérico. São baseados no modelo de poro único, que pode não ser preciso para a descrição de sólidos micro-mesoporosos e poros desordenados, mas são amplamente utilizados e considerados como mais precisos para análise de tamanho de micro e mesoporos (LOWELL et al., 2004).

Em geral, a abordagem de simulação molecular usa dois métodos: Monte Carlo e Dinâmica Molecular (LASTOSKIE; GUBBINS; QUIRKED, 2010). O cálculo da adsorção nos poros é realizado de forma mais eficaz usando a Simulação de Monte Carlo, em que o potencial químico, temperatura e volume dos poros são todos especificados. O número de partículas é obtido a partir da simulação para um determinado potencial químico, que por sua vez pode ser relacionado à densidade adsorvida em função da pressão da fase gasosa (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011).

Para sistemas complexos que requerem longos tempos de computação uma alternativa é a aplicação de uma teoria aproximada, a DFT, que é o tratamento teórico mais usado para a estimativa das propriedades de equilíbrio (RAVIKOVITCH et al., 1998). É uma teoria da termodinâmica de fluidos não homogêneos, baseada em energia livre e energia livre de Helmholtz e é construída em torno da distribuição de densidade molecular (MARSH; RAND, 1969).

Os métodos baseados em DFT, particularmente a teoria do funcional da densidade não-local (NLDFT) são considerados métodos padrões de análise de tamanho de poros em materiais nanoporosos (LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013). Isto permite a caracterização de vários sistemas de adsorção devido à disponibilidade de softwares comerciais para vários sistemas de adsorventes e geometria de poros, desde que sejam compatíveis com os sistemas experimentais (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

Em sistemas experimentais de adsorção, o fluido adsorvido em um poro está em equilíbrio com a fase gasosa. O adsorvente sólido é considerado inerte e não deformável, e as interações de adsorção são modeladas por um potencial sólido-fluido ( $V_{ext}(r)$ ) espacialmente distribuído. Com esta suposição, o estado de equilíbrio de adsorção em um determinado potencial químico do fluido ( $\mu_f$ ) é determinado a partir da minimização do grande potencial  $\Omega_f[\rho(r)]$  ( $\mu$ ,  $V$  e  $T$  constantes)) (Equação 4) do fluido confinado no poro e sujeito ao potencial externo ( $V_{ext}(r)$ ). Uma vez que o perfil de densidade é conhecido, a isoterma de adsorção e outras propriedades termodinâmicas, como energia de adsorção, podem ser calculadas (LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013; LOWELL et al., 2004).

$$\Omega_f[\rho_f(r)] = F_f[\rho(r)] - \int dr \rho_f(r) (\mu_f - V_{ext}(r)) \quad (4)$$

Onde,  $F_f[\rho(r)]$  é a energia livre intrínseca funcional de Helmholtz na ausência de forças externas e  $V_{ext}(r)$  é o potencial exercido pelas paredes do poro.  $F_f[\rho(r)]$  depende de todas as interações. O funcional  $F_f[\rho(r)]$  representa a contribuição de um gás ideal e das forças de atração e repulsão entre as moléculas do adsorvato (fluido-fluido) (LOWELL et al., 2004).

As interações fluido-fluido nos modelos DFT são comumente baseadas em potenciais efetivos obtidos através da integração do potencial Lennard-Jones fluido-fluido, para uma dada geometria de poro (ROUQUEROL et al., 1999). O potencial Lennard-Jones 12-6 entre duas moléculas é considerado satisfatório para estabelecer as interações fluido-fluido. É definida

como a distância em que a energia potencial de interação resultante é zero. A energia potencial sólido-fluido depende da geometria dos poros (DO; DO, 2003).

### 3.1.6 Histerese de Adsorção

A característica das isotermas de adsorção tipo IV são as histereses, associadas à condensação capilar em mesoporos (SING et al., 1985).

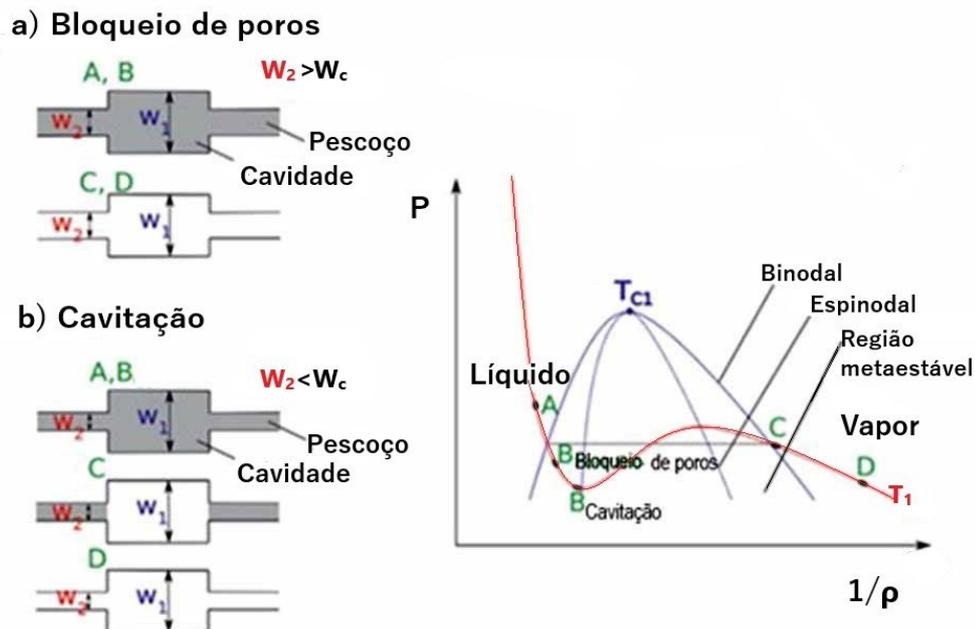
A principal motivação para compreender o mecanismo de histerese é devida à sua relevância para a determinação da distribuição de tamanho dos poros e da estrutura de poros de materiais mesoporosos (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011). De acordo com as leis da termodinâmica clássica, a quantidade adsorvida de gás é controlada pelo potencial químico do adsorvivo. Os dois ramos de uma histerese não podem satisfazer ao requisito de reversibilidade da termodinâmica (ROUQUEROL et al., 2013). Fisicamente significa que existem dois ou mais mínimos locais diferentes e apenas um corresponde ao estado de equilíbrio termodinâmico, os demais devem ser metaestáveis. Esses estados metaestáveis persistentes são responsáveis pela origem da histerese (JAKUBOV, 2003).

Existem essencialmente 3 modelos que contribuem para a compreensão das histereses de sorção: i) modelo de poros (únicos) independentes; ii) modelo de rede e iii) modelo com poros desordenados. A histerese de sorção em poros independentes é considerada como uma propriedade intrínseca de uma transição de fase em um único poro idealizado, refletindo a existência de estados de gás metaestáveis. No modelo de rede a histerese de sorção é explicada como uma consequência da interconectividade de uma rede real porosa com uma ampla distribuição de tamanhos de poros e descreve contribuições adicionais, baseado em fenômenos como bloqueio de poros/percolação e cavitação (ROUQUEROL et al., 1999; LOWELL et al., 2004). Em poros desordenados é preciso considerar modelos que possam descrever a microestrutura de materiais porosos em escalas de comprimento além de um único poro (LOWELL et al., 2004).

A temperatura, o tamanho dos poros e o tipo de adsorvato afetam a forma da histerese de adsorção. O aumento da temperatura diminui a faixa de metaestabilidade e como consequência a largura da histerese. As histereses experimentais desaparecem a temperaturas perto da temperatura crítica, que é definida como temperatura crítica da histerese (JAKUBOV, 2003).

O tamanho de poros determina se a histerese vai ocorrer. A evaporação do adsorvato de uma cavidade pode ocorrer por um mecanismo de cavitação ou por um mecanismo de bloqueio de poros, dependendo do tamanho dos poros menores adjacentes (THOMMES; CYCHOSZ, 2014).

A Figura 1 ilustra os mecanismos de bloqueio de poros e cavitação para um exemplo de poro tipo garrafa de tinta. A Figura 1a mostra o fenômeno de bloqueio de poros: se o tamanho do pescoço  $W_2$  é maior que o tamanho crítico de poro  $W_c$  os poros são preenchidos e permanecem assim até que os pescoços se esvaziem a pressões relativas mais baixas. Neste caso, a evaporação não cruza a binodal porque a interface líquido-vapor é presente na cavidade do poro. O fluido na cavidade evapora à medida que o fluido no pescoço evapora, o que ocorre na região metaestável do fluido confinado no poro. A Figura 1b mostra o fenômeno de cavitação: se o tamanho do pescoço  $W_2 < W_c$  o fluido na cavidade do poro evapora enquanto o pescoço permanece preenchido. Na Figura 1c é mostrado o diagrama de fase ( $P \times 1/\rho$ ) e os fenômenos de bloqueio de poros e de cavitação. Ambos permanecem preenchidos na região de metaestabilidade. A cavitação induzida representa uma evaporação espinodal (COASNE, 2016; SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).



**Figura 1** - Ilustração mecanismo de adsorção para bloqueio de poros e cavitação. a) bloqueio de poros durante a dessorção; b) cavitação durante dessorção; c) diagrama de fase pressão x densidade  
 Fonte: Reproduzido com permissão do autor Schlumberger & Thommes (2021). Copyright 2021. John Wiley and Sons

### 3.1.7 Determinação do Volume de Poros, Área Superficial, Tamanho e Distribuição de Poros

O método padrão para avaliação da quantidade adsorvida e da área superficial é o BET. A área superficial  $S$  é obtida da capacidade da monocamada  $V_m$ , calculada pela Equação 5 (LOWELL et al., 2004). A capacidade da monocamada é linear aproximadamente para  $P/P_0$  (0,05 a 0,3) e deve ser positiva para validar a BET (ROUQUEROL et al., 1999; SING et al., 1985). O cálculo da área específica,  $S$ , requer avaliar a área da seção transversal molecular pela aplicação da Equação 5,

$$S (BET) = V_m N A_s \quad (5)$$

Onde  $S (BET)$  – área superficial específica [ $m^2/g$ ];  $V_m$  - volume de gás necessário para formação de uma monocamada [ $m^3/g$ ];  $N$  – Número de Avogadro [ $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol] e  $A_s$  – área molecular do adsorvato [ $nm^2$  /molécula] (ROUQUEROL et al., 1999).

Para avaliar as áreas de superfície de materiais microporosos é necessário determinar qual o intervalo de pressão para aplicação do método BET. O intervalo deve ser limitado onde o termo  $n(1-P/P_0)$  aumenta continuamente com  $P/P_0$  e a constante  $C$  deve ser positiva (GREGG et al., 1982; ROUQUEROL et al., 1999).

Os métodos clássicos (por ex. Método Dubinin-Radushkevich (DR), Horvath-Kawazoe, método (HK) e método de Saito - Foley (SF)) para cálculo da distribuição do tamanho de microporos são baseados em preenchimento de poros em diferentes tipos de materiais (Marsh e Rand, 1969). Em mesoporos, o método clássico BJH é baseado no fenômeno de condensação capilar (YANG et al., 2017).

O método HK - Horvath e Kawazoe é um método analítico semi-empírico, para o cálculo de distribuições efetivas de tamanho de poro em materiais microporosos. A abordagem HK é baseada em uma análise estatística de um fluido confinado em um poro tipo fenda. Uma extensão do método HK para geometria de poros cilíndricos foi feito por Saito e Foley (SF) (LOWELL et al., 2004). O fluido adsorvido é influenciado por um campo potencial médio, que é característico das interações adsorvente-adsorvato. O campo potencial médio é relacionado à variação de energia livre de adsorção, fornecendo uma relação entre a pressão de enchimento e o tamanho efetivo do poro. De acordo com a Equação 6, o preenchimento de microporos de um

determinado tamanho e forma, ocorre a uma pressão relativa característica. Esta pressão está diretamente relacionada à energia de interação adsorvato- adsorvente (LOWELL et al., 2004).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{N_A}{RT} \left( \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (l - 2d_0)} \right) \left[ \frac{\sigma^4}{3(l-d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^3} \right] \quad (6)$$

Onde:  $\sigma$  - distância entre 2 moléculas com energia de interação zero,  $d_0$  - distância entre as moléculas adsorvente-adsorvato,  $d_a$  - diâmetro da molécula do adsorvato,  $N_A$  - n. de átomos por unidade de área do adsorvente,  $N_a$  - n. de moléculas adsorvidas por unidade de área do adsorvato,  $A_a$  - Constante Kirkwood Mueller do adsorvato,  $A_s$  - constante Kirkwood Mueller do adsorvente,  $l$  - separação entre o núcleo e as duas camadas,  $R$  - constante universal dos gases.

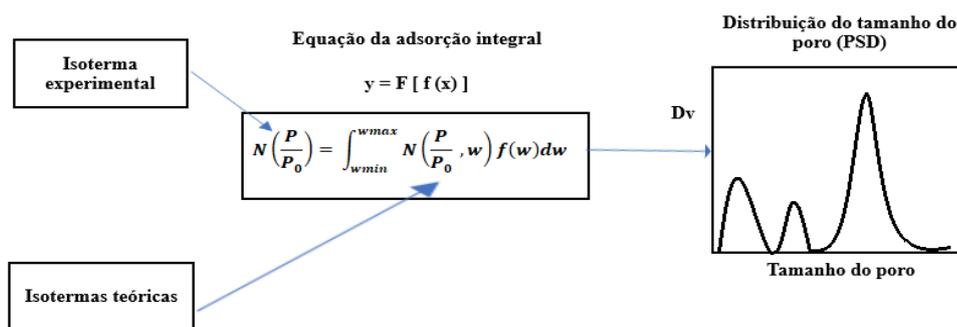
A distribuição do tamanho dos poros por NLDFT é calculada usando a Equação 7 de adsorção integral, que correlaciona as isotermas teóricas (kernel)<sup>1</sup> com as isotermas experimentais (LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013), mostrado na Figura 2. Para um determinado par adsorvato/adsorvente são obtidos isotermas teóricas por integração do perfil de densidade dos fluidos nos poros. Deve ser especificado o tamanho de poros e uma geometria que se ajuste a geometria de poros do material (RAVIKOVITCH; NEIMARK, 2001).

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW \quad (7)$$

Onde:  $N(P/P_0)$  = dados da isoterma experimental,  $W$  = tamanho do poro,  $N(P/P_0, W)$  = isoterma de um poro de tamanho  $W$ , e  $f(W)$  = função distribuição de tamanho de poro.

---

<sup>1</sup> **Kernel** – referência teórica para um dado sistema de adsorção que pode ser usada para calcular a distribuição de tamanho de poros de isotermas de adsorção/dessorção medidas para o sistema correspondente. Os valores numéricos dependem de fatores, tais como, modelo de geometria, os parâmetros das interações gás-gás e gás-sólido (Thommes, 2010).



**Figura 2** - Equação da adsorção integral – Teoria do Funcional da densidade não local (NLDFT)

### 3.1.8 Estudos experimentais e teóricos dos aspectos característicos em materiais hierárquicos

Recentes avanços em caracterização de materiais hierárquicos multiporosos mostram a aplicação da adsorção para caracterizar materiais micro-mesoporos e a porosimetria de mercúrio para caracterizar macroporos (COASNE, 2016; SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

O Manual IUPAC (Relatório técnico) apresenta a metodologia para caracterização e recomendações para a sua aplicação a sólidos porosos e pós finos (THOMMES et al., 2015). A última versão de 2015 estende o número de tipos de histerese, recomenda o argônio como adsorativo para análise de microporos e discute a validade dos procedimentos de avaliação de mesoporos com base nas equações de Kelvin.

A síntese de materiais porosos ordenados de referência com estrutura bem caracterizada possibilita uma verificação confiável dos métodos quantitativos, como a Teoria do funcional da densidade, Monte Carlo e simulações moleculares (NEIMARK; THOMMES, 2020).

Uma extensa revisão das sínteses de materiais para aplicações em conversão e armazenamento de energia, catálise, fotocatalise, adsorção, separação e sensoriamento para biomedicina são apresentados na literatura (SUN et al., 2016b; WU et al., 2020).

As diferentes estratégias para caracterizar materiais porosos hierárquicos tem limitações porque é assumido que o fluido se comporta de forma independente em cada escala de porosidade do mesmo material, sem considerar a interconectividade de poros (COASNE, 2016). Vários estudos de simulação molecular têm sido reportados em adsorção em microporos e mesoporos, porém somente poucos estudos foram realizados em materiais porosos hierárquicos com modelos mais realísticos (YANG et al., 2017).

