

# CONCEPÇÃO, CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DE UMA UNIDADE EXPERIMENTAL VOLUMÉTRICA/MANOMÉTRICA PARA ESTUDOS DE EQUÍLÍBRIO DE ADSORÇÃO – UMA FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM *HANDS-ON*

Rui P. P. L. Ribeiro, Ricardo J. S. Silva, Isabel A. A. C. Esteves\* e José P. B. Mota

LAQV, Requimte, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

iaesteves@fct.unl.pt

**Development, Construction and Operation of a Multi-Sample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium** – *The design and assembly of a volumetric/manometric unit for gas adsorption studies is described. The experimental setup is inexpensive and easy to use in practical courses of applied surface science and adsorption separation processes. Therefore, the apparatus is an interesting tool for the hands-on learning of gas-phase adsorption concepts by undergraduate chemistry and chemical engineering students. The apparatus allows the simultaneous measurement of gas adsorption equilibrium on two adsorbent samples, up to 20 bar and over a wide temperature range (303-573 K). The operation of the new experimental unit was validated by measuring adsorption equilibria of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) at 303 K and 353 K, and nitrogen (N<sub>2</sub>) at 323 K on two commercial samples: MIL-53(Al) metal-organic framework and an activated carbon AC. The measured data are in good agreement with the results previously obtained by gravimetry, thus validating the good operation of the volumetric unit constructed.*

Este artigo descreve a concepção, construção e operação de uma nova unidade volumétrica/manométrica para medição do equilíbrio de adsorção monocomponente em fase gasosa. A instalação experimental de baixo custo e fácil operação é utilizada em estudos de química-física de superfícies e no desenvolvimento de processos de separação por adsorção física. Esta unidade constitui uma ferramenta *hands-on* para a aprendizagem dos conceitos de adsorção em fase gasosa por estudantes de engenharia química e áreas afins, sendo também utilizada para investigação avançada. O equipamento permite estudar em simultâneo o equilíbrio de adsorção monocomponente de gases em dois sólidos adsorventes nas gamas de temperatura e pressão de 303-573 K e 0-20 bar, respetivamente. A operação experimental da unidade foi validada com a medição do equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a 303 K e 353 K e de azoto (N<sub>2</sub>) a 323 K, no material poroso organometálico MIL-53(Al) e num carvão ativado. Os resultados estão de acordo com os valores obtidos previamente numa unidade gravimétrica, validando assim a correta operação da instalação volumétrica/manométrica construída.

## INTRODUÇÃO

Os processos de adsorção são uma alternativa viável e estabelecida como método de separação e purificação de misturas gasosas em diversas aplicações [1-3], como por exemplo a captura de CO<sub>2</sub> [4,5].

O estudo das propriedades de equilíbrio de adsorção de um determinado sistema adsorvente-adsorbato é determinante para o desenvolvimento de processos cíclicos de adsorção [6,7]. Desta forma, esta matéria é de extrema importância para a carreira de um futuro engenheiro químico ou químico dedicado a este tipo de aplicações. Qualquer estudante de química deve estar familiarizado com a teoria e os procedimentos experimentais aplicados na determinação de equilíbrios de adsorção.

Embora o interesse educacional nos aspectos teóricos e experimentais da ciência e tecnologia da adsorção tenha vindo a ser reportado na literatura no âmbito da química educacional [8-12], pouco tem sido publicado acerca das vantagens no processo de ensino/aprendizagem da medição do equilíbrio de adsorção em fase gasosa utilizando unidades experimentais volumétricas/manométricas [13,14]. Assim, este artigo descreve a concepção, a construção, a operação

