

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE H_2 e N_2 EM ZEOLITE
E CARVÃO DE NÓ DE PINHO ATIVADO.

Maurício Urban Kleinke, Mario Antonio B. de
Moraes, Ross Alan Douglas
UNICAMP, Instituto de Física "Gleb Wataghin"
D.F.A., C.P. 6165, Campinas - SP

Visando comparar a eficiência do carvão ativado de nó de pinho (nacional) com o zeolite (importado), foram levantadas isotermas de adsorção de H_2 e N_2 em ambos os adsorventes a temperatura de 77 K. As isotermas obtidas foram ajustadas com os modelos de Langmuir e de BET utilizando o método de mínimos quadrados. Foram obtidos valores para as energias de adsorção de H_2 e N_2 em cada adsorvente e para a área efetiva por grama de adsorventes.

Adsorção, Isotermas, Criossorção

1. INTRODUÇÃO

A densidade superficial de moléculas adsorvidas (σ) é expressa por

$$\sigma = n \tau \alpha \quad (1)$$

onde n é o número de moléculas que atingem a superfície por unidade de área por unidade de tempo, τ é o tempo médio de permanência da molécula do gás na superfície antes de ser desorvida e α é o coeficiente de adesão, normalmente considerado unitário.

Um fator importante na discussão da interação gás-superfície é a energia de adsorção (Q). Esta energia é a energia envolvida na passagem da molécula do estado gasoso para o estado adsorvido. A energia de adsorção se relaciona com o

tempo de residência pela relação de Frenkel

$$\tau = \tau_0 \exp (Q/RT) \quad (2)$$

onde τ_0 é o período de vibração molecular perpendicular à superfície ($\sim 10^{-13}$ s.), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta da superfície.

Utilizando as eqs. (1) e (2) juntamente com os valores de n determinados a partir das isotermas de adsorção por métodos experimentais as energias de adsorção podem ser calculadas.

Este trabalho descreve um estudo sobre a adsorção de H_2 e N_2 em carvão ativado de nó de pinho (CNP) e zeolite a 77K em que as isotermas foram levantadas experimentalmente.

ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir propõe uma adsorção monomolecular; de forma que, se uma molécula da fase gasosa atingir um sítio ocupado, ela será imediatamente refletida. Considerando que todas as moléculas possuem a mesma energia de adsorção e que a cobertura total da superfície por uma camada de molécula define a densidade superficial de sítios de adsorção, (σ_0), temos a isoterma de Langmuir descrita por

$$\sigma = n (1 - \sigma/\sigma_0) \tau \quad (3)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$\sigma/\sigma_0 = \theta = k_u p / (1 + k_u p) \quad (4)$$

onde θ é a fração coberta da superfície, P é a pressão do gás (em Torr) e k_u é uma constante definida como

$$k_u = N / (\sqrt{2\pi MRT}) \cdot \tau/\sigma_0 \quad (5)$$

onde N é o número de Avogadro e M é a massa molecular de gás adsorvido.

Para facilitar o tratamento estatístico dos dados a equação (5) pode ser reescrita em forma linear

$$p / \sigma = 1 / (k_u \sigma_0) + p / \sigma_0 \quad (6)$$

ISOTERMA DE BET

O modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET), descreve uma adsorção em várias camadas. O modelo prevê que a primeira camada adsorvida diretamente na superfície tem uma energia de adsorção constante, enquanto as camadas adicionais tem outra energia de adsorção, também constante. A energia de adsorção das camadas superiores pode ser aproximada pela energia de liquefação do gás (Q_0) pois a adsorção da molécula por uma "superfície" do gás condensado pode ser vista como uma condensação.

A isoterma de BET pode ser representada pela equação

$$\sigma = \theta_1 \sigma_0 + 2\theta_2 \sigma_0 + 3\theta_3 \sigma_0 + \dots + n\theta_n \sigma_0 = \sum_i i \theta_i \sigma_0 \quad (7)$$

onde θ_i representa a fração da superfície coberta por i camadas de átomos.

A isoterma de BET apresenta como forma final

$$\sigma = p k \sigma_0 / ((q-p) (1 + (k-1)p/q)) \quad (8)$$

onde q pode ser aproximado pela pressão de saturação do gás à temperatura do adsorvente, e k é a razão entre o tempo de residência da primeira camada pelo tempo de residência das outras camadas. Supondo que τ_0 seja o mesmo para todas as camadas, k assume o valor de $\exp((Q-Q_0)/RT)$.

Assim como a isoterma de Langmuir, a isoterma de BET pode ser reescrita de forma a facilitar o cálculo

$$\sigma / p = q/k\sigma_0 + (k-2)/k\sigma_0 - (k-1)/kq\sigma_0 \cdot p^2 \quad (9)$$

2. MONTAGEM EXPERIMENTAL

O sistema de vácuo para os estudos de adsorção está esquematizado na fig.1 e consiste basicamente de duas câmaras separadas por uma válvula. Uma das câmaras (câmara 2) é constituída por um tubo pyrex que contém a amostra do adsorvente (~.5 g.).