Os estudos dos métodos microscópicos baseados em DFT foram realizados para materiais hierárquicos ordenados e desordenados. Estes métodos são construídos com alto rigor teórico e possibilita estudar o comportamento de materiais com vários tipos de adsorvatos, várias morfologias e modelos híbridos incluindo materiais hierárquicos. Há um desenvolvimento contínuo de kernels por inúmeros pesquisadores e novos materiais porosos. Ainda existem lacunas a serem estudadas como: os efeitos da estrutura de rede, transição de modelo de poros independentes para poros em rede, deformação dos poros (LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013).

As relevantes contribuições para o desenvolvimento da caracterização por adsorção para materiais hierárquicos micro-mesoporosos baseiam em: i) avaliação dos métodos de cálculo de microporos; ii) varredura de histerese; iii) métodos DFT, NLDFT; iv) simulação Monte Carlo, e v) adsorção avançada.

Galarneau et al. (2014) realizaram estudos experimentais para cálculo de microporos em materiais micro-mesoporosos utilizando uma mistura de zeólitas e sílica MCM-41. Para volume de microporos na amostra >20% o erro pode ser subestimado até 40%. O valor de  $t$  (espessura estatística) é estimado de dados de referência de materiais não porosos e não considera o aumento da espessura da camada adsorvida com o decréscimo do tamanho de poro, a uma dada pressão (efeito de curvatura). Apresentaram um fator de correção para correção do volume de microporos.

Jagiello e Jaroniec (2018) apresentaram a análise de um material de carbono micro-mesoporoso. Para o cálculo da distribuição de poros por método NLDFT foram aplicados dois modelos de poros: tipo fenda para curva de adsorção e tipo cilíndrico para curva de dessorção. Os resultados mostraram um excelente ajuste com as isotermas experimentais.

Kikkinides, Monson e Valiullin (2020) desenvolveram uma teoria estatística que descreve a histerese de adsorção/dessorção em estruturas de poros unidimensionais desordenados. O cálculo da distribuição de poros mostrou uma boa correlação com as propriedades das estruturas originais.

Kube et al. (2020) realizaram estudos de correlação da estrutura de rede de poros e a curva de dessorção para materiais mesoporosos desordenados, utilizando criptônio como adsorvativo. Os resultados forneceram a base para construir modelos avançados para analisar as curvas de varredura e caracterizar a rede por meio de novos descritores, como tamanho de poros e distribuição da conectividade de poros em função da distância ao centro da rede de poros.

Bonnet et al. (2019) apresentaram um estudo experimental da condensação e evaporação do hélio em uma ampla faixa de temperatura, abaixo da temperatura crítica, para modelo de poros interconectados desordenados. Mostrou que o método BJH, aplicado ao ramo de condensação, pode medir corretamente a distribuição do diâmetro dos poros. Mostrou que os mecanismos de condensação dependem dos poros adjacentes.

Cimino et al. (2013) realizaram estudos de varredura de histerese com materiais micro-mesoporosos ordenados (SBA-15, KIT-6, 3DOM carbonos) e desordenados (vidro Vycor). Apresentaram um modelo para distinguir os efeitos de bloqueio de poros e um método computacional para cálculo da conectividade de poros. Mostraram a importância de analisar a curva de dessorção de materiais hierárquicos para obter informações adicionais sobre a conectividade e a distribuição de poros.

Fan et al. (2011) e Nguyen et al. (2013) realizaram estudos por Simulação Monte Carlo para correlacionar a estrutura de rede e a isoterma de adsorção em materiais micro-mesoporosos com modelos de poros interconectados de diferentes geometrias. Relataram que o mecanismo de cavitação ou bloqueio de poros podem ocorrer dependendo do tamanho relativo entre as duas seções de poros conectados. As formas das isotermas são afetadas pelo tamanho relativo das seções de poros conectados.

Yelpo et al. (2017) realizaram estudos para material de carbono mesoporoso por simulação Monte Carlo. Utilizaram um modelo de geometria mista (poros tipo fenda, cilíndrico) com diferentes tamanhos de poros. A partir da análise do efeito de diferentes grãos na distribuição do tamanho de poros concluíram que o modelo proposto pode capturar com mais detalhes as características texturais e energéticas do carbono nanoestruturados.

Dantas et al. (2019, 2021) investigaram a influência da temperatura na adsorção de CO<sub>2</sub> na condensação capilar e histerese em materiais micro-mesoporosos de carbono e desenvolveram por Simulação Monte Carlo os kernels de adsorção e dessorção para CO<sub>2</sub> no intervalo de microporos e mesoporos para pressões acima de 1 bar.

Cychosz et al. (2017) relataram os progressos e desafios da caracterização de sólidos nanoporosos com vários níveis de porosidade e a importância de combinar técnicas experimentais complementares para obter resultados confiáveis e melhor compreensão textural de materiais hierárquicos.

Thommes et al. (2015) relataram que a caracterização de materiais por adsorção é um processo contínuo de pesquisa e os desafios existentes podem ser resumidos em: i) avaliação da heterogeneidade da superfície/química da superfície de adsorventes, que requer um esforço

contínuo no desenvolvimento de métodos baseados em simulação molecular juntamente com métodos experimentais com protocolos avançados, ii) desenvolvimento de modelos de poros mais realista para avaliar a interconectividade de poros, e iii) avaliação dos efeitos da deformação de adsorventes não rígidos.

Landers, Go e Neimark (2013) e Monson (2012) mostraram que a estrutura desordenada de poros muda drasticamente os mecanismos das histereses. Para descrever a interconectividade em uma estrutura de poros desordenados, é necessário combinar e integrar técnicas experimentais complementares, juntamente com o desenvolvimento de protocolos experimentais aprimorados e simulações baseadas em modelos mais realistas (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

### 3.1.9 Estudos Experimentais de Isotermas de Adsorção em sólidos com poros interconectados

Horikawa e Nicholson (2011) compilaram 52 estudos experimentais publicados de isotermas de adsorção em sólidos com poros cilíndricos (inclusive interconectados) e poros esféricos interconectados. As isotermas de adsorção foram analisadas em função dos parâmetros: tamanhos de poros, temperatura e adsorvato. A tabela 1 apresenta um resumo dos resultados analisados.

**Tabela 1-** Resumo dos resultados experimentais de isotermas de adsorção com poros interconectados esféricos e cilíndricos

Parâmetro	Descrição
Tamanho de poros	$D_c$ - diâmetro crítico da histerese. $D < D_c$ – são reversíveis, $D > D_c$ – a histerese Tipo H1. $D \cong D_c$ – as isotermas apresentam histerese Tipo H2. $D_c$ é função do adsorvato: $D_c \approx 3$ nm – Ar, 77 K, $D_c \approx 4$ nm – (Ar, 87 K, N <sub>2</sub> , 77 K). A forma da histerese depende dos tamanhos da cavidade e do pescoço. O tamanho da cavidade pode alterar a quantidade adsorvida.
Temperatura	$T_c$ – Temperatura crítica da histerese. $T < T_c$ – as isotermas apresentam histerese, $T > T_c$ – as isotermas são reversíveis. As histereses diminuem de tamanho com o aumento da temperatura.
Adsorvatos	Argônio, nitrogênio. $T_c$ é função do adsorvato. As isotermas são similares.

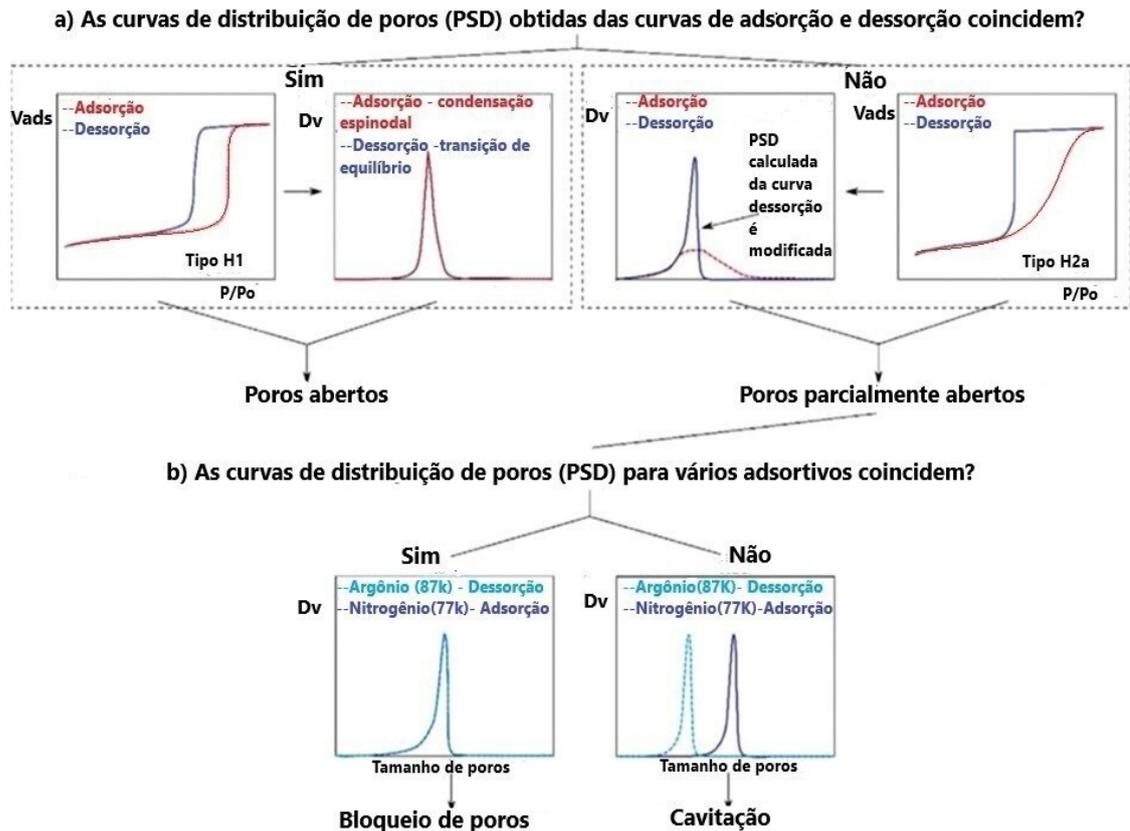
Fonte: Adaptado de Horikawa e Nicholson (2011)

### 3.1.10 Análise da estrutura de poros interconectados por adsorção avançada

Schlumberger e Thommes (2021) apresentaram uma revisão tutorial em 4 etapas (a-d) para analisar a estrutura de poros desses materiais, por adsorção avançada, acoplada a experimentos de varredura das histereses, variando os adsorptivos e a temperatura. As etapas (a) e (b) mostradas na Figura 3, para análise de micro-mesoporos, consistem em: a) comparação da curva de distribuição de poros, calculadas dos dados de adsorção e dessorção para verificar se poros confinados estão presentes, b) se houver poros confinados, a comparação das curvas de distribuições para vários adsorptivos pode ser usada para investigar o mecanismo de dessorção.

Se as curvas de distribuição de poros calculadas pelos ramos de adsorção e dessorção não coincidirem é um indicativo de que a histerese não é o resultado somente da existência da adsorção metaestável. Os poros restritos da estrutura da rede causam uma mudança na curva de dessorção e, portanto, a distribuição do tamanho de poros calculado pelo ramo de dessorção é mais realístico.

A etapa (c) consiste em medidas de temperatura para auxiliar na análise da estrutura de poros, que permite verificar os poros que não contribuem para a histerese. Os mesoporos pequenos contribuem para a histerese a baixas temperaturas e, portanto, a informação de poros conectados pode ser obtida.

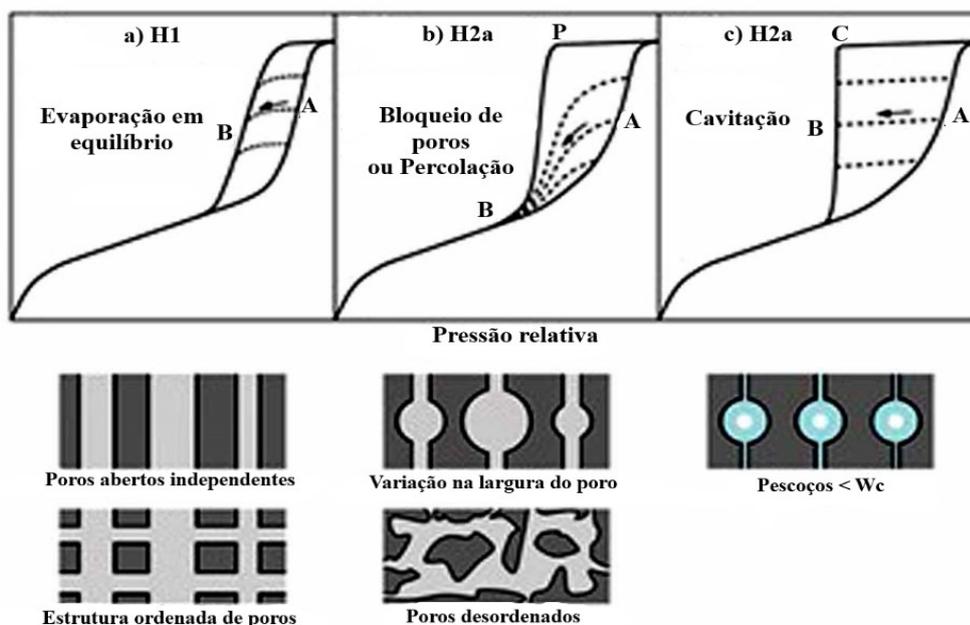


**Figura 3** - Análise avançada da rede de poros

Fonte: Reproduzido com permissão dos autores Schlumberger e Thommes (2021). Copyright 2021. John Wiley and Sons

A etapa (d) consiste nos experimentos de varredura de histerese, que permitem descrever o comportamento de adsorção/dessorção das histereses de uma coleção de poros independentes Coasne, Gubbins e Pellenq (2005) podem ser usados para distinguir entre o bloqueio de poros e a cavitação Landers, Gor e Neimark (2013). Um material com estrutura ordenada apresenta curvas de varredura que se encontram à uma pressão inferior ao seu ponto de fechamento. Para um material desordenado com poros interconectados, os ramos da adsorção e dessorção se encontram no ponto de fechamento da histerese (COASNE, 2016; COASNE; GUBBINS; PELLENQ, 2005)

A Figura 4 apresenta esquematicamente as histereses de materiais mesoporosos ordenados e desordenados e o seu comportamento com a varredura das histereses.



**Figura 4** - Ilustração dos tipos de histerese e o comportamento dos experimentos de varredura em função da estrutura de poros

Fonte: Reproduzido com permissão dos autores Schlumberger & Thommes (2021). Copyright 2021. John Wiley and Sons

### 3.2 SILICA SBA-15

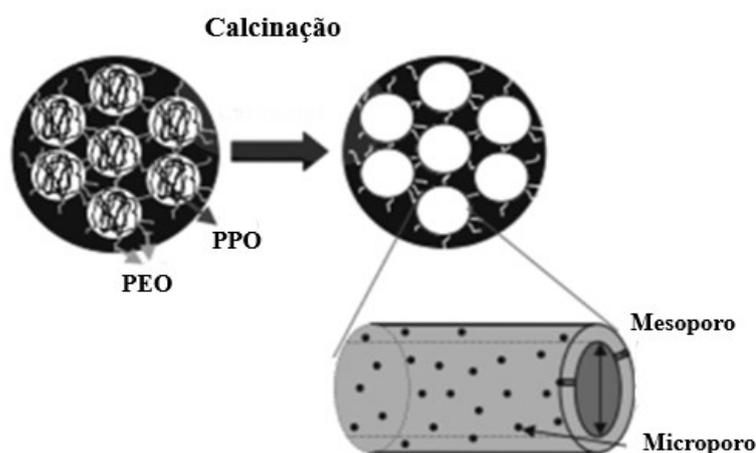
Em 1998, uma nova família de materiais de sílica mesoporosa altamente ordenada foi sintetizada em meio ácido pelo uso de copolímeros de triblocos não-iônicos, comercialmente disponíveis (EOnPOmEOn), com os blocos de óxido de polietileno (EOn) e o óxido de polipropileno (POm) (ZHAO et al., 1998).