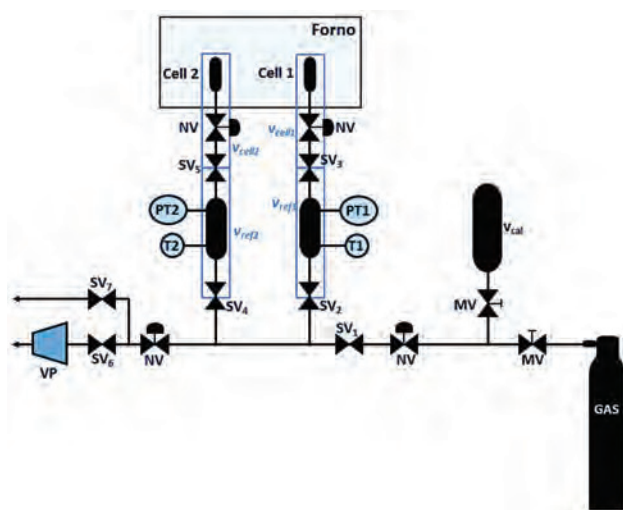
e a validação de uma instalação deste género, que permite medir simultaneamente pressão e temperatura, dando aos estudantes de licenciatura e mestrado a possibilidade de aplicarem conceitos de química-física de superfícies na determinação da quantidade adsorvida de um fluido gasoso num sólido adsorvente.

A unidade é composta por duas células de adsorção, o que permite a medição simultânea do equilíbrio de adsorção em duas amostras distintas de adsorvente. As amostras podem ser pré-tratadas ou desgaseificadas *in situ*, em vácuo e geralmente até 573 K de temperatura, dependendo dos materiais em estudo. A instalação construída foi testada e validada com sucesso através da medição de isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção de (i) CO<sub>2</sub> a 303 K e 353 K, e de (ii) N<sub>2</sub> a 323 K, em dois materiais adsorventes microporosos: um carvão activado (AC) e um sólido órgão-metálico estruturado, MIL-53(Al) (*metal organic framework* – MOF, em terminologia inglesa).

A operação da unidade foi validada com sucesso por comparação dos seus resultados com os obtidos numa unidade de adsorção gravimétrica de alta precisão existente no mesmo grupo de investigação, para as mesmas condições termodinâmicas.

## DESCRIÇÃO DA UNIDADE VOLUMÉTRICA/MANOMÉTRICA DE ADSORÇÃO

A unidade experimental multi-amostra de baixo-custo (aproximadamente 8500 €) foi desenhada para permitir a medição simultânea de equilíbrio de adsorção em duas amostras de sólido. O sistema pode, no entanto, ser expandido para lidar com amostras adicionais, através da reprodução equivalente da secção contendo cada amostra adicional. A instalação foi construída em aço inox (Swagelok Company, EUA) e é composta por um conjunto de válvulas solenóides (ASCO Numatics, EUA) controladas via computador, através de um programa desenvolvido em ambiente Labview (National Instruments Corp., EUA). A medição da pressão de operação, cujo limite é 20 bar, é efectuada através de dois transdutores de pressão (Ome-

