

M. BROTAS DE CARVALHO
M. ALICE CONCEIÇÃO
Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa
PORTUGAL

M. R. SALES GRADE
Centro de Química Física e Radioquímica INIC
Lisboa
PORTUGAL



CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES MICROPOROSOS POR ADSORÇÃO DE N_2 E CO_2

Por adsorção de gases (N_2 e CO_2) provou-se que o carvão activado Norit PK 1-3 e produtos obtidos a partir deste por impregnação com metais se caracterizam por uma distribuição muito estreita de microporos, de dimensões moleculares, para além de uma certa mesoporosidade.

Neste tipo particular de textura, discute-se a aplicação dos vários modelos de análise das isotérmicas (ponto B, Langmuir, Dubinin-Radushkevitch, BET, método t e de Pierce).

1 — INTRODUÇÃO

A caracterização de sólidos microporosos feita através da análise das isotérmicas de adsorção de gases constitui um problema complexo que não está inteiramente resolvido nem do ponto de vista teórico nem do da aplicação prática [1,2].

Quando os adsorventes apresentam simultaneamente microporos (com abertura, d , inferior a 2nm) e mesoporos ($2 < d < 20$ nm) como acontece, por exemplo, na maioria dos carvões activados, nenhum dos métodos correntes para determinação do «volume de microporos» é, em geral, considerado satisfatório. Também neste caso, a aplicação da equação BET aos dados da adsorção de N_2 a 77K, de uso tão generalizado, conduz a valores de «área BET» com significado pouco preciso. Com efeito, por vezes, estes resultados divergem muito dos valores das «áreas específicas aparentes» estimadas por outros métodos de análise da isotérmica de azoto ou da análise de isotérmicas de outros gases, ou ainda dos valores obtidos por medidas de calorimetria.

Na análise da textura deste tipo de sólidos recorre-se frequentemente, para além do azoto, ao dióxido de carbono [3]. Admitindo que os poros dos adsorventes são, em princípio, igualmente acessíveis ao N_2 e ao CO_2 , cujas dimensões moleculares críticas são equivalentes, o facto das experiências com CO_2 serem conduzidas a temperaturas muito mais elevadas poderá ser uma razão de preferência por este gás. E, considerando que a temperatura favorece a difusão nos poros mais estreitos, seria de prever que os «volumes de microporos», ou «áreas específicas aparentes», determinados com CO_2 à temperatura de 195K fossem superiores aos determinados com N_2 a 77K. Verifica-se na literatura que este é, de facto, o caso mais corrente, embora sejam citadas algumas excepções em que a «área» obtida com CO_2 é um pouco inferior à determinada com N_2 .

O trabalho que se apresenta, sobre estudos de adsorção de N_2 e CO_2 em carvão activado e de adsorção de N_2 em produtos obtidos a partir

daquele material por impregnação com metais, permitiu obter uma correcta caracterização das superfícies e simultaneamente fazer algumas considerações sobre a validade dos métodos vulgarmente usados para determinação de texturas.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — *Instalação e Técnica Experimental*

As isotérmicas de adsorção foram determinadas numa instalação volumétrica convencional, equipada com dois manómetros de Hg, respectivamente em U e do tipo McLeod, e um Pirani. Os volumes foram calibrados com mercúrio e por expansão de hélio, da forma habitual, tal como vem descrito em [4]. O espaço morto, que se fez variar de 116 a 218 cm³, com inclusão dos sucessivos volumes de uma bureta de gases, manteve-se termostaticado, com oscilações de temperatura inferiores a 0,5K. As temperaturas na célula de adsorção foram de $77,4 \pm 0,1\text{K}$ e $195,0 \pm 0,2\text{K}$, respectivamente, nas experiências com N₂ e com CO₂.

Empregou-se hélio, azoto e dióxido de carbono com um grau de pureza superior a 99,95%, fornecidos em recipientes apropriados para que a sua transferência fosse feita sem contaminação.

O método foi testado com uma experiência de adsorção de N₂ a 77,4K, numa substância padrão, TK 800 da firma Degussa, de Área (BET) = $166 \pm 2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [5], tendo-se obtido uma dispersão experimental que não excedeu os 3%.