A sílica chamada SBA-15 é um material meso e microporoso. As características dos poros são controláveis durante o processo de síntese, tornando-o um material versátil com ampla variedade de aplicações, além do baixo custo de produção. Os mesoporos têm um tamanho entre 4 e 14nm. Os mesoporos são cilíndricos e dispostos em uma rede hexagonal, conectados por microporos através de paredes de sílica. Os poros menores são desordenados e não uniformes, uma vez que não apresentam picos no XRD (ZHAO et al. 1998).

A partir dos cálculos das isotermas de adsorção, é possível estimar a microporosidade com a distribuição de poros com tamanho máximo de cerca de 2 nm (BJÖRK, 2017; MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

Os microporos são gerados devido aos blocos de PEO (poli- (óxido de etileno)) que ficam direcionados ao solvente (hidrofílico) enquanto os blocos de PPO (poli- (óxido de propileno)) formam a estrutura dos mesoporos (hidrofóbicos). A escolha do copolímero é, portanto, fundamental para as características do sólido produzido (MEYNEN ET AL., 2016).

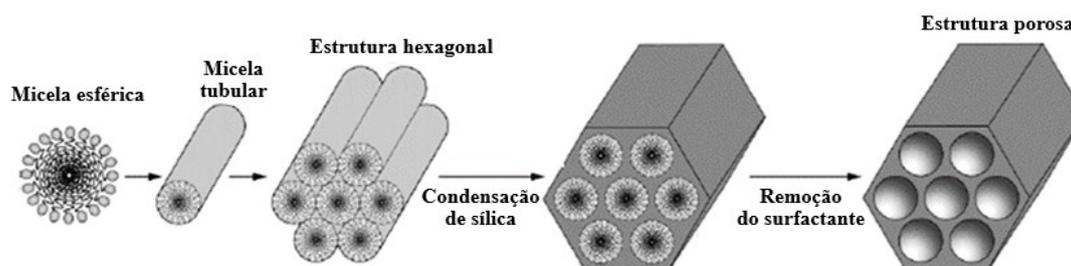
A Figura 5, mostra a representação da montagem de direcionamento de estrutura do PEO e blocos PPO no SBA-15.



**Figura 5** - Representação esquemática da sílica SBA-15 antes e depois da calcinação  
Fonte: Adaptado Meynem et al. (2016)

O SBA-15 pode ser usado em várias aplicações como catálise, liberação de drogas e antioxidantes, remoção de metais pesados, fotoluminescência, baterias de lítio, imobilização de enzimas e como *template* para a síntese de réplicas de carbono (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2007,2009).

A síntese de SBA-15 é realizada em 4 etapas: i) síntese da estrutura mesoporosa usando um copolímero tribloco e um precursor de sílica, ii) tratamento hidrotérmico, iii) filtração e lavagem da amostra e iv) remoção do polímero por calcinação (BJÖRK, 2018). A Figura 6 mostra as etapas de síntese típica da sílica mesoporosa SBA-15.



**Figura 6** - Síntese de SBA-15  
 Fonte: Adaptado Björk (2017)

Os principais fatores que influenciam as características finais do material, na etapa de reação, são a temperatura e tempo da reação, a química dos reagentes (surfactantes, *templates*, precursores e aditivos), o pH e a agitação (ZHAO et al., 1998; MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009; BJÖRK, 2017).

### 3.3 SISTEMAS HETEROGÊNEOS COM INTERFACES CURVAS

Os sistemas heterogêneos consistem em mais de uma fase (DEHOFF, 1999). Esses sistemas são importantes porque a maioria dos materiais comerciais contém um número de componentes na microestrutura, que é um agregado de duas ou mais fases. As superfícies e interfaces são importantes na determinação de propriedades e processos. O controle da composição e dos arranjos das fases na estrutura é equivalente a controlar as propriedades (KINGERY, 1976; DEHOFF, 1993).

Uma fase é uma porção homogênea, fisicamente distinta, de um sistema termodinâmico delimitada no espaço por uma superfície delimitadora, chamada de interface, e diferenciada por seu estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), estrutura cristalina, composição e/ou grau de ordem (GASKEL ET AL., 2018).

As interfaces entre dois subsistemas são tratadas como subsistemas adicionais (ou seja, fases de interface separadas). O excesso de energia associado às interfaces fornece a força motriz para uma variedade de processos cinéticos (MACHLIN, 2007).

A interface é uma região de alta energia. Uma transformação de fase em um sistema material ocorre quando uma ou mais das fases em um sistema muda seu estado de agregação, estrutura cristalina, grau de ordem ou composição resultante de uma reconfiguração das

partículas constituintes (átomos, moléculas, íons, elétrons etc.) que compreende a fase. Para manter a energia total do sistema mínima é necessária que a configuração se adapte para minimizar o excesso de energia (KINGERY et al, 1976). Essa reconfiguração é uma mudança no estado termodinâmico levando a uma condição mais estável, descrita por potenciais termodinâmicos apropriados, como uma diminuição na energia livre de Gibbs. É muitas vezes referida como a "força motriz" termodinâmica para a mudança de fase (SMITH, 2015b; GASKEL et al., 2018).

A variável microestrutural mais significativa no controle do crescimento de grãos é a presença de partículas e precipitados dependem do tipo e característica das partículas. (RALPH, 1990).

Os átomos situados na zona de transição entre duas fases necessariamente têm padrões que não são característicos de cada fase vizinha. Assim, cada elemento da interface tem uma energia extra associada a ela, que pode ser chamada de “energia de superfície” ou “energia interfacial”. Esta energia de superfície influencia as propriedades das fases adjacentes através da geometria da superfície. A propriedade geométrica que opera nestas relações é a “curvatura local” da superfície ou interface. Os efeitos nas propriedades termodinâmicas que derivam da curvatura das interfaces em um sistema são comumente chamados de “efeitos de capilaridade”, e derivam das condições de equilíbrio num sistema de multicomponentes, de duas fases, com interfaces curvas (DEHOFF, 2006).

A energia livre interfacial específica ( $\gamma$ ) pode ser diretamente relacionada com a força necessária para estender a superfície de uma unidade de área. É uma propriedade da interface e tem unidades de energia por unidade de área, geralmente em  $[J/m^2]$ . Em sólidos está relacionada com a força necessária para criar uma unidade de superfície. Em sólidos cristalinos,  $\gamma$  varia com os planos cristalográficos. Os planos mais densamente empacotados apresentam menores valores de tensão superficial.

O equilíbrio mecânico em um sistema de duas fases com interfaces curvas pode ser descrito pela Equações 8, 9, 10, 11, 12, 13 (DEHOFF, 2006).

$$p^\beta = p^\alpha + 2\gamma\mathcal{H} \quad (8)$$

Onde:

$$\gamma \text{ (Energia livre interfacial específica), } \gamma > 0, \gamma = U^S - TS^S - \sum_{k=1}^c \mu_k \Gamma_k \quad (9)$$

$$\Gamma_K = \frac{n_k^s}{A} \text{ (Excesso de energia interfacial específica do componente k)} \quad (10)$$

$\mathcal{H}$  é curvatura média local e os raios  $r_1$  e  $r_2$  são os raios principais da curvatura em P.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} (k_1 + k_2) \text{ (}\mathcal{H} > 0, \text{ superfície convexa em relação a fase } \beta) \quad (11)$$

$$k_1 = \frac{1}{r_1} \quad (12)$$

$$k_2 = \frac{1}{r_2} \quad (13)$$

A curvatura média local  $\mathcal{H}$  no ponto P leva em consideração a geometria da microestrutura nos cálculos da termodinâmica. A variação na área superficial de uma superfície curva está relacionada a variação no volume descrita pela Equação 14 (DEHOFF, 2006).

$$\partial A = 2 \mathcal{H} \partial V \quad (14)$$

Para geometria esférica com raio  $r \rightarrow k_1 + k_2 = \frac{2}{r} \rightarrow \mathcal{H} = \frac{1}{r}$  (ELLIOT, 2021).

A influência da curvatura no estado de equilíbrio pode ser particularmente grande quando os precipitados são pequenos, isto é, quando o raio é de tamanho nanométrico (KINGERY et al,1976).

Materiais sólidos têm uma microestrutura interna, que desempenha um papel importante no comportamento de materiais. As propriedades são alteradas e controladas por processamento do material (ex.: tratamento térmico, prensagem a quente, e extrusão) e sujeitas a condições que mudam a microestrutura interna. Visto que as características de uma microestrutura são definidas pelas interfaces que as ligam, o comportamento termodinâmico das interfaces tem um papel importante tanto no processamento dos materiais quanto no comportamento em serviço (DEHOFF, 1993).

Um conhecimento da termodinâmica subjacente de multicomponentes, sistemas multifásicos levam a um entendimento de diagramas de fase para sistemas complexos reais. Estes mapas dos domínios de estabilidade de possíveis estados de equilíbrio para um sistema forma o contexto dentro do qual os processos microestruturais processos ocorrem. “*On the*

*Equilibrium of Heterogeneous Substances*” Gibbs estabeleceu/esclareceu os conceitos básicos como fase, equilíbrio de fase e potencial químico, interfaces e pressões internas por tensão nas interfaces (NISHIZAWA, 2008).

Recentes experimentos e simulações confirmam a aplicabilidade da termodinâmica de superfície de Gibbs em escala nanométrica, e a validação das equações de Young-Laplace, Kelvin, Gibbs-Thomson (DE MIGUEL; RUBÍ, 2021).

## 4. METODOLOGIA

A metodologia proposta para se atingir os objetivos deste trabalho foi dividida em ensaios teóricos e experimentais.

A análise da caracterização por adsorção de gás para materiais hierárquicos micro-mesoporosos utilizando modelo de poros independentes consistiu em: i) revisão teórica da interconectividade de materiais hierárquicos por adsorção e ii) ensaios experimentais de síntese de sílica mesoporosa SBA-15, análise por FTIR e caracterização por adsorção de Gás ( $N_2$ , 77 K).

O trabalho teórico para avaliar os efeitos das interfaces curvas em sistemas heterogêneos de duas fases consistiu em: i) derivação das condições de equilíbrio termodinâmico, ii) aplicação das equações para os sistemas selecionados, unários (L-V, L-S) e sistema binário (S-S) e iii) representação em diagrama de fases e em diagrama de Gibbs.

### 4.1 EXPERIMENTAL: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15.

#### 4.1.1 Reagentes

Copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)[EO<sub>20</sub>PO<sub>65</sub>EO<sub>20</sub>] – Pluronic P123, M<sub>m</sub>édia = 5800, Sigma-Aldrich).

Tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich)

Ácido clorídrico (HCl, 37% p/p)

H<sub>2</sub>O – água deionizada.

#### 4.1.2 Síntese de SBA-15

Neste trabalho as etapas de síntese foram:

Reação em batelada

- Dissolução do surfactante no solvente
- Adição do precursor inorgânico
- Agitação (hidrólise e pré-condensação)
- Aumento de temperatura (condensação)

Separação do produto – Lavagem e secagem.

Calcinação - Remoção do surfactante.

A sílica foi sintetizada por uma preparação típica (ZHAO et al., 1998), 4,0 g de Pluronic P123 foi dissolvido em 30 g de água e 120 g de solução HCl 2 M com agitação a 40 °C. Em seguida, foram adicionados 8,50 g de TEOS e mantidos com agitação a 40 °C durante 24 h. Em seguida a amostra foi retirada do forno e filtrada à vácuo, à temperatura ambiente. A amostra filtrada, após secagem em estufa a 60 °C, foi colocada em cadinho com tampa e levada ao forno para calcinação, com a seguinte programação: i) aquecimento de 1°C/min até 550 °C, permanência a 550 °C por 6 horas; ii) resfriamento de 10 °C/min até a temp. ambiente.

#### **4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada por Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi usada para identificar os grupos funcionais nos produtos e para verificar a permanência de resíduos do surfactante ou alcanos no produto. Com o FTIR é possível estudar as vibrações e rotações de átomos em moléculas devido aos seus níveis discretos de energia. Essa energia corresponde a uma frequência determinada pelas massas dos átomos e pelo tipo de movimento.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos foram obtidos no espectrofotômetro, e registrados no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Essas análises foram realizadas utilizando o Espectômetro Perkin Palmer – Frontier, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (UFMG).

#### **4.1.4 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio**

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a 77K no equipamento Quantachrome - modelo Autosorb 1, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (UFMG).

As áreas superficiais foram determinadas usando-se a teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para o cálculo da monocamada  $V_m$ .

A monocamada  $V_m$  foi calculada pela interseção e inclinação da relação linear de  $1/\{W [(P_o/P) - 1]\}$  em função de  $P/P_o$ , em que  $W$  é a quantidade adsorvida em  $P/P_o$ , em uma faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,3.

A distribuição de tamanho de poro (PSD) foi calculada pelos métodos macroscópicos BJH (mesoporos), HK e SF (microporos) e DFT (microporos e mesoporos).

A tabela 2 fornece um guia geral para os intervalos típicos de pressão relativa para o cálculo da distribuição de tamanho de poros (LOWELL et al., 2004; ROUQUEROL 1999).

**Tabela 2** - Intervalos de pressão típicos para os métodos de cálculo de distribuição de tamanho de poros

Intervalo P/Po	Modelo
$10^{-7} - 1$	Non-local Density Functional Theory – NLDFT
<0,15	Horvath Kawazoe (HK) – modelo de poros tipo fenda Saito Foley (SF)
<0,15	Saito Foley (SF) – modelo de poros cilíndricos
>0,35	Barrett, Joyner & Halona (BJH)

Fonte: Adaptado Rouquerol (1999)

## 4.2 CÁLCULO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS DE DUAS FASES

A metodologia utilizada para derivar as condições de equilíbrio em sistemas heterogêneos foi baseada nos fundamentos termodinâmicos da literatura (DEHOOF, 2006; GASKEL e LAUGHIN, 2018; KOENRAAD ET AL, 2007; MACHLIN, 2007; MATSUSHITA e MUKAI, 2018, NISHIZAWA, 2008).

O procedimento matemático para derivar as equações que descrevem as condições internas de um sistema em estado de equilíbrio é apresentado e o critério geral para o equilíbrio é desenvolvido a partir da 2ª lei da termodinâmica (DE HOFF, 2006).

As condições gerais de equilíbrio para os sistemas heterogêneos unário e binário, com interfaces curvas levam em consideração:

- Cada fase pode ser tratada como um sistema simples com um grupo de propriedades extensivas e intensivas.
- Para todas as propriedades extensivas o valor para o sistema é a soma dos valores de cada parte.
- Cada fase é um sistema aberto.
- No equilíbrio cada subsistema é um sistema com propriedades constantes.

A estratégia geral para as condições de equilíbrio em sistemas heterogêneos com interfaces curvas é apresentada a seguir:

- Escrever uma expressão para a variação de entropia do sistema em função de T e P. A expressão para a variação de entropia do sistema deve conter a soma das entropias das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , incluindo o termo de excesso de superfície.

- Escrever as restrições para o sistema isolado na forma diferencial.  
 Variação da energia interna,  $dU=0$   
 Variação do volume,  $dV=0$   
 Variação do número de moles,  $dn=0$   
 Na expressão de entropia eliminar as variáveis dependentes utilizando as restrições de sistema isolado.  
 Agrupar os termos iguais.  
 Os coeficientes de cada diferencial são iguais a zero.  
 Resolver a equação para as condições de equilíbrio.
- Condições de equilíbrio  
 Para T e P constantes, G decresce e tem um mínimo no equilíbrio.  
 A temperatura das duas fases deve ser a mesma,  $\Delta T = 0$   
 O potencial químico das duas fases deve ser a mesma,  $\Delta \mu = 0$   
 A pressão das duas fases,  $\Delta P \neq 0$   
 Quando estas 3 condições de equilíbrio são alcançadas a entropia tem um máximo e o critério de equilíbrio é alcançado.

#### **4.2.1 Efeitos das interfaces curvas no equilíbrio termodinâmico de sistemas heterogêneos (unário e binário) de duas fases**

A análise dos efeitos das interfaces curvas no comportamento de sistemas unário e binário, com partículas de tamanho nanométricos, foram realizadas para os sistemas:

- Sistema unário: vapor-líquido em equilíbrio com fase líquida, presente como dispersão utilizando cobre líquido.
- Sistema unário: líquido-sólido com fase sólida em partículas finas aplicadas a metais.
- Sistema binário: sólido-sólido com uma fase consistindo em partículas finamente divididas. Análise da solubilidade de partículas finas aplicadas a soluções diluídas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 EXPERIMENTAL – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15

Foram realizadas 5 sínteses de SBA-15. As amostras de sílica mesoporosa SBA-15 estão listadas na Tabela 3 por quantidade de água de lavagem adicionadas na etapa de filtração.