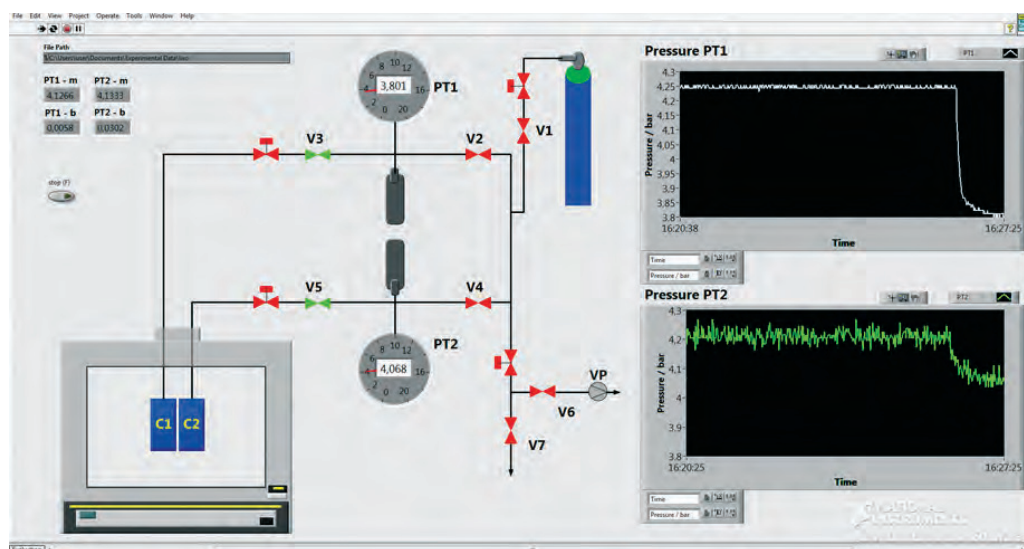


**Figura 1** – Diagrama esquemático da unidade volumétrica/manométrica desenhada e construída ( $V_{cal}$ , volume calibrado;  $V_{ref}$ , volume de referência;  $V_{cell}$ , volume da célula de adsorção/porta-amostra; PT, transdutor de pressão; T, sensor de temperatura Pt100; SV, válvula solenóide; NV, válvula manual de agulha; MV, válvula manual de bola; VP, bomba de vácuo). Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

ga Eng. Inc., EUA), um para cada linha contendo o porta-amostra; um forno (Nabertherm B170 GmbH, Alemanha) controla a temperatura das amostras num intervalo de operação de 303 a 573 K. A unidade inclui ainda um cilindro de aço inox (Hoke, EUA) de volume calibrado,  $V_{cal}$ , usado na determinação dos volumes de cada secção da instalação experimental contendo a amostra. O diagrama esquemático da unidade volumétrica/manométrica de adsorção é descrito na Figura 1. A Figura 2 apresenta a interface gráfica desenvolvida em ambiente Labview para a aquisição de dados e o controlo da unidade.

O gás é admitido à unidade através de uma única linha de alimentação, que é depois dividida em duas linhas conectadas às duas células de adsorção. Cada linha de gás contém um volume calibrado de referência ( $V_{ref1}$  e  $V_{ref2}$ ) ligado às células porta-amostra (Cell 1 e Cell 2 na Figura 1). Os volumes  $V_{ref1}$  e  $V_{ref2}$  compreendem os volumes entre as válvulas  $SV_2$  e  $SV_3$ , e as  $SV_4$  e  $SV_5$ , respetivamente;  $V_{cell1}$  e  $V_{cell2}$  correspondem, respetivamente, aos volumes após as válvulas  $SV_3$  e  $SV_5$ , tal como é apresentado na Figura 1.

As temperaturas dos volumes de referência são medidas usando sensores de temperatura Pt100 de quatro fios (RS Amidata, Espanha). A temperatura de cada uma das células de adsorção é controlada por um forno (ver Figura 1), o que permite a desgaseificação ou pré-tratamento e a regeneração das amostras de adsorvente *in situ*, e a execução de medidas de equilíbrio de adsorção a temperaturas elevadas. A massa inicial da amostra é medida antes de ser efectuada a desgaseificação, pelo que a massa da amostra limpa de impurezas é corrigida e estimada usando como referência a percentagem de perda de massa de material à temperatura de desgaseificação do mesmo, determinada por análise termogravimétrica (TGA) efectuada previamente às amostras [15,16]. A unidade está conectada a uma bomba de vácuo (modelo RV3, Boc Edwards Ltd., EUA), de modo a permitir a desgaseificação ou regeneração dos materiais, sempre que assim seja necessário.



**Figura 2** – Interface gráfica desenvolvida em ambiente Labview para aquisição e controlo da nova unidade volumétrica/manométrica. Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

## SECÇÃO EXPERIMENTAL

## MATERIAIS

Os adsorventes utilizados para validar a unidade multi-amostra são amostras comerciais: um MOF, MIL-53(Al) (Basolite A100®; BASF SE, Alemanha) e um carvão activado (Sutcliffe Speakman Carbons Ltd., Reino Unido). Nos ensaios experimentais efectuados, usou-se 0,29 g de AC e 0,33 g de MIL-53(Al). Estes materiais foram seleccionados devido às suas propriedades de adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  terem sido já estudadas no grupo de investigação [16-18], proporcionando assim uma base prévia de comparação que permite avaliar a operação da unidade volumétrica construída de raiz.