Em todas as experiências de adsorção, os carvões activados foram previamente desgaseificados durante quatro horas à temperatura de 500K e com um vazio da ordem de 10⁻² Pa, constatando-se uma perda de cerca de 17% em peso, correspondendo esta diferença à humidade, que é recuperada quando a amostra é exposta ao ar.

Nas experiências com N₂ provou-se que o equilíbrio de adsorção era atingido em tempos inferiores a 10 minutos. Para obter a curva de

desadsorção e evitar os erros devidos ao não equilíbrio entre a temperatura ambiente e a do interior do espaço morto, quando o gás é deslocado da célula que mergulha no azoto líquido, prolongaram-se os tempos de contacto para 30 minutos.

Os resultados que se apresentam referem-se à massa de carvão no final das experiências de adsorção.

2.2 — *Adsorventes*

O carvão activado Norit PK 1-3, de densidade aparente 0,25 g cm⁻³ e uma granulometria superior a 1,0mm em 88% da massa, foi utilizado sem qualquer tratamento prévio e é referenciado neste trabalho por «carvão AC».

Os produtos impregnados a partir deste carvão foram preparados no Centro de Engenharia do Porto e têm as seguintes designações e características: AC/Fe (com 4,6% de Ferro); AC/Co (com 8,05% de Cobalto) e AC/Ni (com 4,20% de Níquel) [6].

A isotérmica de N₂ em carvão AC foi traçada com dados obtidos em três experiências realizadas com amostras diferentes do carvão, que variaram entre 0,1 e 0,6g. Nos restantes ensaios usaram-se quantidades de carvão de cerca de 0,1g.

3 — RESULTADOS

3.1 — *Adsorção de N₂ em carvão AC*

Os resultados apresentados nas figuras 1 e 2 traduzem uma isotérmica de adsorção do tipo II/IV na classificação da IUPAC [7], e mostram que a curva de desadsorção não é única, mas depende das condições em que é obtida.

A pressões moderadas, de P/P^o inferior a 0,6, a isotérmica inicial parece reversível (Fig. 1), porém, sempre que é excedido aquele valor, observa-se, na desadsorção, uma histerese residual que virtualmente se mantém até à origem da isotérmica (Fig. 2). Verificou-se que esta histerese desaparece com a desgaseificação a temperaturas mais elevadas.

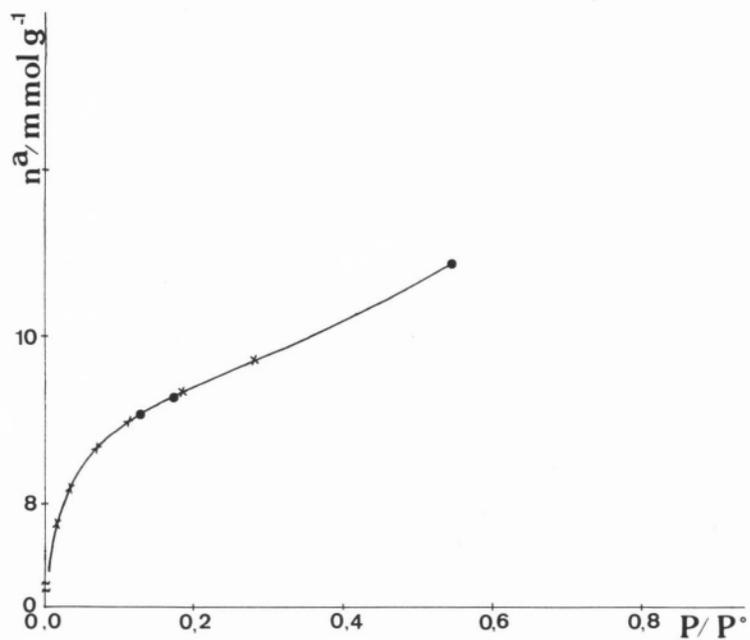


Figura 1

Isotérmica de adsorção de azoto em carvão Norit PK 1-3 a 77,4K (● adsorção; × desadsorção)