**Tabela 3** - Amostras de sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada

N	Amostra	Quantidade de água de lavagem
1	AS1-F1	400 ml
2	AS2-F2	200 ml
3	AS3-F3	100 ml
4	AS4-F3	100 ml
5	AS5-F3	100 ml

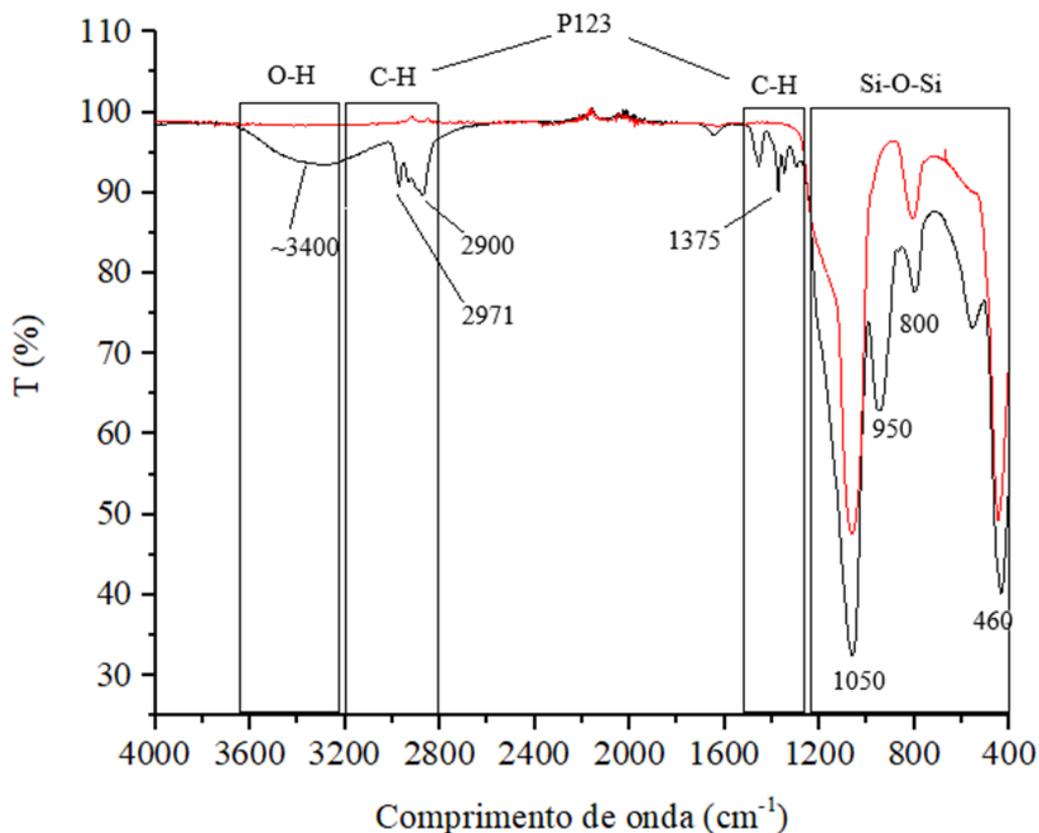
Fonte: Autor

São apresentados os resultados dos ensaios de FTIR e de sorção de gás (N<sub>2</sub>) para as amostras sintetizadas de sílica mesoporosa SBA-15.

#### 5.1.1 FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada por Fourier

Os resultados de FTIR são apresentados na Figura 7, para as amostras de sílica mesoporosa antes e depois da remoção do agente direcionador de estrutura P123.

Os espectros do suporte de SBA-15 não calcinados apresentaram bandas relativas ao estiramento C-H do agente direcionador de estrutura (P123) em 2900 cm<sup>-1</sup> e 2971 cm<sup>-1</sup>. As bandas de deformação da ligação C-H foram observadas em 1375 cm<sup>-1</sup>. O espectro na região do infravermelho mostrou bandas de absorção referentes às vibrações da sílica entre 1050 e 1250 cm<sup>-1</sup>. A banda em 950 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento da ligação Si-OH. A banda em torno de 800 cm<sup>-1</sup> é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e a banda em torno de 460 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao modo de vibração de deformação de Si-O-Si. A banda larga na região de 3100 a 3700 cm<sup>-1</sup> relaciona -se aos modos de estiramento da ligação O-H da água e dos grupos Si-OH.



**Figura 7** - Espectros de FTIR de amostras de sílica porosa SBA-15 antes e após calcinação

A Tabela 4 mostra as atribuições das bandas no espectro de FTIR para as amostras sintetizadas de sílica mesoporosa SBA-15 antes da calcinação.

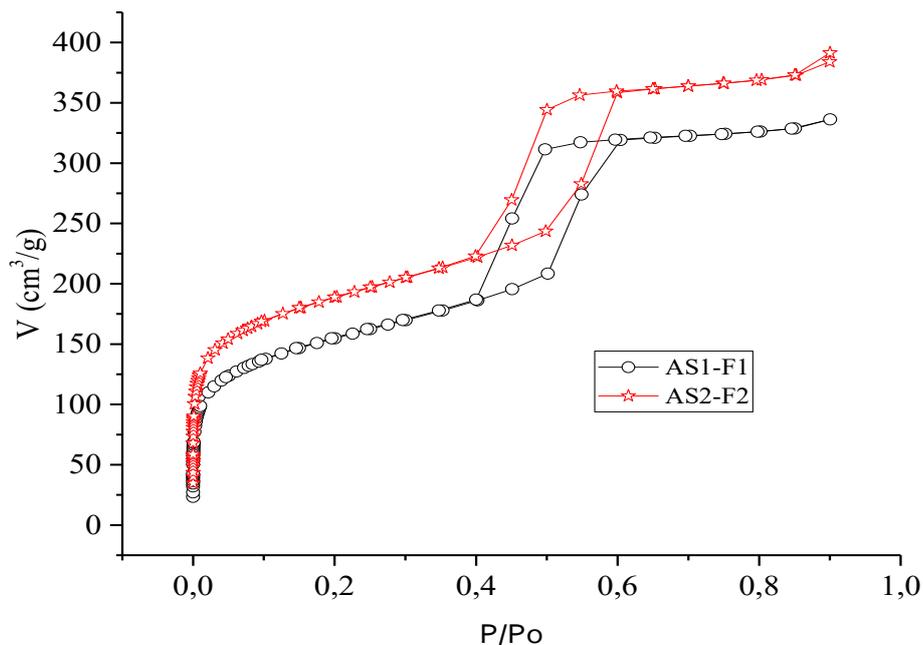
Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição (ν: estiramento, δ:deformação)
460	ν(Si-O-Si)
800	ν(Si-O-Si)
950	ν(Si-O-Si)
1050	ν(Si-O-Si)
1250-1500	δ(C-H)
2800-3200	ν(C-H)
~3400	ν(O-H)

Fonte: BJÖRK (2017), WANG et al. (2005)

Após a calcinação pode ser observado que o surfactante foi removido dos poros após calcinação (picos ~1250 a 1500 cm<sup>-1</sup> e ~ 2800 a 3100 cm<sup>-1</sup>).

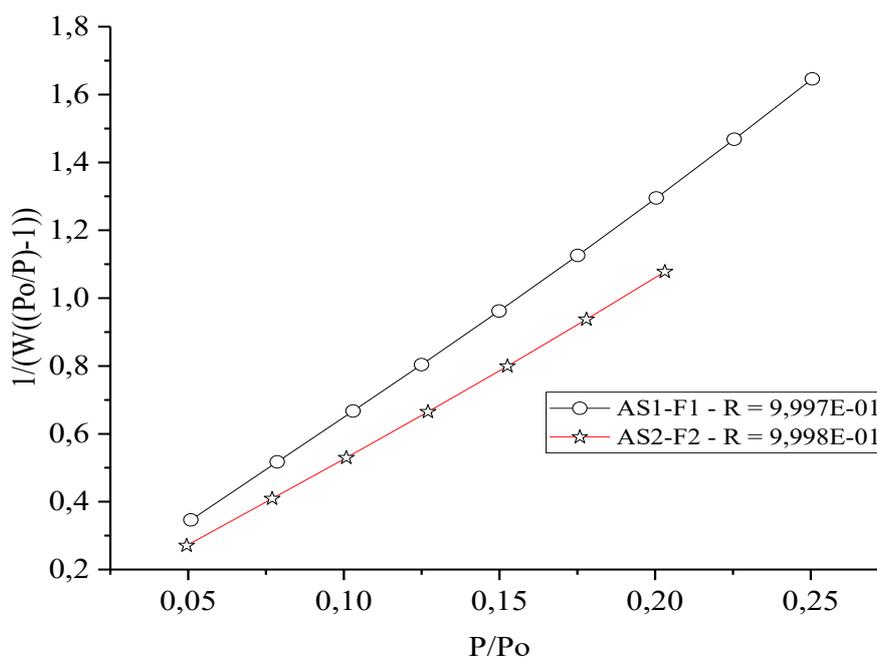
### 5.1.2 Isotermas de adsorção ( N<sub>2</sub>, 77 K), área superficial específica e distribuição de tamanho de poros

O ensaio experimental de sorção de gás (N<sub>2</sub>, 77 K) (Figura 8) apresentou uma isoterma de adsorção tipo IV, histerese H1, típica de material mesoporoso de sílica SBA-15 no intervalo de P/P<sub>0</sub>(0,4-0,6). A capacidade de adsorção de gás da amostra AS2-F2 apresentou um resultado 16% maior que a amostra AS1-F1.



**Figura 8** - Isotermas de adsorção - amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2)

A área superficial foi calculada a partir da isoterma de adsorção experimental (Figura 8). A quantidade adsorvida W(g/g) foi obtida da relação linear de  $1/\{W[(P_0/P) - 1]\}$  em função de P/P<sub>0</sub>. A regressão linear, na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,25 (Figura 9) para as amostras de sílica mesoporosa mostrou os coeficientes de correlação (AS1-F2, r = 0,9997) e (AS2-F2, r = 0,9998). Os resultados do cálculo da área superficial específica são apresentados na Tabela 5, com valores de C > 0 para validar o cálculo para microporos.



**Figura 9** - Relação de  $1/(W((Po/P) - 1))$  em função de  $P/Po$  – amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2)

**Tabela 5** - Área superficial específica – amostras sílica mesoporosa AS1-F1 e AS2-F2

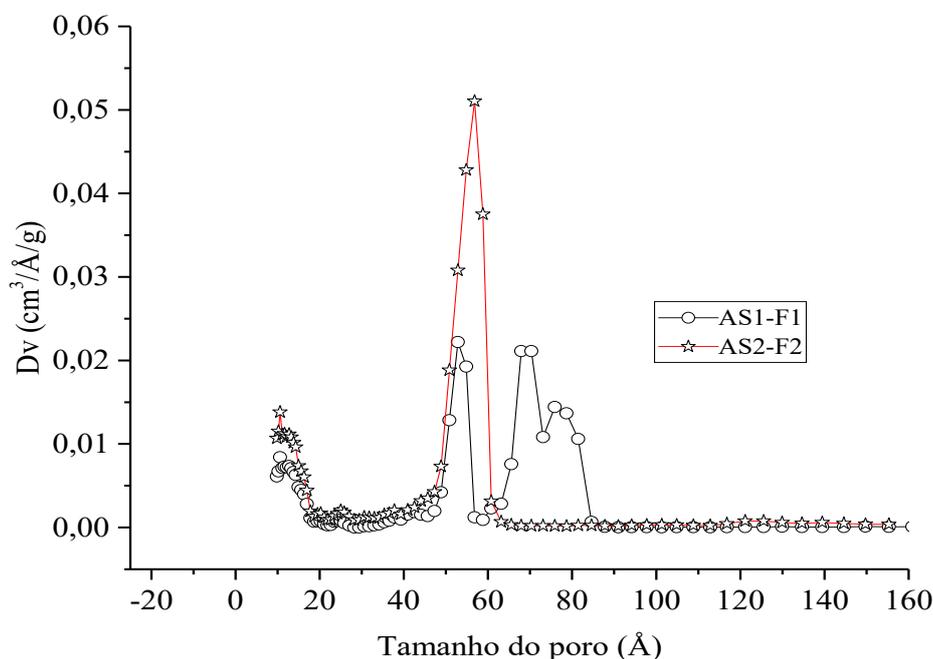
Amostras	Inclinação	Interseção	Coefficiente de correlação (r)	Vm (cm <sup>3</sup> /g)	C	Area (m <sup>2</sup> /g)
AS1-F1	6,480	1,560 x 10 <sup>-2</sup>	0,9997	1,23 x 10 <sup>2</sup>	4,160 x 10 <sup>2</sup>	5,370 x 10 <sup>2</sup>
AS2-F2	5,246	4,390 x 10 <sup>-2</sup>	0,9998	1,52 x 10 <sup>2</sup>	4,197 x 10 <sup>2</sup>	6,634 x 10 <sup>2</sup>

Fonte: o autor

As amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2) utilizando a mesma rota de síntese, com variação na quantidade de água na filtração à vácuo, apresentaram valores diferentes de capacidade de adsorção, área superficial e distribuição de poros. A utilização de menor quantidade de água de lavagem para a amostra AS2-F2 resultou em volume de adsorção (16% maior que para a amostra AS1-F1) e área superficial (23% maior que para a amostra AS1-F1).

A distribuição de tamanho de poros por NLDFT é mostrada na Figura 10. A amostra AS1-F1 mostrou uma distribuição de mesoporos em um intervalo de 5,0 a 8,5 nm, maior que a apresentada pela amostra AS2-F2 com intervalo de 4,0 a 6,0 nm.

Nesta rota de síntese em meio ácido, o ácido clorídrico por ser volátil (ponto de ebulição  $T = -85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é totalmente eliminado na fase posterior à filtração juntamente com o surfactante à temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Segundo Zhao et al. (1998) não é necessário uma etapa de lavagem com água durante a filtração à vácuo.

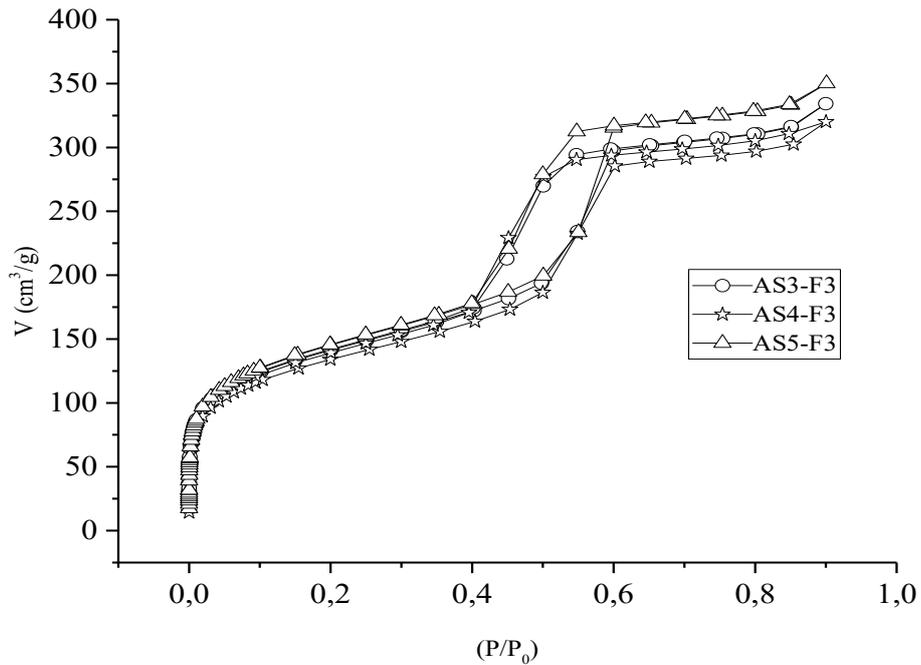


**Figura 10** - Distribuição do tamanho de poros NLDFT - amostras de sílica mesoporosa com adição de 400 ml de água (AS1-F1) e 200 ml de água (AS2-F2)

Considerando a importância de obter um material de sílica SBA-15, com uma distribuição de tamanho de poros reprodutível, foram realizados novos ensaios com controle da quantidade de água na etapa de filtração. Os resultados são apresentados na próxima seção.