A amostra de MIL-53(Al) foi fornecida pela Sigma-Aldrich (produto no. 688738-10G) e sintetizada pela BASF SE (Ludwigshafen, Alemanha). A família dos MOFs MIL-53 consiste em compostos nanoporosos de benzenodicarboxilato metálico  $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ , contendo metais trivalentes de crómio, alumínio, etc. (M). Este último é sintetizado a partir de uma solução aquosa de precursor metálico solúvel (nitrato de alumínio) em ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) que origina uma estrutura orgâno-metálica tridimensional octaédrica. A rede microporosa é constituída por canais em forma de losango de dimensão de poro e área superficial BET de aproximadamente 0,85 nm e 1100  $\text{m}^2/\text{g}$ , respetivamente. Este MOF é desgaseificado a 473 K e apresenta uma elevada estabilidade a altas temperaturas (até 773K), facto este que o distingue quando comparado com materiais análogos [19-21].

A amostra de MIL-53(Al) usada no trabalho tem uma distribuição de tamanho de partícula com um diâmetro médio de 30  $\mu\text{m}$  (com desvio padrão de 1,7  $\mu\text{m}$ ). Este valor está coerente com o valor fornecido pelo fabricante (32  $\mu\text{m}$ ). A caracterização detalhada deste MOF está descrita numa publicação prévia do grupo de investigação [16]. O carvão ativado utilizado no trabalho foi fornecido pela Sutcliffe Speakman Carbons Ltd. (Reino Unido) sob a forma de pastilhas com um diâmetro médio de 2 mm. A caracterização detalhada deste material está igualmente reportada numa publicação prévia do grupo de investigação [18].

Os gases usados no trabalho foram fornecidos pela Ar Líquido e pela Praxair (Portugal):  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e hélio (He) com as respectivas purezas de 99,995%, 99,998% e 99,999%. A segurança necessária para o manuseamento de gases a pressões elevadas foi considerada, devido à colaboração de estudantes em formação que têm de ser supervisionados com especial atenção. Adicionalmente, foram considerados os procedimentos de segurança necessários para manusear gases a alta pressão e evitar danos nos transdutores de pressão por excesso da sua gama de pressão de trabalho.

## METODOLOGIA APLICADA PARA A MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

A medição experimental das isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram efetuadas segundo a metodologia típica aplicada numa unidade volumétrica de adsorção [22-27]. O procedimento experimental usado no trabalho consiste em três passos principais de operação:

- Alimentação do gás em estudo a uma dada pressão no(s) volume(s) de referência ( $v_{\text{ref1}}$  e  $v_{\text{ref2}}$ ).
- Após a estabilização da temperatura e pressão no sistema, o gás é expandido para a(s) célula(s) contendo o(s) adsorvente(s),  $v_{\text{cell1}}$  e  $v_{\text{cell2}}$ . Finalizada a expansão do gás, a pressão é monitorizada até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Nesse momento, a taxa de variação da pressão aproxima-se de zero em condições isotérmicas; nomeadamente, assume-se que o equilíbrio é atingido quando a variação da pressão é inferior a 0,01 bar durante um período de tempo mínimo de 45-60 minutos. Este valor de pressão corresponde à precisão dos transdutores de pressão da unidade experimental (0,05% da sua escala total).
- A(s) célula(s) de adsorção são isoladas do(s) volume(s) de referência, fechando as válvulas  $\text{SV}_3$  e  $\text{SV}_5$  (ver Figura 1). O método é repetido até que o número de pontos experimentais seja suficiente para gerar uma isotérmica de adsorção do gás no(s) adsorvente(s) em estudo. Quando a pressão máxima desejada é atingida, um procedimento semelhante é repetido, mas agora através de passos de depressurização do(s) volume(s) de referência e consequente ligação à(s) célula(s) de adsorção. Isto permite verificar se existem efeitos de histerese na isotérmica de adsorção/dessorção [15].

Nesta unidade, são medidos geralmente entre 7 a 12 pontos experimentais de equilíbrio de adsorção/dessorção por isotérmica. A precisão do método volumétrico/manométrico é assegurada para este número de pontos de equilíbrio; para a medição de um maior número de dados, o efeito cumulativo dos erros associados pode ser excessivo para que este método seja suficientemente preciso. Por este motivo, sugere-se que os ensaios experimentais sejam limitados a um máximo de 15 pontos de equilíbrio de adsorção/dessorção por isotérmica.

