

## Experimento 3 – 1º Semestre de 2023

### CRIO-SORÇÃO EM ZEOLITA E CARVÃO VEGETAL

#### 1. Objetivos

1. Estudar a adsorção do ar por dois materiais de grande superfície interna (zeolita e carvão ativado) em baixa temperatura.
2. Construir as isotermas de adsorção para o ar para os dois adsorventes.
3. Determinar a área interna dos adsorventes.

#### 2. Fundamentos

Certas substâncias tem uma estrutura extremamente aberta, capaz de acomodar átomos e pequenas moléculas tais como  $N_2$ ,  $O_2$  e  $H_2O$ . *Carvão vegetal ativado* e algumas *zeolitas* são exemplos notáveis dessas substâncias. A primeira, um material amorfo, apresenta uma alta densidade de microporos. As zeolitas, apesar de cristalinas, apresentam canais e espaçamentos interatômicos que podem chegar a 1 nanometro e até mais. Equivale então dizer que esses materiais tem uma *área interna* muito grande, podendo chegar a *centenas de metros quadrados por grama*. Por isso são muito úteis no *bombeamento criogênico* de gases (bombeamento em baixas temperaturas por adsorção do gás na área interna do material.).

A propriedade adsorvente de um determinado material para um particular gás é caracterizada por sua *isoterma de adsorção*. Esta fornece a quantidade do gás

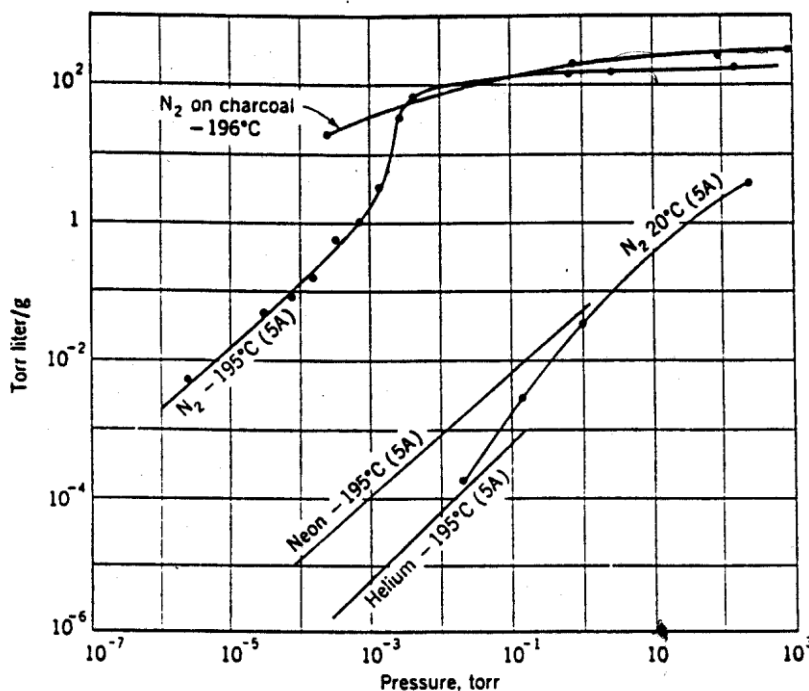


Figura 1. Isotermas de adsorção para vários gases por zeolita artificial (Linde 5A) e carvão vegetal ativado. A unidade do eixo vertical deve ser entendida como Torr litros normais por grama de adsorvente.

adsorvido, geralmente em Torr litros normais por grama do material, em função da pressão. [A unidade Torr litro normal representa o volume do gás em litros à temperatura de 0 °C numa pressão P (Torr)]. Isotermas de adsorção para diversos gases em carvão ativado e uma determinada zeolita (Linde 5A), estão representadas na Fig. 1. Neste roteiro, é usado o símbolo Q, medido em Torr litro normal, para representar a quantidade de gás adsorvido.

Através de um experimento de bombeamento criogênico pode-se determinar a *área interna* por grama de adsorvente pela equação

$$A = N \frac{d^2}{m} \quad (1)$$

onde  $N$  é o número de moléculas adsorvidas quando uma monocamada de gás é formada,  $d$  é o diâmetro das moléculas do gás, e  $m$  a massa do material adsorvente. A formação de uma monocamada é indicada por um comportamento de saturação nas isotermas (a camada de gás adsorvida não aumenta com o acréscimo da pressão).