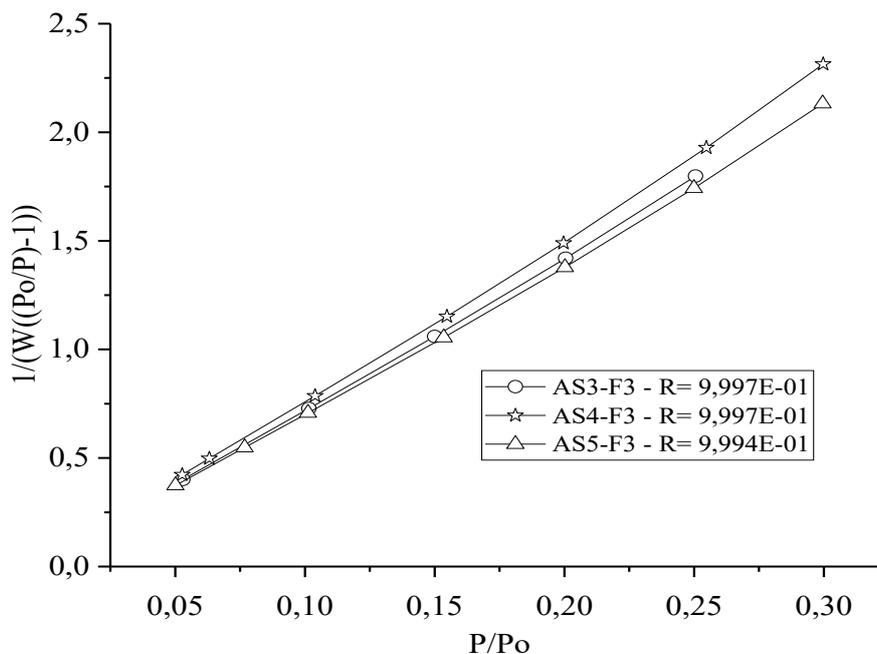
#### 5.1.2.1 Avaliação dos métodos de cálculo de distribuição de poros – BJH, HK, SF, NLDFT

As isotermas de adsorção para as amostras AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3 são mostradas na Figura 11. Apresentaram isoterma de adsorção tipo IV e histerese tipo H1, típicas de sílica SBA-15, no intervalo de pressão  $P/P_0$  (0,4-0,6).



**Figura 11-** Isoterma de adsorção - amostras de sílica mesoporosa com adição de 100 ml de água (AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3)

A área superficial foi calculada a partir da isoterma de adsorção experimental (Figura 11). A quantidade adsorvida  $W(\text{g/g})$  foi obtida da relação linear de  $1/\{W[(P_0/P) - 1]\}$  em função de  $P/P_0$ . A regressão linear, na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,25 (Figura 12) para as amostras de sílica mesoporosa mostrou os coeficientes de correlação (AS3-F3,  $r = 0,9997$ ), (AS4-F3,  $r = 0,9997$ ) e (AS5-F3,  $r = 0,9994$ ). Os resultados do cálculo da área superficial específica são apresentados na Tabela 6, com valores de  $C > 0$  para validar o cálculo para microporos.



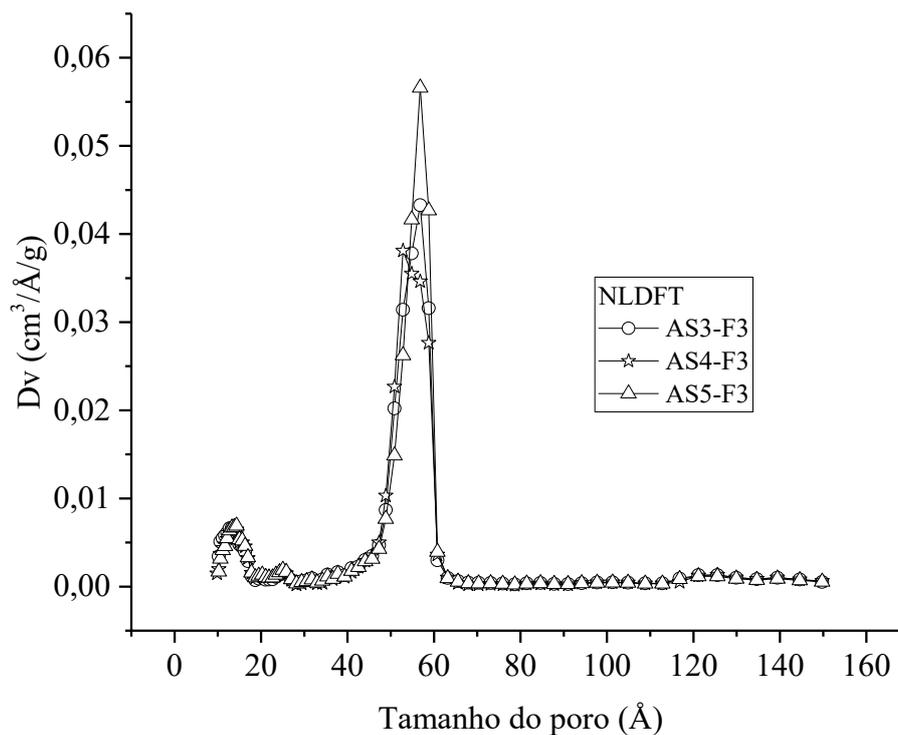
**Figura 12** - Relação de  $(1/W((P_o/P)-1))$  em função de  $P/P_o$  – amostras de sílica mesoporosa AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3 com adição de 100 ml de água

**Tabela 6** - Área superficial específica – amostras de sílica mesoporosa AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3

Amostras	Inclinação	Interseção	Coefficiente de correlação (r)	Vm (m <sup>3</sup> /g)	C	Area (m <sup>2</sup> /g)
AS3-F3	7,057	1,493 x 10 <sup>-2</sup>	0,9997	1,130 x 10 <sup>2</sup>	4,74 x 10 <sup>2</sup>	4,925 x 10 <sup>2</sup>
AS4-F3	7,591	0,333 x 10 <sup>-2</sup>	0,9997	1,050 x 10 <sup>2</sup>	4,71 x 10 <sup>2</sup>	4,590 x 10 <sup>2</sup>
AS5-F3	7,000	0,236 x 10 <sup>-2</sup>	0,9994	1,140 x 10 <sup>2</sup>	2,97 x 10 <sup>3</sup>	4,974 x 10 <sup>2</sup>

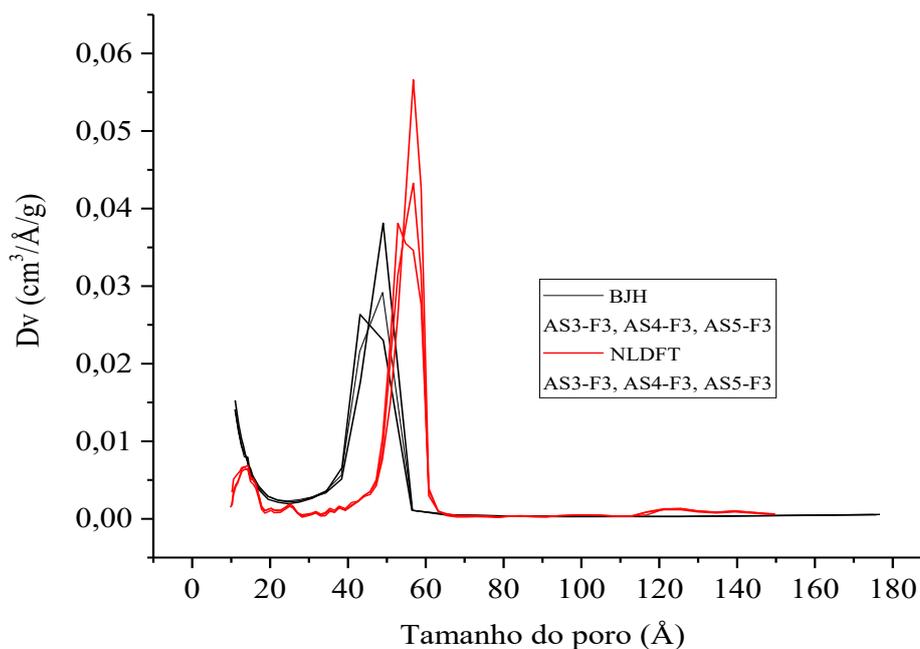
Fonte: o autor

A distribuição do tamanho de poros pelo método NLDFT mostrado na Figura 13 foi calculado para as seguintes condições: material de referência (sílica mesoporosa SBA-15, poros cilíndricos, poros independentes). Mostrou uma distribuição de mesoporos (4-6 nm) e microporos (1,5-2,0 nm), para todas as amostras, compatível com o material de referência.



**Figura 13** - Distribuição tamanho de poros (NLDFT) – amostras de sílica mesoporosa com adição de 100 ml de água AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3

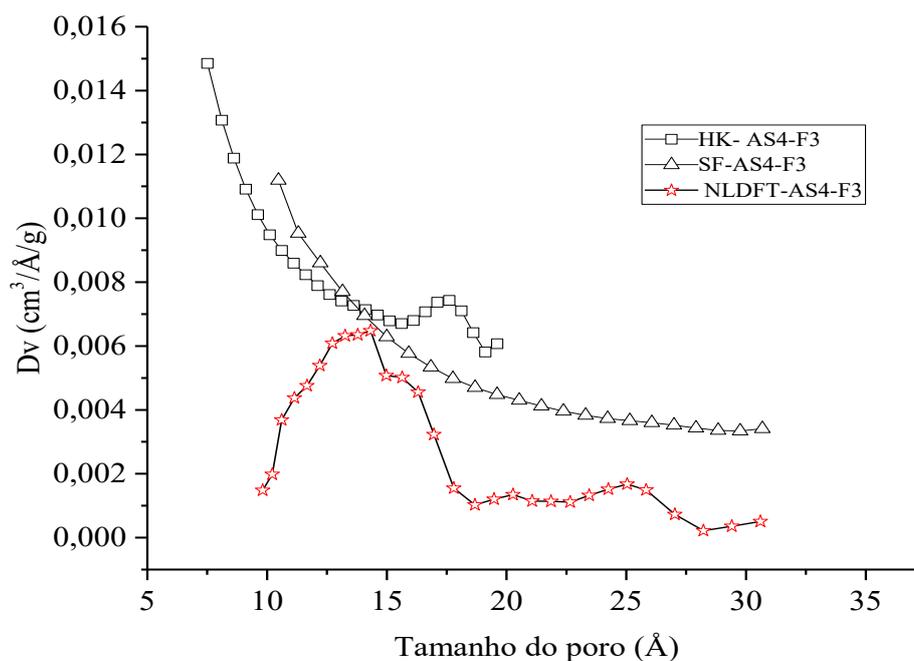
A distribuição de tamanho de poros pelos métodos NLDFT e BJH são mostrados na Figura 14. O método BJH no intervalo de aplicabilidade  $P/P_0 > 0,35$  mostra uma distribuição de mesoporos no intervalo de tamanho de poros (3,5 - 5,5 nm), enquanto o método NLDFT mostra uma distribuição entre 4,0 e 6,0 nm.



**Figura 14** - Distribuição tamanho de poros (NLDFT e BJH) – amostras de sílica mesoporosa com adição 100 ml de água AS3-F3, AS4-F3 e AS5-F3

A Figura 15 mostra a distribuição de tamanho de poros calculados para microporos (< 2 nm) para os métodos HK (geometria poro tipo fenda) e SF (poro tipo cilíndrico) e NLDFT (poro tipo cilíndrico). Em poros menores que 1,5 nm, as interações de atração fluido-parede dos poros são dominantes, e os métodos baseados na equação de Kelvin (BJH, HK, SF) não descrevem os mecanismos subjacentes da adsorção. O método NLDFT permite uma descrição do preenchimento dos poros, no intervalo de  $P/P_0$  ( $10^{-7}$ -1) e para microporos maior que 1,0 nm.

No entanto, é importante que o modelo de poros disponível no software do equipamento BET seja compatível com o material a ser caracterizado.



**Figura 15** - Distribuição tamanho de poros para poros < 30Å (HK, SF, NLDFT) – amostras de sílica mesoporosa com adição de 100 ml de água AS4-F3

## 5.2 EFEITOS DAS INTERFACES CURVAS NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS (UNÁRIO E BINÁRIO) DE DUAS FASES

A derivação das equações, critérios e condições de equilíbrio para sistemas heterogêneos de duas fases com interfaces curvas estão descritas no ANEXO 1 (Equações 15 a 61), conforme metodologia descrita na seção 3.2.

### 5.2.1 Sistema unário: vapor-líquido em equilíbrio com fase líquida, presente como dispersão utilizando cobre líquido

O sistema unário foi analisado para o efeito da interface curva na pressão de vapor para as condições de  $T=cte$  e para  $P=cte$ , com fator geométrico esférico  $\rightarrow \mathcal{H} = 1/r$ .

### 5.2.1.1 Efeito da interface curva na pressão de vapor a uma dada temperatura, T=cte

A Equação 27 (ANEXO 1) descreve a mudança na pressão de vapor como função da curvatura para cada temperatura ao longo da curva de líquido-vapor.

$$P(\mathcal{H}) = P(0) e^{\frac{2\gamma V^L}{RT} \mathcal{H}} = P(\mathcal{H} = 0) e^{\lambda_v \mathcal{H}} \quad (27)$$

Onde  $\lambda_v$  é a escala de comprimento de capilaridade para sistema líquido-vapor.

$$\lambda_v = \frac{2\gamma V^L}{RT}, \lambda_v > 0 \quad (28)$$

A aplicação da Equação 27 para um sistema líquido-vapor de cobre líquido a T= 1400 K é mostrado a seguir.

A Tabela 7 mostra as propriedades do cobre líquido a T=1400 K.

**Tabela 7** - Propriedades do cobre líquido a T=1400 K

Temperatura (K)	Energia livre interfacial específica $\gamma$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	Comprimento de capilaridade $\lambda_v$ (cm)	Volume líquido $V^L$ (cm <sup>3</sup> /mol)
1400	1300	$1,67 \times 10^{-7}$	7,11

Fonte: DeHoof (2006)

Considerações:

- Curvatura média local  $\mathcal{H} > 0$ , superfície convexa em relação à fase  $\beta$
- $\mathcal{H} = \frac{1}{2} (k_1 + k_2)$
- Interface plana -  $\mathcal{H} = 0$
- Interface curva – geometria esférica,  $\mathcal{H} = 1/r$
- r – raio da partícula

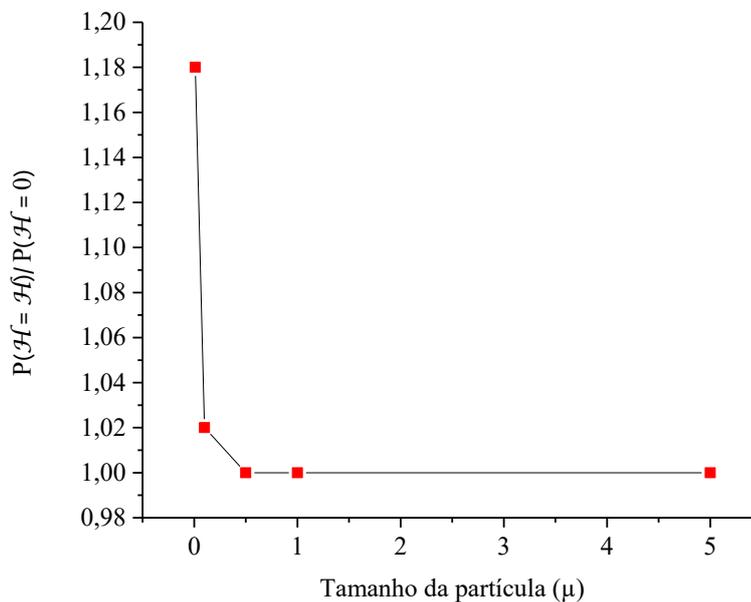
A influência da interface curvas na pressão de vapor, em função do tamanho da partícula, foi calculada pela Equação 27 e os resultados são apresentados na Tabela 8. A Figura 16 mostra a relação (interface curva/interface plana) e o efeito na pressão de vapor, em função do tamanho da partícula.