## TEORIA

O modelo de superfície de Gibbs é geralmente usado para quantificar a adsorção em sólidos microporosos através dos métodos volumétrico ou gravimétrico. A medida de adsorção é normalmente expressa em quantidade adsorvida de excesso,  $q_{\text{ex}}$ , que é definida pela quantidade de adsorbato (gás) em contacto com o adsorvente (sólido) menos a quantidade de gás que permanece na fase gasosa após o sistema ter atingido o equilíbrio de adsorção [28,29].

As medidas de adsorção obtidas pelo método volumétrico/manométrico são relativamente simples [13,24,27,30]. A

determinação de um ponto experimental é efectuado basicamente em dois passos: a carga (*loading* em terminologia inglesa) do volume de referência e a expansão do gás para a célula que contém a amostra. Assim, o cálculo da massa adsorvida em excesso,  $m_{ex,i}$ , é obtida da expressão

$$m_{ex,f} = m_{ex,i} + v_{ref}(\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f}) + (v_{cell} - v_s)(\rho_{cell,i} - \rho_{cell,f}), \quad \text{Eq. (1)}$$

onde  $\rho_{ref,i} = \rho_g(T_{ref}, P_i)$  e  $\rho_{ref,f} = \rho_g(T_{ref}, P_f)$  correspondem à densidade do gás,  $\rho_g$ , no volume de referência (ver Figura 1) antes e após a sua expansão, respetivamente, às condições de pressão ( $P_i \rightarrow P_f$ ) e temperatura ( $T_{ref}$ ) desse volume de referência;  $v_s$  é o volume de sólido adsorvente presente na célula de adsorção; e  $\rho_{cell,i} = \rho_g(T_{cell}, P_i)$  e  $\rho_{cell,f} = \rho_g(T_{cell}, P_f)$  denotam as densidades do gás na célula de adsorção antes e após a sua expansão, respetivamente, às condições de pressão e temperatura da célula. De notar que o volume de referência e a célula de adsorção estão à mesma pressão final. Na primeira pressurização,  $m_{ex,i} = 0$ , o que permite calcular a quantidade adsorvida ao longo da isotérmica. Vejamos por exemplo para o ponto  $n$ , considerando que a massa adsorvida no início do ponto  $n$  é a mesma que a obtida no final no ponto imediatamente anterior ( $m_{ex,n,i} = m_{ex,n-1,f}$ ), então obtém-se a expressão

$$m_{ex,n,f} = m_{ex,n-1,f} + (m_{gas,n,i} - m_{gas,n,f}), \quad \text{Eq. (2)}$$

onde  $m_{gas,n,i}$  e  $m_{gas,n,f}$  são as massas de adsorbato na fase gasosa (incluindo os volumes de referência e da célula de adsorção) no início e no final de cada ponto de medida. A quantidade de gás adsorvido em excesso é expressa por unidade de massa de sólido adsorvente,  $m_s$ :

$$q_{ex} = \frac{m_{ex,f}}{m_s}. \quad \text{Eq. (3)}$$

Em alternativa, o equilíbrio de adsorção pode ser expresso em termos de quantidade adsorvida absoluta,  $q$ :

$$q = q_{ex} + v_p \rho_g, \quad \text{Eq. (4)}$$

onde  $v_p$  é o volume poroso específico do adsorvente penetrável pelo adsorbato e  $\rho_g$  é a densidade do gás à pressão e temperatura de equilíbrio [16].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a construção da nova unidade, é necessário determinar os volumes  $v_{ref}$  e  $v_{cell}$  antes de proceder à sua operação. Assim, a partir do volume calibrado,  $v_{cal}$  (ver Figura 1), foi efectuada a expansão do gás previamente alimentado para os restantes volumes do sistema. Este procedimento simples foi repetido para verificar a reprodutibilidade dos resultados e permitir a determinação de um volume médio para cada secção da unidade. Os volumes médios de referência e das células (e os respectivos desvios padrão,  $\sigma$ ) obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Os equilíbrios de adsorção de  $\text{CO}_2$  a 303 K e 353 K, e de  $\text{N}_2$  a 323 K, no material organometálico MIL-53(Al) e no carvão ativado, foram medidos na nova unidade volumétrica.