### 3. Sistema experimental

É mostrado na Fig. 2. Consiste de uma câmara de aço inox ligada por uma válvula a um volume calibrado,  $V_1$  e de diversas válvulas para operação do sistema. Vácuo é produzido pela bomba rotativa. A pressão na câmara é medida pelos manômetros. O volume da câmara,  $V_2$ , é determinado por um processo de expansão isotérmica entre a câmara e o volume calibrado. Os estudos de adsorção de gás (ar) são feitos com o adsorvente colocado no tubo de quartzo e resfriado à temperatura do nitrogênio líquido. O adsorvente realiza o

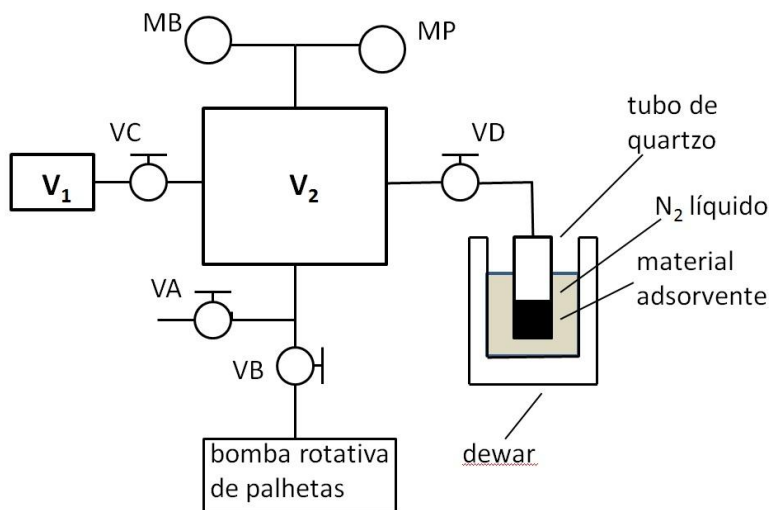


Figura 2. Representação esquemática do sistema de vácuo para adsorção em carvão vegetal ativado e zeolita.  $V_1$  – volume calibrado;  $V_2$  – câmara; MB – Manômetro Bourdon; MP – Manômetro Pirani; VA – válvula agulha para admissão de gás na câmara; VB, VC e VD – válvulas de vácuo.

bombeamento do gás na câmara. Do conhecimento de seu volume e das pressões antes e após a adsorção, a quantidade de gás, Q, é determinada. Como materiais adsorventes, emprega-se zeolita (Varian VacSorb) e carvão ativado (Aticarbo).

### 4. Procedimento experimental

Como este experimento não envolve altas pressões, o gás empregado (ar) pode ser considerado como um gás ideal.

a) *Determinação do volume da câmara,  $V_2$ .* O procedimento para isso será indicado durante a aula. Com base nesse procedimento, deduza a equação

$$V_2 = F(P_1, P_2, V_1) \quad (2)$$

que você usará nesta determinação. Nesta equação,

$P_1$  = pressão (Torr) no volume calibrado antes da expansão;

$P_2$  = pressão (Torr) no conjunto câmara-volume calibrado após abrir  $V_C$ ;

$V_1$  = volume calibrado (litro).

Faça duas determinações de  $V_2$ , colocando os resultados numa tabela como a sugerida abaixo. O valor de  $V_1$  está especificado no volume calibrado.

	$P_1$ (Torr)	$P_2$ (Torr)	$V_1$ (litro)	$V_2$ (litro)
1ª. Medida				
2ª. Medida				

As etapas abaixo deverão ser seguidas para cada uma das amostras (zeolita e carvão ativado) após a ativação.

b) *Ativação da substância adsorvedora.* É feita aquecendo-se o tubo de quartzo com uma fonte de calor (resistor elétrico ou soprador de ar quente) enquanto o tubo é evacuado com a bomba de vácuo através das válvulas VB e VD. As válvulas VC e VA ficam fechadas. Após a ativação (cerca de 15 minutos), o tubo deve ser isolado, sob vácuo, do resto do sistema, fechando-se VD. Deixe o tubo com o adsorvente esfriar por uns 20 minutos.

c) *Adsorção de ar pela substância adsorvente.* Mantendo-se VD fechada, resfria-se o tubo com nitrogênio líquido e espera-se o equilíbrio térmico (cerca de 10 minutos). Enquanto isso, faz-se vácuo na câmara (pressão *indicada* no manômetro Pirani deve cair a centésimos de mbar). Feche VB e VC, mantenha VD fechada, e admita ar na câmara até a pressão de 50 mbar no manômetro Bourdon abrindo cuidadosamente a válvula agulha VA.