**Tabela 8** - Efeito das interfaces curvas na pressão de vapor, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (cobre) a  $T=cte$ ,  $H=1/r$

Tamanho da partícula ( $\mu$ )	$\lambda_v \mathcal{H}$	$P(\mathcal{H} = 1/r) / P(\mathcal{H} = 0)$
5	3,29E-04	1,00E+00
1	1,64E-03	1,00E+00
0,5	3,29E-03	1,00E+00
0,1	1,64E-02	1,02E+00
0,01	1,64E-01	1,18E+00

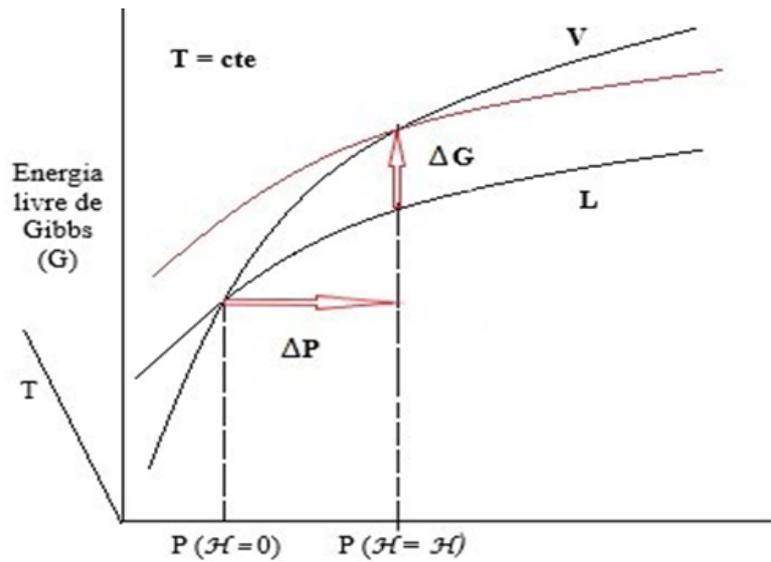
Fonte: o autor

O valor da curvatura média local,  $\mathcal{H}$ , aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Para valores de  $\lambda_v \mathcal{H} > 0,01$  ( $\lambda_v \mathcal{H} \ll 1$ ) a pressão de vapor aumenta para o sistema unário a  $T=1400$  K, contendo cobre líquido em dispersão, para tamanhos de partículas  $r < 1 \mu$  ( $10^{-4}$  cm).



**Figura 16** - Efeito das interfaces curvas na pressão de vapor, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (cobre) a  $T=cte$ ,  $H=1/r$

O excesso de energia de Gibbs ( $\Delta G^{exc} > 0$ ), na interface curva, desloca a curva de equilíbrio líquido-vapor, com conseqüente aumento da pressão de vapor, representado no diagrama de fase (Gibbs x P), mostrado na Figura 17.



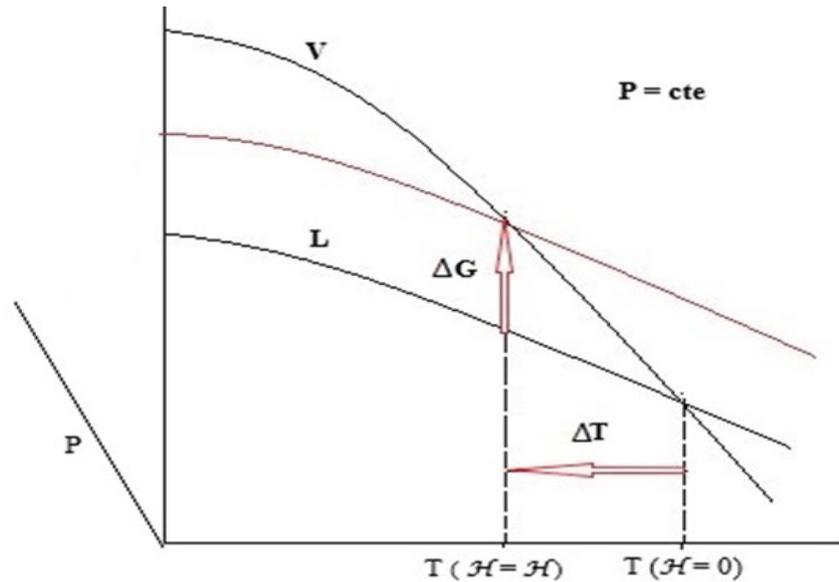
**Figura 17** - Representação em diagrama de fase (Gibbs x P) do efeito da interface curva (H) na pressão de vapor a  $T=cte$

#### 5.2.1.1 Efeito da interface curva na temperatura de vapor a uma dada pressão, $P = cte$

A aplicação da Equação 32 (ANEXO 1) para um sistema vapor-líquido de cobre é mostrado a seguir.

$$T(\mathcal{H}) = T(\mathcal{H} = 0) - \left( \frac{2\gamma V^L}{\Delta S} \right) d\mathcal{H} \quad (32)$$

A Figura 18 mostra o excesso da energia de Gibbs e os efeitos na mudança do limite de fase para o sistema unário vapor-líquido, com interfaces curvas, em função da diminuição do tamanho da partícula, a  $P = cte$ . Para valores de tamanho de partículas  $r < 1\mu$ ) o excesso de energia de Gibbs ( $\Delta G^{exc} > 0$ ) na interface curva desloca a curva de equilíbrio líquido-vapor, com conseqüente diminuição da temperatura de vapor.



**Figura 18** - Representação em diagrama de fase (Gibbs x T) do efeito da interface curva (H) na pressão de vapor a P=cte

### 5.2.2 Sistema unário: líquido-sólido em equilíbrio com fase sólida, presente como dispersão

O sistema unário foi analisado para o efeito da interface curva no ponto de fusão para as condições de  $P = \text{cte}$ , com fator geométrico esférico  $\rightarrow \mathcal{H} = 1/r$ .

A Equação 37 (ANEXO 1) descreve a mudança na temperatura como função da curvatura para cada pressão, ao longo da curva de sólido-líquido.

$$T(\mathcal{H}) = T(\mathcal{H} = 0) \left( 1 - \frac{2\gamma V^S}{\Delta H} \mathcal{H} \right) = T(\mathcal{H} = 0) (1 - \lambda_m \mathcal{H}) \quad (37)$$

$$\lambda_m = \frac{2\gamma V^S}{T \Delta S} = \frac{2\gamma V^S}{\Delta H} \quad (38)$$

Onde  $\lambda_m$  é a escala de comprimento de capilaridade para fusão

$$\text{O calor de fusão é } \Delta H = T(\mathcal{H} = 0) \Delta S \quad (39)$$

$$\Delta S > 0$$

A aplicação da Equação 37 para metais é apresentada a seguir.

Considerações:

- Curvatura média local  $\mathcal{H} > 0$ , superfície convexa em relação à fase  $\beta$
- $\mathcal{H} = \frac{1}{2} (k_1 + k_2)$
- Interface plana -  $\mathcal{H} = 0$
- Interface curva – geometria esférica,  $\mathcal{H} = 1/r$
- $r$  – raio da partícula
- $\lambda_m = 0,4$  nm, valor típico para metais

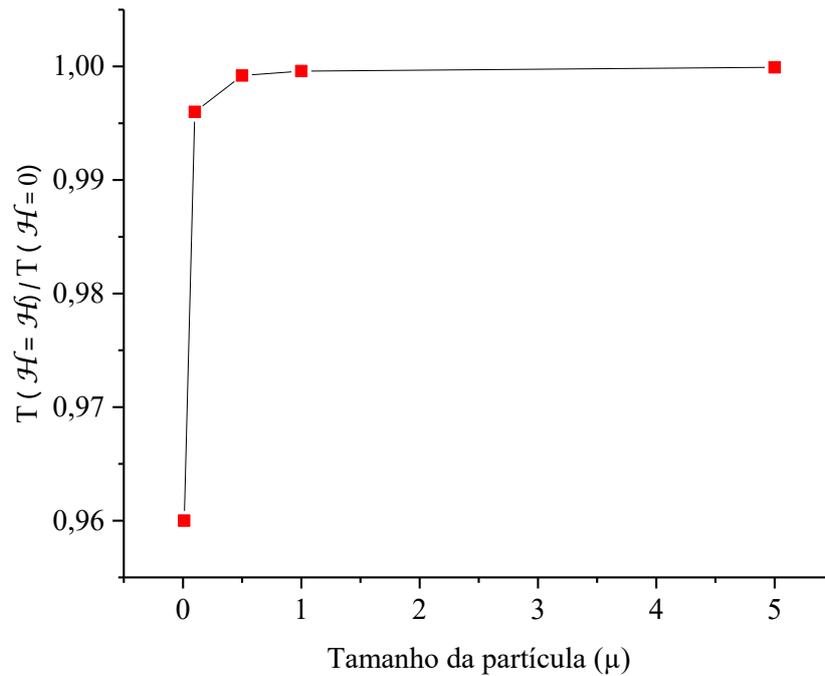
A influência das interfaces curvas no ponto de fusão, em função do tamanho da partícula, foi calculada pela Equação 37 e os resultados são apresentados na Tabela 9. A Figura 19 mostra a relação (interface curva/interface plana) e o efeito ponto de fusão, em função do tamanho da partícula.

**Tabela 9** - Efeito das interfaces curvas na temperatura de fusão, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (metais),  $H = 1/r$

Tamanho da partícula ( $\mu$ )	$\lambda_m \mathcal{H}$	$T(\mathcal{H} = 1/r) / T(\mathcal{H} = 0)$
5	8,00E-05	1,00E+00
1	4,00E-04	1,00E+00
0,5	8,00E-04	9,99E-01
0,1	4,00E-03	9,96E-01
0,01	4,00E-02	9,60E-01

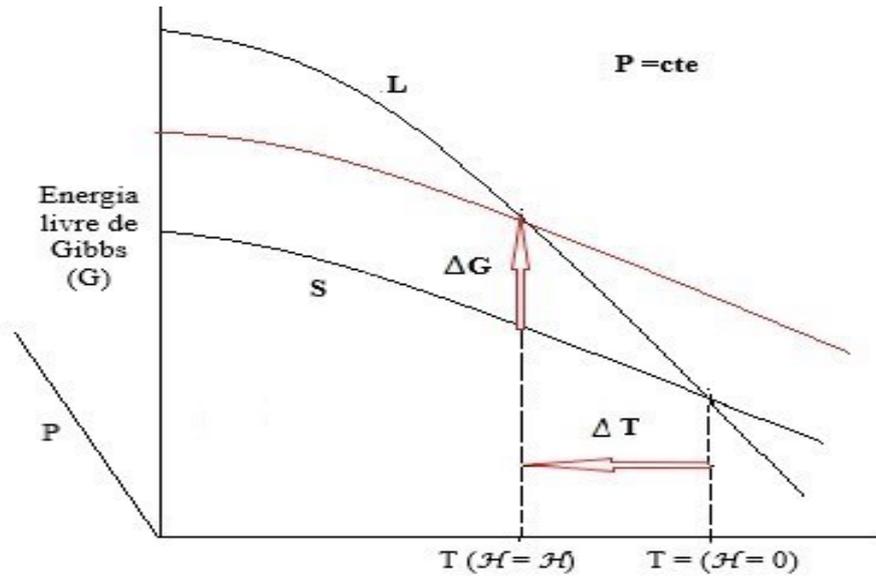
Fonte: o autor

O valor da curvatura média local,  $\mathcal{H}$ , aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Para valores de  $\lambda_m \mathcal{H} > 0,01$  ( $\lambda_m \mathcal{H} \ll 1$ ) há um abaixamento do ponto de fusão para o sistema unário de metais para tamanhos de partículas  $r < 1 \mu$  ( $10^{-4}$  cm).



**Figura 19** - Efeito das interfaces curvas no ponto de fusão, em função do tamanho das partículas, para sistema unário (metais),  $H = 1/r$

A Figura 20 mostra o excesso da energia de Gibbs e os efeitos na mudança do limite de fase para o sistema unário líquido-sólido, com interfaces curvas, em função da diminuição do tamanho da partícula a  $P = \text{cte}$ . Para valores de tamanho de partículas  $r < 1\mu$ ) o excesso de energia de Gibbs ( $\Delta G^{\text{exc}} > 0$ ) na interface curva desloca a curva de equilíbrio líquido-sólido, com conseqüente diminuição da temperatura de fusão.



**Figura 20** - Representação em diagrama de fase (Gibbs x T) do efeito da interface curva (H) na temperatura de fusão a  $P=cte$ .

### 5.2.3 Sistema binário: sólido-sólido com uma fase consistindo em partículas finamente divididas. Análise da solubilidade de partículas finas aplicadas a soluções diluídas.

O sistema binário foi analisado para o efeito da interface curva na solubilidade de partículas finas aplicadas às soluções diluídas para as condições de  $P=cte$ , com fator geométrico esférico  $\rightarrow \mathcal{H} = 1/r$ .

A Equação 59 e 60 (ANEXO 1), para a composição do componente 1 e 2 na fase  $\alpha$ , descrevem a mudança na composição como função da curvatura para pressão e temperatura constantes, ao longo da curva de sólido-sólido.

$$X_2^\alpha(\mathcal{H}) = X_2^\alpha(\mathcal{H} = 0)e^{\lambda^\alpha d\mathcal{H}} \quad (59)$$

$$X_1^\alpha(\mathcal{H}) = X_1^\beta(\mathcal{H} = 0)e^{-\lambda^\alpha d\mathcal{H}} \quad (60)$$

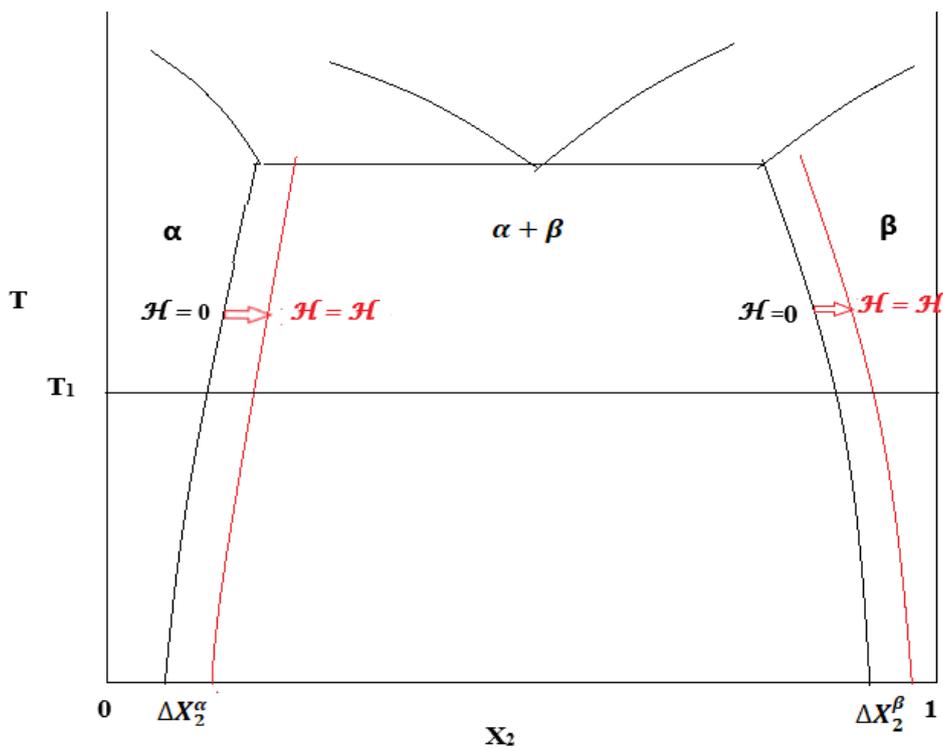
$$\text{Onde, } \lambda^\alpha = \frac{2\gamma V^\beta}{RT} \quad (61)$$

A aplicação da Equação 59 e 60 para um sistema binário sólido-sólido com uma fase consistindo em partículas finamente divididas é apresentada a seguir.