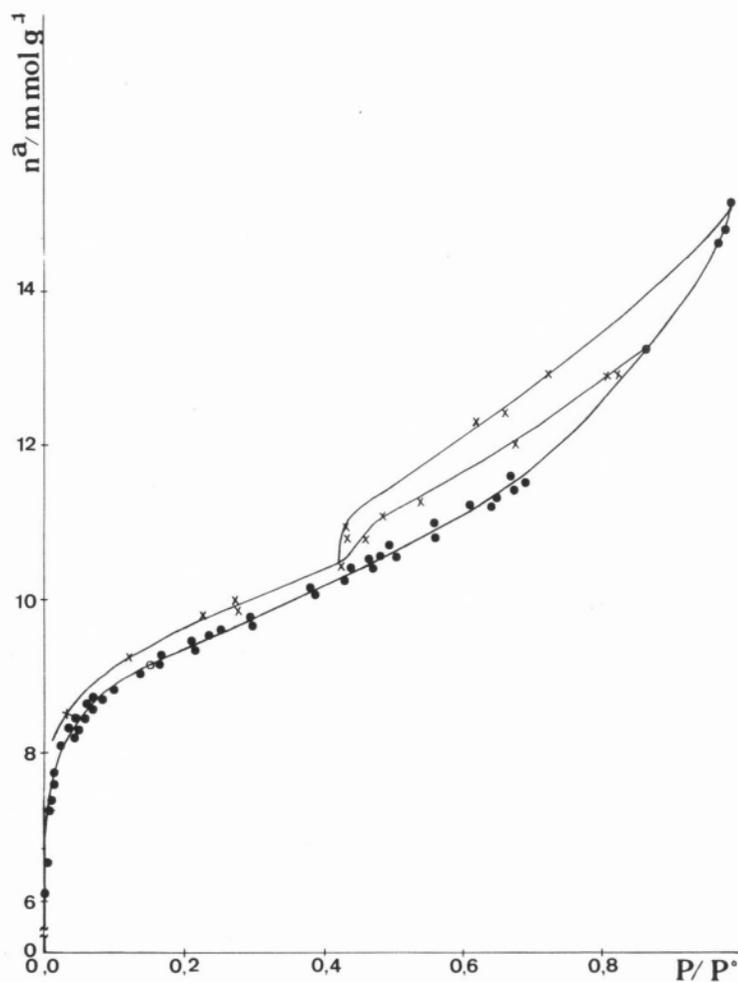


Figura 2

Isotérmica de adsorção de azoto em carvão Norit PK 1-3 (● adsorção; × desadsorção)

A adsorção não reversível, que se detecta a pressões relativas entre 0,42 e 0,96 e que é devida à estrutura mesoporosa do adsorvente, caracteriza-se por ciclos de histerese do tipo H3, que indicam uma provável existência de poros em forma de fenda, ou poros com orifícios de acesso muito estreito formados em agregados de partículas [7].

Procedeu-se, em primeira lugar, à análise da parte inicial da isotérmica de adsorção recorrendo-se aos modelos de Langmuir, Dubinin-Radushkevitch (DR) e ao método do ponto B, que permitem fazer uma estimativa da capacidade equivalente da monocamada, n_m^a , e consequente valor da área específica, A , ou área específica aparente, A_{ap} , no caso de os adsorventes serem também microporosos [8]. Os métodos «t» e de Pierce foram aplicados numa zona mais extensa das isotérmicas, até aos valores máximos da pressão relativa [8].

Apresentam-se, na Tabela I, os resultados das várias equações e respectivos intervalos em que foram aplicadas, sendo de assinalar que, em toda a gama de valores de pressões relativas, os dados de adsorção foram tratados por dois ou mais métodos.

Pela equação de Langmuir obteve-se um valor de $n_m^a = 9,09 \text{ mmol g}^{-1}$, que é praticamente

igual ao que corresponde ao do ponto B, determinado sobre a isotérmica, e que é cerca de 15% superior ao valor estimado com o modelo BET.

Mostra-se na figura 3 a representação de Dubinin-Radushkevitch que, igualmente, lineariza a isotérmica de adsorção até uma pressão relativa de 0,08. O valor da ordenada na origem, que, segundo alguns autores [9], pode, em certos casos, traduzir a capacidade da monocamada, n_m^a , é também muito seme-