**Tabela 1** – Volumes de referência e das células da unidade volumétrica/manométrica.

	Linha 1	Linha 2
$v_{ref} / \text{cm}^3$	$43,43 \pm 0,95$	$43,37 \pm 0,90$
$v_{cell} / \text{cm}^3$	$2,52 \pm 0,04$	$2,52 \pm 0,05$

$$\text{Desvio Padrão: } \sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}$$

ca/manométrica. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção resultantes foram determinadas através das Eqs. 1-4, utilizando somente os dados experimentais de pressão e temperatura. A Figura 3 (a e b) ilustra as isotérmicas de adsorção/dessorção em quantidade adsorvida/dessorvida absoluta de  $\text{CO}_2$  a 303 K e 353 K no carvão ativado AC e no MOF MIL-53(Al), respetivamente.

O equilíbrio de adsorção de  $\text{CO}_2$  em ambos os adsorventes foi previamente estudado pelo método gravimétrico, usando uma microbalança de suspensão magnética de alta precisão (Rubotherm GmbH, Alemanha) [17,18]. A Figura 3 mostra que a quantidade adsorvida em termos absolutos é uma função crescente monotónica da pressão do fluido, típica de uma isotérmica Tipo I (Langmuir) de acordo com a classificação IUPAC [31]. A isotérmica de Langmuir é característica de adsorventes microporosos, materiais com maior potencial para aplicações na área da separação/purificação de gases por adsorção.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os obtidos previamente por gravimetria. É de realçar que, no caso do carvão ativado (Figura 3.a), os dados são comparados com a isotérmica prevista segundo o modelo de Sips (ou Langmuir-Freundlich) [32,33], obtida do ajuste prévio de dados experimentais descritos na referência [18]. Isto deve-se ao facto de as temperaturas dos ensaios neste trabalho e no previamente publicado não serem coincidentes.

O modelo de isotérmica de adsorção de Sips é expresso por

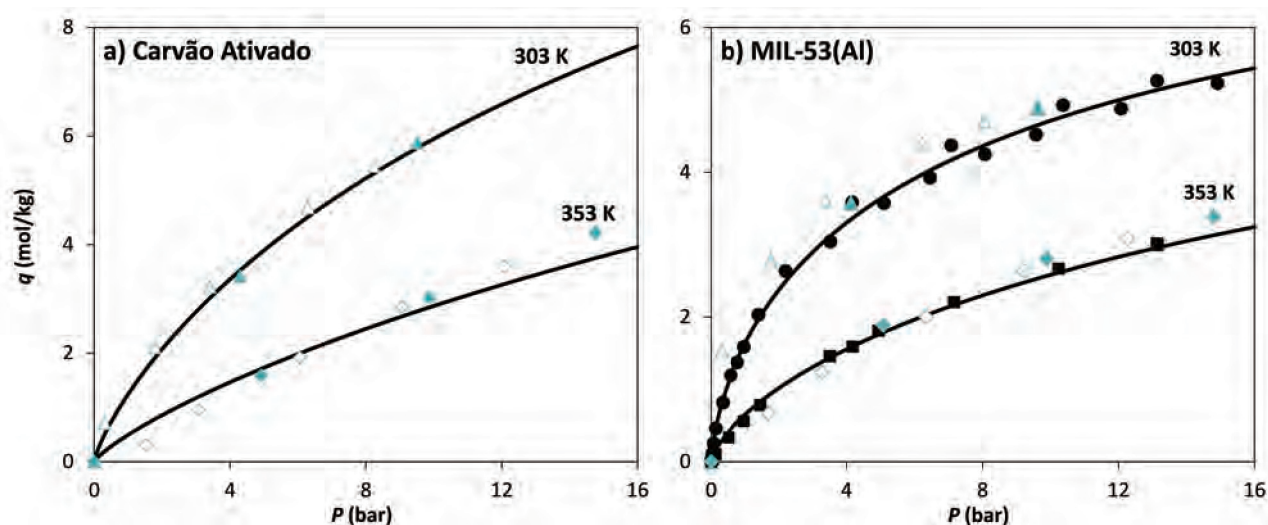
$$q = \frac{q_s(bP)^{1/n}}{1+(bP)^{1/n}}, \quad \text{Eq. (5)}$$