Considerações:

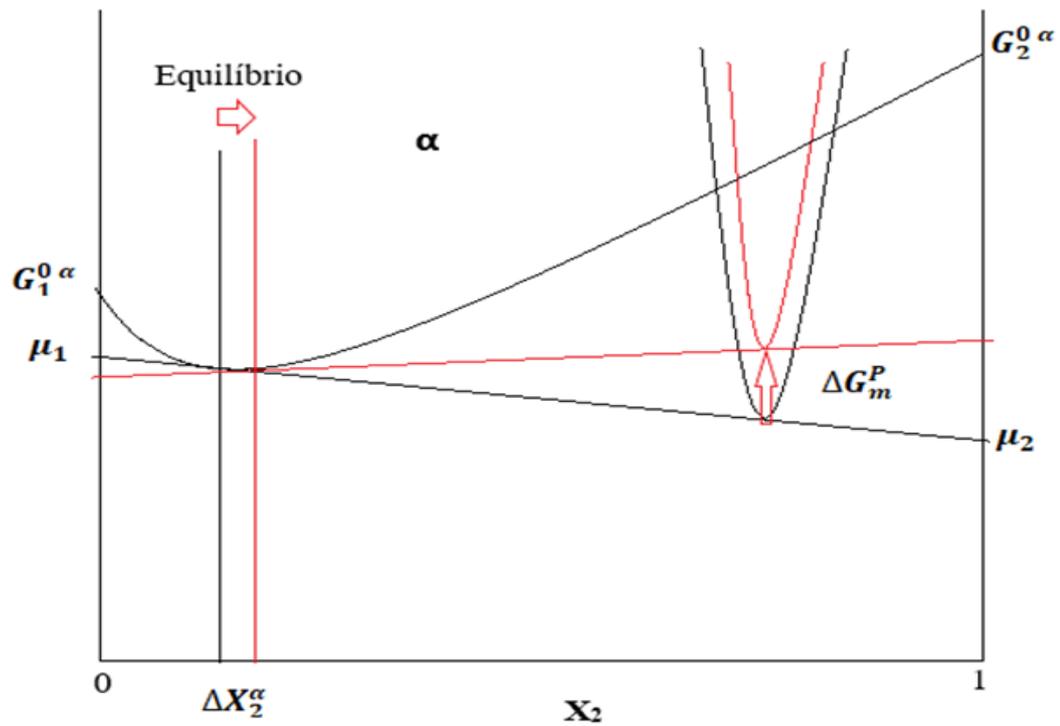
- Sistema unário de 2 fases, 2 componentes,  $f=2$
- Fases diluídas
- Fase sólida –  $\alpha$
- Fase sólida –  $\beta$
- $X$  – Composição do componente 2
- $\mu = f(T, P, X)$
- Interface plana,  $\mathcal{H} = 0$
- Interface curva,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}$

A Figura 21 mostra o efeito da interface curva na composição de um sistema binário com duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ .



**Figura 21-** Representação em diagrama de fase  $T \times X_2$  ( $T=\text{cte}$ ,  $P=\text{cte}$ ) do efeito da interface curva na composição de um sistema binário, duas fases ( $\alpha$  -  $\beta$ )

A Figura 22 mostra o excesso da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) e os efeitos na mudança na composição do sistema binário sólido-sólido, com interfaces curvas, em função da diminuição do tamanho da partícula.



**Figura 22** - Representação em diagrama de fase (Gibbs x  $X_2$ ), do efeito da interface curva (H) na composição de um sistema binário, fases ( $\alpha$  - $\beta$ ), T=cte e P=cte

Conclusão geral: O excesso de energia de Gibbs (associada as interfaces curvas), calculada a partir das condições de equilíbrio termodinâmico, possibilitou prever o efeito das interfaces curvas nas propriedades dos sistemas heterogêneos unários e binários, com interfaces curvas.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma análise crítica da revisão da caracterização de materiais hierárquicos interconectados, por adsorção a gás, utilizando o modelo atual de poros independentes. Um material micro-mesoporoso de sílica (SBA-15) foi sintetizado por rota de Zhao (1998), analisada por FTIR e caracterizada por adsorção de gás ( $N_2$ , 77 K). A determinação da área superficial das amostras foi realizada pela teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET), adotando os critérios de intervalos de validade para microporos. A distribuição do tamanho de poros foi realizada pelos métodos macroscópicos baseados na equação de Kelvin (BJH, HK, SF) e microscópico baseado na teoria do funcional da densidade (DFT). Foi investigada a influência da quantidade de água de lavagem na etapa de síntese de SBA-15 para obter um material reprodutível de distribuição de tamanho de poros. Os efeitos das interfaces curvas em sistemas heterogêneos de duas fases foram realizados pela derivação das condições de equilíbrio termodinâmico (térmico, químico e mecânico) e a aplicação das equações para os sistemas selecionados: i) unários (vapor-líquido em equilíbrio com fase líquida, presente como dispersão utilizando cobre líquido) e (líquido-sólido com fase sólida em partículas finas aplicadas a metais e ii) sistema binário (sólido-sólido com uma fase consistindo em partículas finamente divididas. Esses sistemas foram representados em diagrama de fases e em diagrama de Gibbs.

As principais conclusões obtidas foram:

- A revisão teórica da interconectividade de poros hierárquicos mostrou que as isotermas de adsorção de materiais micro-mesoporosos nem sempre podem ser descritas como uma superposição das isotermas de microporos e mesoporos. A compreensão dos mecanismos de adsorção, a análise por adsorção avançada e a varredura de histerese podem auxiliar na interpretação dos resultados da caracterização por adsorção, utilizando modelo de poros independentes.
- Os espectros de FTIR das amostras de sílica mesoporosa antes e após calcinação mostraram que o agente direcionador de estrutura P123 foi removido. Banda de estiramento C-H (2800 a 3100  $cm^{-1}$ ) e banda de deformação C-H (1250 a 1500  $cm^{-1}$ ).
- Na síntese de SBA-15 a quantidade de água de lavagem dos sólidos precipitados afeta a distribuição de tamanho de poros. Para uma quantidade de 400 ml a distribuição resultou em um intervalo de tamanho de mesoporos entre 5,0 e 8,5 nm, enquanto a

utilização de 100 ml (3 amostras) apresentou resultados reprodutíveis com distribuição uniforme de mesoporos, em um intervalo de tamanho de poros entre 4,0 e 6,0 nm.

- O cálculo da área superficial para a sílica micro-mesoporosa SBA-15 mostrou coeficientes de correlação  $r > 0,9990$  e  $C > 0$  validando o cálculo para os microporos presentes nas amostras micro-mesoporosas.
- Os métodos macroscópicos para cálculo da distribuição de poros nas amostras de sílica SBA-15 baseados na equação de Kelvin subestimam o tamanho de mesoporos e microporos comparados com o método baseado em DFT.
  - ✓ O método BJH para cálculo da distribuição de mesoporos apresentou intervalos de 3,5 a 5,5 nm enquanto o método NLDFT apresentou mesoporos no intervalo de 4,0 a 6,0 nm.
  - ✓ Os métodos HK e SF para cálculo da distribuição de microporos apresentaram tamanho de poros menores que 1,5 nm, inexistentes no método NLDFT.
- A aplicação das condições de equilíbrio termodinâmico (térmico, mecânico e químico) para sistemas heterogêneos com interfaces curvas, inserindo o fator geométrico para o equilíbrio mecânico ( $dP^\beta = dP^\alpha + 2\gamma d\mathcal{H}$ ), mostrou que os sistemas unários e binários selecionados neste trabalho apresentaram uma mudança nas propriedades, para partículas nanométricas com dimensões menores que 1  $\mu$ .
- O excesso de energia de Gibbs (associada as interfaces curvas), calculada a partir das condições de equilíbrio termodinâmico, possibilitou prever o efeito das interfaces curvas nas propriedades dos sistemas heterogêneos unários e binários com partículas nanométricas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou que a pesquisa, em materiais porosos hierárquicos nanoestruturados, podem ser continuados para:

- Avaliar a correlação da quantidade água de lavagem na síntese de sílica mesoporosa SBA-15 e o pH da solução contendo os sólidos precipitados.
- Estudar a correlação de microporos/mesoporos em sólidos porosos nanoestruturados e o desempenho como adsorvente (experimental e simulação).
- Estudar materiais com poros interconectados desordenados (experimental e simulação).
- Estudar a correlação microestrutura-propriedade de materiais porosos por equilíbrio termodinâmico (simulação e experimental).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BJÖRK, E. M. Synthesizing and characterizing mesoporous silica SBA-15: A hands-on laboratory experiment for undergraduates using various instrumental techniques. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 1, p. 91–94, 2017.
- BONNET, F. et al. On Condensation and Evaporation Mechanisms in Disordered Porous Materials. **Langmuir**, v. 35, n. 15, p. 5140–5150, 16 abr. 2019.
- CHEN, L. H.; LI, Y.; SU, B. L. Hierarchy in materials for maximized efficiency. **National Science Review**, v. 7, n. 11, p. 1626–1630, 2020.
- CIMINO, R. et al. Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 76–89, 2013.
- COASNE, B. et al. Molecular simulation of adsorption and transport in hierarchical porous materials. **Langmuir**, v. 29, n. 25, p. 7864–7875, 2013.
- COASNE, B. Multiscale adsorption and transport in hierarchical porous materials. *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 4078–4094, 2016.
- COASNE, B.; GUBBINS, K. E.; PELLENQ, R. J. M. Domain theory for capillary condensation hysteresis. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 2, p. 1–9, 2005.
- CREAMER, A. E.; GAO, B. Critical Review. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 7276–7289, 2016.
- CYCHOSZ, K. A. et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 389–414, 2017.
- CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. **Engineering**, v. 4, n. 4, p. 559–566, 2018.
- DANTAS, S. et al. Phase Behavior and Capillary Condensation Hysteresis of Carbon Dioxide in Mesopores. **Langmuir**, v. 35, n. 35, p. 11291–11298, 3 set. 2019.
- DANTAS, S. et al. Pore size characterization of micro-mesoporous carbons using CO<sub>2</sub> adsorption. **Carbon**, v. 173, p. 842–848, 1 mar. 2021.
- DE MIGUEL, R.; RUBÍ, J. M. Gibbs thermodynamics and surface properties at the nanoscale. **Journal of Chemical Physics**, v. 155, n. 22, 14 dez. 2021.
- DEHOFF, R. T. **Engineering of microstructures. Materials Research**, v. 2, n. 3, p. 111–126, 1999.
- DEHOFF, R. T. **Thermodynamics in Material Science**. Second Edition, Taylor & Francis Group, 2006.

DO, D. D.; DO, H. D. Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: A review. **Adsorption Science and Technology**, v. 21, n. 5, p. 389–424, 2003.

ELLIOTT, J. A. W. Surface thermodynamics at the nanoscale. *Journal of Chemical Physics*American Institute of Physics Inc., , 21 maio 2021.

EVANS, R.; MARCONI, U. M. B.; TARAZONA, P. Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points. **The Journal of Chemical Physics**, v. 84, n. 4, p. 2376–2399, 1985.

FAN, C.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. On the cavitation and pore blocking in slit-shaped ink-bottle pores. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 3511–3526, 2011.

GALARNEAU, A. et al. Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. **Langmuir**, v. 30, n. 44, p. 13266–13274, 2014.

GASKEL, D. ; LAUGHIN, D. **Introduction to Thermodynamics of material**. CRC Press. 6 ed., 2018.

GELB, L. D.; GUBBINS, K. E. Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study. **Langmuir**, v. 15, n. 2, p. 305–308, 1999.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academic Press.1982.

GUBBINS, K. E. et al. The role of molecular modeling in confined systems: Impact and prospects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 1, p. 58–85, 2011.

HORIKAWA, T.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, n. 1, p. 40–58, 2011.

JAGIELLO, J.; JARONIEC, M. 2D-NLDFT adsorption models for porous oxides with corrugated cylindrical pores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 588–597, 15 dez. 2018.

JAKUBOV, T.S. (2003). **Adsorption by Carbons**. Bottani & Tascón.2003.

KINGERY, W.D. et al. **Introduction to Ceramics**. Wiley, 1976.

KIKKINIDES, E. S.; MONSON, P. A.; VALIULLIN, R. Sorption Isotherm Reconstruction and Extraction of Pore Size Distributions for Serially Connected Pore Model (SCPM) Structures Employing Algorithmic and Statistical Models. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 39, p. 21591–21607, 1 out. 2020.

KOENRAAD, G. F. JANSSENS, K. G. F.; RAABE, D.; KOZESCHNIK, E.; MIODOWNIK, M. A.; NESTLER, B. **Computacional Materials Engineering: An Introduction to Microstructure Evolution**. ed. New York: Elsevier, 2007.

KUBE, S. A. et al. Pore Size Gradient Effect in Monolithic Silica Mesopore Networks Revealed by In-Situ SAXS Physisorption. **Langmuir**, v. 36, n. 40, p. 11996–12009, 2020.

- LAKES, R. Materials with structural hierarchy. **Nature**, v. 361, n. 6412, p. 511–515, 1993.
- LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 3–32, 2013.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, (40), 1361–1403, 1918.
- LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K. E.; QUIRKED, N. Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach. **Physical Chemistry**, (97), 4786–4796, 1993.
- LOWELL, S. et al. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density**. Springer Netherlands, 2004. v. 16.
- MACHLIN, E.S. **An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science**, 3 ed., Elsevier, 2007.
- MALHERBE, R. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. CRC Press. 2018.
- MARSH, H. AND RAND, B. The Characterization of Microporous Carbons by Means of the Dubinin-Radushkevich Equation. **Journal of Colloid and Interface Science**. (33), 101–116, 1969.
- MATSUSHITA, T.; MUKAI, K. **Chemical Thermodynamics in Material Science**. Springer. 2018.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, n. 1–3, p. 26–38, 23 ago. 2007.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.160, 47–66, 2009.
- MIGUEL, R.; RUBI, J.M. Gibbs thermodynamics and surface properties at the nanoscale. **The journal of Chemical Physics**, v.155, 221101/3, 2021.
- MONSON, P. A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 47–66, 2012.
- NEIMARK, A. V.; THOMMES, M. Characterization of porous materials: From Angstroms to millimeters. **Microporous and Mesoporous Materials**, 304, 2020.
- NGUYEN, P. T. M.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Pore connectivity and hysteresis in gas adsorption: A simple three-pore model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 56–68, 2013.
- NISHIZAWA, T. **Introduction — An Overview of Microstructure in Materials. Thermodynamics of Microstructures**. ASM International, 2008.

RALPH, B. Grain growth. **Materials Science and Technology**, v.6, p.1139-1144, 1990.

RAVIKOVITCH, P. et al. Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. **Advances in Colloid and Interface Science**, (76-77), 203-226, 1998.

RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 187–188, 11–21, 2001.

RHYNES, F. R.; CRAIG, K.R. Mechanism of steady-state grain growth in Aluminum. **Metallurgical Transactions**, 414, v.5, 1974.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. Academic Press, 1999.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. Academic Press, 2013.

ROHRER, G. S. Grain boundary energy anisotropy: A review. **Journal of Materials Science**, set. 2011.

SCHLUMBERGER, C.; THOMMES, M. Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 4, 2021.

SCHWIEGER, W. et al. Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3353–3376, 2016.

SCHNEIDER, D.; VALIULLIN, R. Capillary Condensation and Evaporation in Irregular Channels: Sorption Isotherm for Serially Connected Pore Model. **Journal Physical Chemistry C**, 123(26), 16239-16249, 2019.

SMITH, C. S. Grain Shapes and Other Metallurgical Applications of Topology. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 4, n. 6, p. 543–567, 1948.

STIMPSON, C. B.; BARRUFET, M. A. Thermodynamic Modelling of Pure Components Including the Effects of Capillarity. **Journal of Chemical Engineering and Data**, v.61, 2844-2850, 2016.

SUN, M. et al. Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and emerging applications. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 10, n. 3, p. 301–347, 2016a.

SUN, M. H. et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3479–3563, 2016b.

THOMMES, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 82, n. 7, p. 1059–1073, 2010.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. **Adsorption**, v. 20, n. 2–3, p. 233–250, 2014.

WANG, X., LIN, K.S.K., CHAN, J.C.C. e CHENG, S. Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109 (5), p. 1763-1769, 2005.

WU, L. et al. Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage. **National Science Review**, v. 7, n. 11, p. 1667–1701, 2020.

YANG, X. Y. et al. Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and structure design. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 481–558, 2017.

YELPO, V. et al. Characterization of nanostructured carbon CMK-3 by means of Monte Carlo simulations. **Carbon**, v. 121, p. 106–113, 1 set. 2017.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

## ANEXO 1

### DERIVAÇÃO DAS EQUAÇÕES, CRITÉRIOS E CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO PARA SISTEMAS HETEROGÊNEOS DE DUAS FACES COM INTERFACES CURVAS.

Metodologia descrita na seção 4.2.