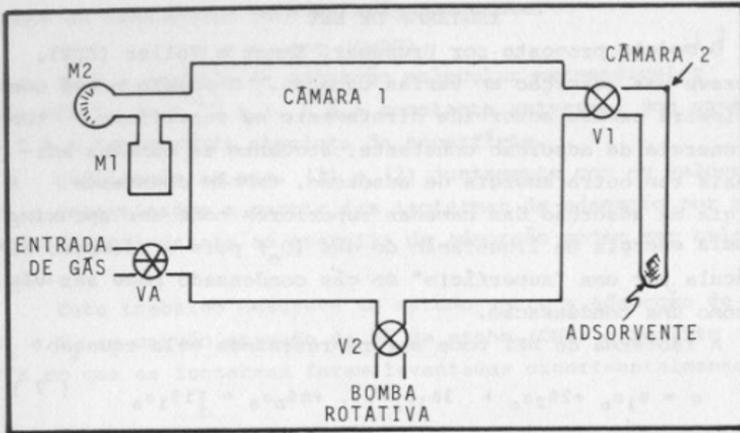


Fig. 1-Sistema de vácuo utilizado.

As medidas de pressão são feitas por dois manômetros conectados à câmara 1. O manômetro de Pirani (M1) mede pressões entre 1 e 10^{-3} Torr enquanto o manômetro de diafragma (M2) opera entre 1 e 760 Torr. As duas câmaras são interligadas por meio de uma válvula (V1). O gás a ser adsorvido (H_2 ou N_2) é admitido nas câmaras por meio de uma válvula agulha (VA). O vácuo é produzido por uma bomba rotativa de dois estágios conectada à câmara 1 através da válvula V2. O procedimento experimental para as medidas de adsorção é descrito abaixo.

A amostra do adsorvente e as câmaras são bombeadas durante aproximadamente uma hora. A seguir, o adsorvente é ativado (aquecido em vácuo) até aproximadamente 200°C durante 20 minutos. Após a ativação, são fechadas as válvulas V1 e V2. Por meio da válvula agulha VA, é admitida uma quantidade de gás controlada na câmara 1, e a câmara 2 é mergulhada em nitrogênio líquido, permanecendo assim até o final do experimento. A válvula V1 é aberta a seguir durante um determinado intervalo de adsorção (-5 min.), sendo fechada a seguir e admitida nova quantidade de gás na câmara 1. O processo é repetido até que a pressão de equilíbrio entre as câmaras seja próxima da atmosférica.

Conhecendo-se o volume das câmaras e as pressões iniciais e de equilíbrio em cada etapa, se calcula a quantidade de gás adsorvido pela amostra.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Inicialmente estudou-se a adsorção de H_2 e N_2 em CNP e Zeolite, com intervalos de adsorção de 4 minutos. A isoterma de adsorção de H_2 por CNP está indicada na figura 2, sendo as curvas obtidas utilizando o método de mínimos quadrados corrigido.

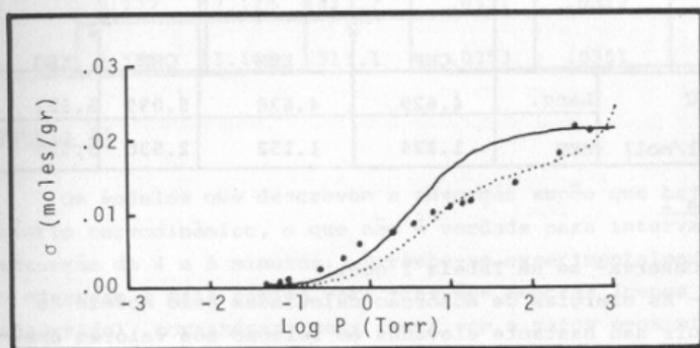


Fig. 2- Isoterma de adsorção de H_2 por CNP segundo BET (linha pontilhada) e Langmuir (linha cheia).

O método dos mínimos quadrados define um peso muito baixo aos pontos de baixa pressão e a correção tem como intuito diminuir esta distorção. Inicialmente são recalculados os parâmetros das isotermas levando em conta apenas os pontos de pressão mais baixa (-1 Torr) sendo obtidos os valores Q' , q' , σ_0 , etc. Estes valores são utilizados na relação abaixo, onde a constante corrigida (β) passa a ser expressa como

$$\beta = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}(p_1) \cdot \beta' + \frac{\partial \sigma}{\partial \beta}(p_2) \cdot \beta \right)}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}(p_1) + \frac{\partial \sigma}{\partial \beta}(p_2) \right)} \quad (10)$$

onde P1 e P2 são pressões de 10^{-1} Torr e 10^2 Torr, respectivamente. Os valores corrigidos são apresentados na Tabela I.