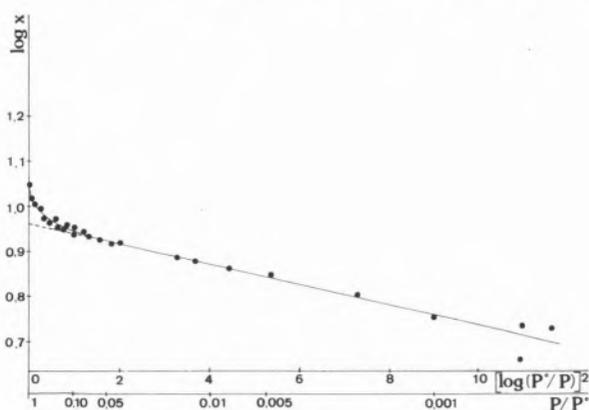


Figura 3

Representação de Dubinin-Radushkevitch (DR)
(x = quantidade adsorvida de azoto a 77,4 K
em carvão AC (mmol g^{-1})).

Tabela I

Resultados da análise da isotérmica de N_2 a 77,4 K em carvão AC

Método Int. aplicação (P/P°)	Ponto B 0,015	Langmuir 0-0,15	DR 0,001-0,08	BET ($c > 1000$) 0,005-0,15	t 0,08-0,90	Pierce 0,42-0,96	R. Gurvitch 0,96
$n_m^a / \text{mmol g}^{-1}$	9,11	9,09	9,24	7,82	—	—	—
$A_{ap} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	887 ± 6	886 ± 10	900 ± 5	763 ± 4	—	—	—
$n_{par}^a / \text{mmol g}^{-1}$	—	—	—	—	2,03	2,03	—
$A_{par} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	—	—	—	—	198 ± 5	198	—
$n_{mic}^a / \text{mmol g}^{-1}$	—	—	—	—	6,79	—	—
$V_{mic} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	—	—	—	—	0,237 $\pm 0,005$	—	—
$V / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	—	—	—	—	—	—	$0,499 \pm 0,003$

n_m^a, A_{ap} — capacidade equivalente da monocamada e área específica aparente

n_{par}^a, A_{par} — capacidade da monocamada e área específica de mesoporos

n_{mic}^a, V_{mic} — capacidade e volume de microporos com abertura inferior a 0,4 nm

V — volume total de poros

lhante ao valor calculado pela equação de Langmuir.

Para analisar a parte da isotérmica de adsorção correspondente a $P/P^0 > 0,08$ aplicou-se «o método t» que se baseia numa comparação com curvas de referência obtidas em sólidos não porosos de materiais apropriados. Utilizou-se a curva padrão de Lippens e de Boer que, na bibliografia, é correntemente usada no estudo da textura de carvões [10].

Como pode observar-se na fig. 4, a representação n^a versus t é linear numa grande extensão da pressão relativa, correspondendo este intervalo a valores de espessura da camada adsorvida, t , compreendidos aproximadamente entre 0,4 e 0,8nm, dando a indicação da inexistência de microporos com aberturas de pelo menos 0,8nm até 1,6nm.

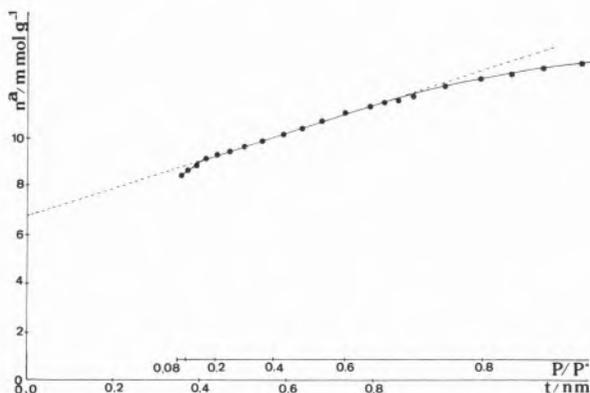


Figura 4

Representação t . (t : espessura estimada da camada adsorvida de azoto em carvão AC)

Através do declive desta recta estimou-se a capacidade da monocamada parcial, $n_{\text{par}}^a = 2,03 \text{ mmol g}^{-1}$, atribuível à área externa ou área de poros com abertura superior a cerca de 1,6nm.

Da extrapolação da mesma recta até ao eixo das ordenadas, obteve-se o valor da capacidade de microporos muito estreitos, com largura igual ou inferior a 0,8nm, $n_{\text{mic}}^a = 6,79 \text{ mmol g}^{-1}$.