#### 1. SISTEMA UNÁRIO

Sistema unário – 1 componente, 2 fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ).

Expressão para a variação de entropia do sistema.

A variação da entropia do sistema (Equação 13,14) é:

$$d\mu = dG = -SdT + VdP \quad (15)$$

$$\text{Onde, } \mu_i \left[ \frac{\text{energia}}{\text{mol}} \right] = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

$$dS' = dS'^{\alpha} + dS'^{\beta} + S^S dA \quad (16)$$

Onde:  $S'$  – entropia do sistema,  $S'^{\alpha}$  – entropia da fase  $\alpha$ ,  $S'^{\beta}$  – entropia da fase  $\beta$ ,  $S^S$ - excesso de entropia específica,  $dA$  – área da superfície curva.

A variação da área da interface é dada pela Equação 17.

$$dA = 2\mathcal{H} dV^{\beta} = 2\mathcal{H} dV^{\alpha} \quad (17)$$

Condições de equilíbrio (Equações 18, 19 e 20).

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (18)$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad (19)$$

$$P^{\beta} = P^{\alpha} + 2\gamma\mathcal{H} \quad (20)$$

Para sistemas com interfaces curvas o equilíbrio mecânico é alterado,  $\Delta P \neq 0$ .

Onde:

$$\gamma \text{ (Energia livre interfacial específica), } \gamma > 0, \gamma = U^S - TS^S - \sum_{k=1}^c \mu_k \Gamma_K \quad (9)$$

$$\Gamma_K = \frac{n_k^s}{A} \text{ (Excesso de energia interfacial específica do componente k)} \quad (10)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} (k_1 + k_2) \text{ (Fator geométrico, } \mathcal{H} > 0, \text{ superfície convexa em relação a fase } \beta) \quad (11)$$

A equação de Clausius-Clapeyron, incluindo as variações no sistema com o fator geométrico é dado pela Equação 21. A pressão na fase  $\beta$  pode variar como resultado de duas variáveis independentes: a pressão na fase  $\alpha$  e a curvatura da interface  $\alpha\beta$ .

$$\Delta SdT - \Delta VdP + 2\gamma V^\beta d\mathcal{H} = 0 \quad (21)$$

Onde o termo  $(2\gamma V^\beta d\mathcal{H})$  representa a contribuição do excesso de energia associado à interface curva.

## 1.1 MUDANÇA DO LIMITE DE FASE EM SISTEMA LÍQUIDO-VAPOR EM EQUILÍBRIO, COM FASE LÍQUIDA, PRESENTE COMO DISPERSÃO.

### 1.1.1 Mudança na pressão de vapor como função da curvatura a uma dada temperatura, T=cte.

Considerações:

- Sistema unário de 2 fases,  $f=1$
- Fase líquida – L
- Fase vapor –  $\beta$
- Fase vapor se comporta como gás ideal
- Volume do líquido  $\lll$  volume do vapor
- Interface plana,  $\mathcal{H}=0$
- Interface curva,  $\mathcal{H}=\mathcal{H}$

Restrição:  $dT=0$

A Equação 22 resulta da Equação 19 com  $dT=0$ .

$$\Delta VdP + 2\gamma V^\beta d\mathcal{H} = 0 \quad (22)$$

Considerando que  $\Delta V \cong V^G$  e que a fase de vapor é ideal, então teremos a Equação 23.

$$V^\beta = V^L \quad (23)$$

Substituindo a Equação 23 na Equação 22, teremos a Equação 24.

$$d(\ln P) = \frac{2\gamma V^L}{RT} d\mathcal{H} \quad (24)$$

Integrando a Equação 24, teremos a Equação 25 e 26.

$$\int_{P(o)}^{P(H)} \frac{2\gamma V^L}{RT} d\mathcal{H} \quad (25)$$

$$\ln P = \frac{2\gamma V^L}{RT} \mathcal{H} \quad (26)$$

A Equação 27 descreve a mudança na pressão de vapor como função da curvatura para cada temperatura ao longo da curva de líquido-vapor.

Se o tamanho da partícula decresce, então:

- $\mathcal{H}$  aumenta com decréscimo do tamanho da partícula para  $\mathcal{H} > 0$ ,
- A magnitude da diferença de pressão aumenta à medida que o tamanho da partícula decresce.

$$P(\mathcal{H}) = P(0) e^{\frac{2\gamma V^L}{RT} \mathcal{H}} = P(\mathcal{H} = 0) e^{\lambda_v \mathcal{H}} \quad (27)$$

Onde  $\lambda_v$  é a escala de comprimento de capilaridade para sistema líquido-vapor (Equação 28).

$$\lambda_v = \frac{2\gamma V^L}{RT}, \lambda_v > 0 \quad (28)$$

### 1.1.2 Mudança na temperatura como função da curvatura a uma dada pressão de vapor, P=cte.

A mudança de temperatura como função da curvatura a uma dada pressão pode ser expressa pela Equação 29, deduzida da Equação 21, com a restrição de  $dP = 0$ .

$$\Delta S dT + 2\gamma V^\beta d\mathcal{H} = 0 \quad (29)$$

$$dT = \frac{-2\gamma V^\beta d\mathcal{H}}{\Delta S} \quad (30)$$

Integrando a Equação 29, resulta na Equação 31.

$$\int_{T(\mathcal{H}=0)}^{T(\mathcal{H})} dT = \int_{\mathcal{H}=0}^{\mathcal{H}} -\frac{2\gamma V^\beta}{RT} d\mathcal{H} \quad (31)$$

A Equação 32 descreve a mudança na temperatura como função da curvatura para cada pressão, ao longo da curva de líquido-vapor.

Se o tamanho da partícula decresce, então:

- $\mathcal{H}$  aumenta com decréscimo do tamanho da partícula para  $\mathcal{H} > 0$ ,
- A temperatura de vaporização decresce à medida que o tamanho da partícula decresce.

$$T(\mathcal{H}) = T(\mathcal{H} = 0) - \left( \frac{2\gamma V^L}{\Delta S} \right) d\mathcal{H} \quad (32)$$

## 1.2 MUDANÇA DO LIMITE DE FASE EM SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO EM EQUILÍBRIO, FASE SÓLIDA, PRESENTE COMO DISPERSÃO.

Considerações:

- Sistema unário de duas fases,  $f=1$
- Fase líquida –  $\alpha$
- Fase sólida –  $\beta$
- Interface plana,  $\mathcal{H} = 0$
- Interface curva,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}$
- Restrição:  $dP = 0$ , pressão da fase externa é igual a pressão da fase líquida.

$$\Delta S dT + 2\gamma V^\beta d\mathcal{H} = 0 \quad (33)$$

$$dT = - \frac{2\gamma V^S}{\Delta S} d\mathcal{H} \quad (34)$$

Integrando a Equação 34, resulta na Equação 35.

$$\int_{T(\mathcal{H}=0)}^{T(\mathcal{H})} dT = - \int_{T(0)}^{T(\mathcal{H})} \frac{2\gamma V^S}{\Delta S} d\mathcal{H} = \frac{2\gamma V^S}{\Delta S} \mathcal{H} \quad (35)$$

$$T(\mathcal{H}) = T(\mathcal{H} = 0) - \frac{2\gamma V^S}{\Delta S} \mathcal{H} \quad (36)$$

A Equação 37 descreve a mudança na temperatura como função da curvatura para cada pressão, ao longo da curva de sólido-líquido.

Se o tamanho da partícula decresce, então:

- $\mathcal{H}$  aumenta com decréscimo do tamanho da partícula para  $\mathcal{H} > 0$ ,
- A temperatura de fusão decresce à medida que o tamanho da partícula decresce.

$$T(\mathcal{H}) = T(\mathcal{H} = 0) \left( 1 - \frac{2\gamma V^S}{\Delta H} \mathcal{H} \right) = T(\mathcal{H} = 0)(1 - \lambda_m \mathcal{H}) \quad (37)$$

$$\lambda_m = \frac{2\gamma V^S}{T\Delta S} = \frac{2\gamma V^S}{\Delta H} \quad (38)$$

Onde  $\lambda_m$  é a escala de comprimento de capilaridade para fusão.

$$\text{O calor de fusão é } \Delta H = T(\mathcal{H} = 0) \Delta S \quad (39)$$

$$\Delta S > 0$$

## 2. SISTEMA BINÁRIO

Binário – 2 componentes, 2 fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ).

Expressão para a variação de entropia do sistema.

A variação da entropia do sistema (Equação 40 e 41):

$$\text{Onde, } \mu_i \left[ \frac{\text{energia}}{\text{mol}} \right] = \left( \frac{\partial G^i}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

Componente 1 é dado pela Equação 40.

$$d\mu_1^\alpha = -\bar{S}_1^\alpha dT^\alpha + \bar{V}_1^\alpha dP^\alpha + \mu_{12}^\alpha dX_2^\alpha \quad (40)$$

Componente 2 é dado pela Equação 41.

$$d\mu_2^\alpha = -\bar{S}_2^\alpha dT^\alpha + \bar{V}_2^\alpha dP^\alpha + \mu_{22}^\alpha dX_2^\alpha \quad (41)$$

Onde:

$$\mu_{12}^\alpha = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial X_2} \right)_{T,P}^\alpha \quad (42)$$

$$\mu_{22}^\alpha = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial X_2} \right)_{T,P}^\alpha \quad (43)$$

As condições de equilíbrio de temperatura, pressão e potencial químico é dado pelas Equações 44, 45, 46 e 47.

$$dT^\beta = dT^\alpha = dT \quad (44)$$

$$dP^\beta = dP^\alpha + 2\gamma d\mathcal{H} \quad (45)$$

$$d\mu_1^\beta = d\mu_1^\alpha \quad (46)$$

$$d\mu_2^\beta = d\mu_2^\alpha \quad (47)$$

Onde:

$$\gamma \text{ (Energia livre interfacial específica), } \gamma > 0, \quad \gamma = U^S - TS^S - \sum_{k=1}^c \mu_k \Gamma_k \quad (9)$$

$$\Gamma_k = \frac{n_k^s}{A} \text{ (Excesso de energia interfacial específica do componente k)} \quad (10)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} (k_1 + k_2) \text{ (Fator geométrico, } \mathcal{H} > 0, \text{ superfície convexa em relação a fase } \beta) \quad (11)$$

Equações para os componentes 1 e 2.

Variáveis: T, P,  $\mathcal{H}$ ,  $X^\alpha$ ,  $X^\beta$

Restrições:  $dT = 0$ ,  $dP = 0$

O componente 1 é dado pela Equação 48.

$$2\gamma \bar{V}_1^\beta d\mathcal{H} + \mu_{12}^\alpha dX_2^\alpha + \mu_{12}^\beta dX_2^\beta = 0 \quad (48)$$

O componente 2 é dado pela Equação 49.

$$2\gamma \bar{V}_2^\beta d\mathcal{H} + \mu_{22}^\alpha dX_2^\alpha + \mu_{22}^\beta dX_2^\beta = 0 \quad (49)$$

$$\text{Gibbs - Duhem, } X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0 \quad (50)$$

Para T e P constantes,  $d\mu_1$  e  $d\mu_2$  podem ser avaliados pela Equação 51 e Equação 52.

$$(d\mu_1)_{T,P} = \mu_{12} dX_2 \quad (51)$$

$$(d\mu_2)_{T,P} = \mu_{22} dX_2 \quad (52)$$

Substituindo as Equações 51 e 52 na Equação 50, teremos a Equação 53.

$$X_1\mu_{12}dX_2 + X_2\mu_2dX_2 = 0 \quad (53)$$

$$\mu_{22} = -\frac{X_1}{X_2} \mu_{12}, \text{ para as fases } \alpha \text{ e } \beta \quad (54)$$

Substituindo nas Equações 46 e 47 para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , derivando e rearranjando obtemos as Equações 55 e 56, que representam a taxa da variação das composições nos limites de fase ( $\alpha + \beta$ ) com a curvatura da interface  $\alpha\beta$ .

$$\left(\frac{dX_2^\alpha}{d\mathcal{H}}\right) = 2\gamma\left(X_1^\beta \bar{V}_1^\beta + X_2^\beta \bar{V}_2^\beta\right) \frac{X_2^\alpha}{\mu_{12}^\alpha (X_2^\alpha - X_2^\beta)} \quad (55)$$

$$\left(\frac{dX_2^\beta}{d\mathcal{H}}\right) = 2\gamma\left(X_1^\alpha \bar{V}_1^\beta + X_2^\alpha \bar{V}_2^\beta\right) \frac{X_2^\beta}{\mu_{12}^\beta (X_2^\alpha - X_2^\beta)} \quad (56)$$

Considerações:

- O potencial químico do componente 1 geralmente decresce com o aumento do componente 2. Portanto,  $\mu_{12} < 0$ .
- Escolher o componente 2 como a fase  $\beta$  e o soluto como fase  $\alpha$ , tal que as derivadas sejam positivas,  $X_2^\beta > X_2^\alpha$ .
- O aumento da curvatura na interface  $\alpha\beta$  aumenta o componente 2.
- A magnitude da mudança depende dos valores de  $\mu_{12}$  e de  $(X_2^\beta - X_2^\alpha)$ . Quanto menor for o campo das duas fases ( $\alpha + \beta$ ), maior a magnitude da mudança devido a interface curva.

## 2.1 SISTEMA BINÁRIO: SOLUÇÕES DILUÍDAS – SOLUBILIDADE DE PARTÍCULAS FINAS

Considerações:

- Sistema unário de 2 fases, 2 componentes,  $f=2$
- Fases diluídas
- Fase sólida –  $\alpha$
- Fase sólida –  $\beta$
- $X$  – Composição do componente 2
- $\mu = f(T, P, X)$

- Interface plana,  $\mathcal{H} = 0$
- Interface curva,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}$

Restrição:  $dT=0$ ,  $dP = 0$

A fase  $\alpha$  é diluída no componente 2 e a fase  $\beta$  é diluída no componente 1. Para um sistema de fases diluídas, o potencial químico do componente 1 na fase  $\alpha$  é dado pela Lei de Raoul para o solvente. Na fase  $\beta$  o potencial químico é dado pela Lei de Henry onde o componente 1 é o soluto. E, como as fases  $\alpha$  e  $\beta$  são soluções diluídas,  $X_2^\alpha - X_2^\beta \cong -X_2^\beta \cong -1$ . Substituindo nas Equações 55 e 56, rearranjando e integrando, obtemos as Equações 57 e 58.

$$\int_{X_2^\alpha(\mathcal{H}=0)}^{X_2^\alpha(\mathcal{H})} \frac{dX_2^\alpha}{X_2^\alpha} = \int_{\mathcal{H}=0}^{\mathcal{H}} \frac{2\gamma V^\beta}{RT} d\mathcal{H} \quad (57)$$

$$\ln \left[ \frac{X_2^\alpha(\mathcal{H})}{X_2^\alpha(\mathcal{H}=0)} \right] = \frac{2\gamma V^\beta}{RT} d\mathcal{H} \quad (58)$$

A equação 59 e 60 descrevem a mudança na composição como função da curvatura para pressão e temperatura constantes, ao longo da curva de sólido-sólido.

Se o tamanho da partícula decresce, então:

- A concentração do componente 2 na fase  $\alpha$ , em equilíbrio com a fase  $\beta$ , aumenta devido a curvatura média  $\mathcal{H}$ , na interface  $\alpha\beta$ .
- O aumento da solubilidade é proporcional à curvatura média da interface  $\mathcal{H}$ .
- As variações na composição a T e P constantes podem ser computadas para cada temperatura ao longo do limite de fase.

$$X_2^\alpha(\mathcal{H}) = X_2^\alpha(\mathcal{H} = 0)e^{\lambda^\alpha d\mathcal{H}} \quad (59)$$

$$X_1^\alpha(\mathcal{H}) = X_1^\beta(\mathcal{H} = 0)e^{-\lambda^\alpha d\mathcal{H}} \quad (60)$$

$$\text{Onde, } \lambda^\alpha = \frac{2\gamma V^\beta}{RT} \quad (61)$$

**ANEXO 2****ARTIGO PUBLICADO:**

“Theoretical review of the interconnectivity of hierarchical porous materials – characterization by physical adsorption”/ “Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos -caracterização por adsorção física”

The Journal of Engineering and Exact Sciences – jCEC, Vol. 08 N. 01 (2022) journal homepage: <https://periodicos.ufv.br/ojs/jcec> ISSN: 2527-1075.