		C N P		Z E O	
		H ₂	N ₂	H ₂	N ₂
σ_0 mol/Gr	Lang.	.0161	.0181	.016	.0126
	BET	.0139	.0136	.0125	.0130
q (Torr)	BET	2779.8	1007	1.448.3	801.9
		H ₂		N ₂	
		CNP	ZEO	CNP	ZEO
Q (kcal/mol)	Lang.	4.629	4.638	5.099	5.323
	BET	1.224	1.152	2.538	3.523

Tabela I

Observa-se na Tabela I que:

- As energias de adsorção calculadas pelo modelo de Langmuir são bastante elevadas em relação aos valores esperados (1), o que se justifica pelo fato da adsorção não ser monomolecular.

- As energias de adsorção calculadas pelo modelo de BET apresentam valores mais razoáveis, com clara distinção entre as energias de adsorção de H₂ e N₂.

A Tabela II apresenta os resultados (corrigidos) para a adsorção de N₂ em CNP e zeolite com intervalos de adsorção de 4 e 5 minutos (obtidos experimentalmente) e valores obtidos na literatura (2). A comparação com os valores da literatura não é muito significativa devido ao fato dos materiais e métodos utilizados neste trabalho não serem perfeitamente idênticos aos da literatura.

	Q (kcal/mol)		q (Torr)	σ_0 (mol/Gr)		T (min.)
	Langmuir	BET		Langmuir	BET	
C N P	5.099	2.538	1007	.0181	.0136	4
	5.519	2.758	509.4	.0473	.0377	5
	5.599	3.174	481.2	.0669	.0351	
Z E O	5.323	3.523	801.9	.0126	.0130	4
	5.722	3.128	1013.7	.0331	.0317	5
	5.559	3.162	519.1	.0353	.0351	

Tabela II

Os modelos que descrevem a adsorção supõe que haja equilíbrio termodinâmico, o que não é verdade para intervalos de adsorção de 4 e 5 minutos. Percebe-se experimentalmente que a adsorção é mais rápida para pressões menores (menos gás adsorvido), tornando-se mais lenta com a maior proximidade da saturação do adsorvente. Em cada intervalo de adsorção, a pressão cai rapidamente no início, tendendo assintoticamente para a pressão de equilíbrio.

Um intervalo de adsorção de 4 em vez de 5 minutos faz com que uma certa quantidade de gás (dependente da pressão) deixe de ser adsorvida, fazendo que cada medida acarrete uma diferença em relação à uma medida feita em condições de equilíbrio termodinâmico.

As medidas das energias de adsorção dependem principalmente do comportamento inicial (em regiões de baixa pressão) da isoterma. Como nessa região o equilíbrio é atingido mais rapidamente, os valores obtidos para as energias de adsorção correspondentes a 4 e 5 minutos são coerentes.

Os valores calculados para as áreas efetivas dependem fortemente do comportamento da isoterma na região de quase-

-saturação. Nessa região, o tempo necessário para entrar em equilíbrio termodinâmico é maior que 4 ou 5 minutos, provocando um aumento na diferença das áreas efetivas obtidas.

Nota-se que o zeolite apresenta uma energia de adsorção maior, o que favorece o bombeamento em pressões mais baixas, porém como a área superficial do CNP é maior a partir de que a adsorção se torna multimolecular o CNP é mais eficiente, como se pode observar na figura 3 onde são indicadas as isotermas de adsorção de N_2 em CNP e zeolite com intervalos de adsorção igual a 5 minutos, segundo o modelo de BET.

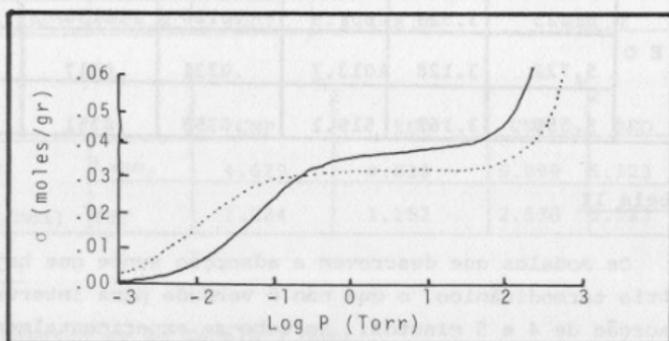


Fig. 3- Isotermas de adsorção de N_2 por CNP (linha cheia) e zeolite (linha pontilhada) segundo o modelo de BET.

Essas características indicam a possibilidade de utilização do CNP em bombas de crio-sorção para pré-vácuo (pressões próximas a 10^{-1} Torr), utilizando-se o zeolite para crio-bombeamento em segundo estágio. Essa possibilidade é economicamente interessante uma vez que o custo do carvão ativado de nó de pinho é muito inferior ao do zeolite.

4. BIBLIOGRAFIA

- 1- J. H. de BOER, "The dynamical character of adsorption" Oxford University Press, 1968.
- 2- G. LEWIN, "Fundamentals of vacuum science and technology" Mc Graw-Hill, 1965.