É interessante verificar que a soma das duas quantidades calculadas pelo método t , n_{par}^a e n_{mic}^a , perfaz um valor muito semelhante ao

valor da capacidade equivalente da monocamada, n_m^a , estimado por três dos métodos anteriormente citados, de Langmuir, de Dubinin e do método do ponto B.

Aplicou-se ainda o método de Pierce à curva de desadsorção, definida entre as pressões relativas de 0,42 e 0,96. Admitindo poros cilíndricos, com raio superior a 1,7 nm, obteve-se um valor de área cumulativa de $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Com os valores de n_m^a e n_{par}^a calcularam-se, respectivamente, os valores estimados da área específica aparente A_{ap} e da área específica parcial A_{par} , admitindo para o N₂ uma área de influência, na monocamada, de $0,162 \text{ nm}^2$. O volume de microporos foi calculado a partir do valor de n_{mic} e o volume total de poros, pela regra de Gurvitch, considerando que o N₂ adsorvido está no estado líquido com um volume molar de $35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

3.2 — Adsorção de CO₂ sobre carvão AC

A adsorção de dióxido de carbono em carvão AC, à temperatura de 195K, processa-se em duas fases distintas, sendo a primeira muito rápida, à semelhança do que acontece com a adsorção de N₂ a 77,4K, e a segunda muito lenta como pode verificar-se na figura 5, onde se regista a evolução da pressão ao longo do tempo no sistema CO₂ — carvão AC.

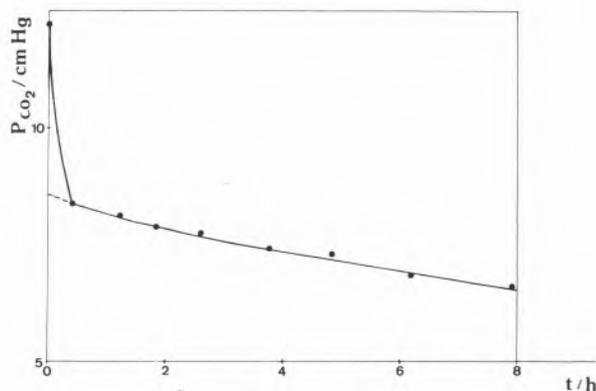


Figura 5

Evolução da pressão ao longo do tempo. Condições iniciais: 0,234 g de carvão AC e 1,33 mmol de CO₂

A quantidade adsorvida correspondente a tempo zero permitiu calcular, pelo método BET, o valor da área específica que corresponde a uma adsorção quase instantânea do CO_2 .

Usando os valores limites mais vulgarmente encontrados na bibliografia para a área de ocupação do CO_2 na monocamada, respectivamente, de 0,163 e 0,195 nm^2 , chega-se á conclusão que a área parcial do carvão que é facilmente acessível a este gás, compreendida entre 164 e 196 m^2g^{-1} , representa apenas cerca de um quinto da área específica total aparente.

3.3 — Adsorção de N_2 em carvões impregnados

Os dados da adsorção do N_2 a 77,4K, determinados até pressões relativas de 0,1 nos carvões impregnados, foram analisados pela equação de Langmuir, tal como aconteceu no caso do carvão AC.

As áreas específicas aparentes, que aparecem na Tabela II, apresentam variações que são da mesma ordem de grandeza da dispersão experimental o que mostra que o processo da impregnação não afectou significativamente a textura do carvão original.

Tabela II
Áreas específicas aparentes (m^2g^{-1})
estimadas pelo método de Langmuir

carvão AC	—	89×10
carvão AC/Fe	—	91×10
carvão AC/Co	—	90×10
carvão AC/Ni	—	87×10

4 — CONCLUSÕES

A análise conjunta dos resultados experimentais da adsorção de N_2 e de CO_2 , em carvão Norit PK 1-3, permitiu chegar a interessantes conclusões acerca da textura deste adsorvente, o que não teria sido possível se se dis-

pusesse apenas dos dados de adsorção de um destes gases.

Observaram-se efeitos de peneiração molecular em relação aqueles dois adsorvatos, raramente citados na bibliografia, que mostraram que, neste carvão activado, existe uma quantidade apreciável de poros penetráveis pelo azoto e onde não entram com facilidade as moléculas de dióxido de carbono.