Se você abrir VD (válvula que liga a câmara ao tubo), o ar, entrar em contacto com a substância adsorvente ativada será gradativamente adsorvido, e a pressão da câmara irá cair. *Adianta-se que este experimento deve ser realizado em várias etapas, em cada uma delas a câmara é enchida com ar até 50 mbar, gás adsorve até a pressão estabilizar, e o processo é repetido várias vezes seguindo os passos explicados acima.* Mas antes disso, prepare as tabelas (uma para cada adsorvente) conforme indicado abaixo. Note que o controle de tempo é importante no experimento.

	Tempo (min:s)	$P_B$ (mbar)	$P_P$ (Torr)	$n$	Q (Torr litro)
1ª etapa					
2ª etapa					
n-ésima etapa					

Na tabela:

$P_B$  = pressão indicada pelo manômetro Bourdon (mbar);

$P_P$  = pressão indicada pelo manômetro Pirani (Torr);

$n$  = número de moléculas adsorvidas em cada etapa de adsorção

$Q$  = quantidade de gás adsorvido em cada etapa de adsorção (Torr litro normal).

*Observação importante:* O desenho da tabela acima é simplificado pois, a cada etapa de adsorção, várias linhas para o registro do tempo deverão corresponder.

## 5. Tratamento dos dados

### Determinações de $V_2$ , $n$ e $Q$

Com os dados da primeira tabela, determine o volume da câmara,  $V_2$ , conforme indicado no item 4 (Procedimento Experimental).

Complete as outras duas tabelas preenchendo as colunas  $n$  e  $Q$ . Use a equação de estado de um gás ideal à temperatura de 24 °C (temperatura do laboratório, aproximadamente) para seus cálculos.

### Construção das isotermas

Com os dados da tabela, construa as isotermas de adsorção para os dois adsorventes. O sistema de eixos deverá ser o mesmo da Fig. 1 (ordenada em Torr litro/g e abcissa em Torr).

### Construção dos gráficos pressão x tempo

Construa, *para cada etapa*, gráficos  $P_B$  x  $t$  e  $P_P$  x  $t$  com a pressão em Torr e o tempo em minutos.

### Áreas internas dos adsorventes

Para esta determinação, empregue, para cada adsorvente, a Eq. (1) com  $d = 3,7 \times 10^{-8}$  cm (diâmetro médio de uma molécula de ar); as massas  $m$  serão especificadas durante a realização do experimento.

## 6. Para o Relatório

- *Insiste-se que em seus resultados os volumes sejam dados em litro, pressão em Torr,  $Q$  em Torr litro normal, massa em grama e  $A$  em  $m^2$ .*

- *Insiste-se também que você use em seu relatório, tanto quanto possível, os mesmos símbolos usados neste roteiro para especificar as grandezas físicas envolvidas.*

Apresente as tabelas, isotermas, curvas pressão x tempo, e os cálculos do volume da câmara e das áreas dos dois adsorventes. Explícite a equação literal que empregou na determinação do volume  $V_2$ .

Interprete cuidadosamente os gráficos pressão x tempo, sugerindo, para cada adsorvente, o motivo pelo qual são diferentes.

Um detalhe importante neste experimento é saber se a áreas calculadas pela Eq. (1) são, de fato, aquelas rigorosamente definidas como áreas internas dos adsorventes. Se considera suas determinações de  $A$  como sendo efetivamente as das áreas internas, ofereça uma justificativa. Caso contrário, explique que procedimento deveria ser seguido, neste mesmo experimento, para que obtivesse, ainda usando a Eq. (1), a área interna.

O esquema da Fig. 1 é simplificado, pois tem só um manômetro. Apresente em seu relatório o esquema que realmente usou.

### BIBLIOGRAFIA

R. A. Haefer, *Cryopumping: Theory and Practice*, (Claredon Press, 1989), Cap. 5.

R. T. Yang, *Adsorbents, Fundamentals and Applications*, E-BOOK.

G. Lewin, *Fundamentals of Vacuum Science and Technology*, (McGraw-Hill, 1965), pp. 141 – 151.