Considerando a semelhança entre as dimensões moleculares de N_2 e do CO_2 (respectivamente com diâmetros de Pauling 0,30 e 0,37 nm [11] e diâmetros cinéticos críticos de 0,38 e 0,39 nm [12]), concluiu-se que, neste caso, se deve tratar de um tipo muito uniforme de microporos, com aberturas muito estreitas, da ordem de grandeza do tamanho daquelas moléculas, seguramente inferiores a 0,4 nm.

Verificou-se, por outro lado, que a área específica do carvão, onde se processa uma adsorção rápida de CO_2 , é da mesma ordem de grandeza da área específica parcial de mesoporos, concluindo-se, deste modo, que praticamente não existem microporos para além dos de largura inferior a 0,4 nm.

Esta conclusão, completa a análise feita pelo método t à isotérmica de adsorção de N_2 , segundo a qual apenas foi possível estabelecer um limite superior de 0,8 nm para o diâmetro equivalente de microporos, e um volume total destes de cerca de 0,24 cm^3g^{-1} .

Nas experiências com azoto, detectou-se uma histerese de adsorção, a pressões relativas reduzidas, que põe ainda de manifesto a existência de uma pequena percentagem de poros mais estreitos, onde a acessibilidade deste gás está condicionada a um valor mínimo da pressão, provavelmente devido à falta de rigidez da estrutura do carvão.

A irreversibilidade nos processos de adsorção-desadsorção do azoto, evidenciada na Figura 2, entre pressões relativas de 0,42 e 0,96, mostra claramente que o adsorvente apresenta também mesoporosidade, a que corresponde uma área parcial de 198 m^2g^{-1} , de acordo com as estimativas feitas tanto pelo método de Pierce como pelo método t (Tabela I).

Em relação aos resultados da área específica aparente, apresentados na Tabela I, somos levados a supôr que, por se tratar de um sólido com microporosidade de dimensões moleculares, se pode atribuir um significado físico (relacionado com a soma das capacidades de microporos e da monocamada de mesoporos), aos valores concordantes obtidos pelos métodos de Langmuir, de DR e do ponto B. As áreas BET, pelo contrário, parecem evidenciar mais uma vez que o modelo não se ajusta às condições reais da superfície, não devendo ser considerado na caracterização de sólidos microporosos.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Prof. Doutor J. L. Figueiredo a ideia deste estudo e ao Instituto Nacional de Investigação Científica o apoio financeiro concedido no âmbito da Linha de Acção n.º 1 (Estudos em Sistemas Heterogéneos Líquido/sólido e Gás/sólido. Aplicação de Radioisótopos) do Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade de Lisboa.

(Recebido, 19 Dezembro 1986)

REFERÊNCIAS

- [1] J. M. M. MARTINEZ, F. F. REINOSO e M. M. SABIO, *Carbon* **24**, 255 (1986).
- [2] M. M. DUBININ, *Carbon* **21**, 359 (1983).
- [3] B. RAND, *J. Coll. Interface Sci.*, **56**, 337 (1976).
- [4] A. RUIZ PANIEGO, M. BROTAS CARVALHO, *Anales de la Real Sociedad Española de Química y Física*, **67**, 705 (1971).
- [5] D. H. EVERETT, G. D. PARFITT, K. S. W. SING, R. WILSON, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **24**, 199 (1974).
- [6] J. L. FIGUEIREDO, M. C. A. FERRAZ, «Comunicação no 1.º Congresso Mediterrâneo de Engenharia Química», Barcelona, 1978.
- [7] Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [8] S. L. GREGG e K. S. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres (1967). 2.ª Ed. (1982).
- [9] M. G. KAGANER, *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 2202 (1959).
- [10] B. C. LIPPENS e J. H. DE BOER, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
- [11] D. W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry, and Use*. Wiley Interscience (1974), p. 636.
- [12] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ, T. K. SHERWOOD, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Co. 3.ª Ed. (1977), p. 678.

ABSTRACT

Characterization of microporous carbons by adsorption of N₂ and CO₂

Through adsorption of gases (N₂ and CO₂), it has been shown that the activated carbon Norit PK I-3 and the products obtained from it by impregnation with metals can be characterized by a very fine distribution of micropores with molecular sizes, and also some mesoporosity.

In this particular type of texture, it is discussed the application of several models for isotherms analysis (point B, Langmuir, Dubinin-Radushkevitch, BET, method t and Pierce).