$$b = b_0 \exp \left[ \frac{Q}{RT_0} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right], \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad \text{Eq. (7)}$$

onde  $q_s$  corresponde à quantidade adsorvida de saturação,  $b_0$  é a constante de afinidade à temperatura de referência  $T_0$ ,  $Q$  é o calor isostérico de adsorção para  $q/q_s = 0,5$ , e  $n$  é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema sólido-fluido, dependente da temperatura através dos parâmetros  $n_0$  e  $\alpha$ . A isotérmica de Sips é reduzida à isotérmica de Langmuir quando  $n = 1$ ; quanto maior for  $n$  mais heterogéneo é o sistema sólido-fluido. Os parâmetros de Sips determinados para a adsorção/dessorção de  $\text{CO}_2$  no carvão





**Figura 3** – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de  $\text{CO}_2$  a 303 K ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ) e 353 K ( $\blacklozenge$ ,  $\lozenge$ ) no (a) carvão ativado e no (b) MIL-53(Al) medidas na nova unidade volumétrica/manométrica. Os símbolos a cheio denotam os dados de adsorção obtidos e os símbolos a vazio expressam os dados de dessorção. As isotérmicas para o MIL-53(Al) obtidas pelo método gravimétrico alternativo são apresentadas para comparação (303 K,  $\bullet$ ; 353 K,  $\blacksquare$ ), bem como as respectivas linhas representativas das isotérmicas de adsorção previstas de acordo com o modelo de Sips (ou Langmuir-Freundlich) [17,18,32]. Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

ativado e no MIL-53(Al) são reportados na Tabela 2.

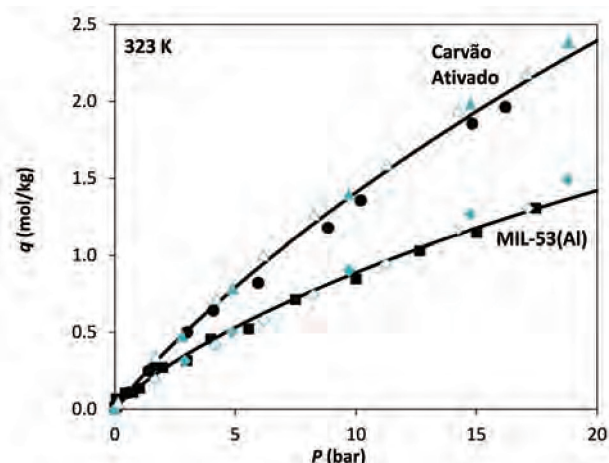
**Tabela 2** – Parâmetros da isotérmica de Sips para a adsorção/dessorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  nos adsorventes em estudo [17,18].

Parâmetro	Carvão Ativado		MIL-53(Al)	
	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$
$q_s$ (mol/kg)	20,61	11,28	9,04	5,93
$b_0$ ( $\text{bar}^{-1}$ )	0,036	0,018	0,113	0,017
$\alpha$	0,126	0,383	0,142	0,199
$n_0$	1,252	1,140	1,437	1,207
$Q$ (kJ/mol)	19,58	8,97	24,99	12,04
$T_0$ (K)	299,1	288,2	303,2	303,2

Os resultados apresentados na Figura 3 evidenciam que o equilíbrio de adsorção/dessorção de  $\text{CO}_2$  medido na nova unidade experimental pelo método volumétrico/manométrico reproduz com sucesso os dados já medidos através do método gravimétrico. A coerência entre os resultados obtidos valida a operação da nova unidade construída neste trabalho.

O equilíbrio de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  foi também determinado pelo método volumétrico, de modo a testar a viabilidade da nova instalação experimental para medir gases que adsorvem menos face a um determinado adsorvente. Para este propósito, mediram-se as isotérmicas de equilíbrio de  $\text{N}_2$  a 323 K de temperatura em ambos os materiais em estudo. A Figura 4 compara os resultados obti-

dos, mais uma vez com os determinados previamente pelo método gravimétrico. Observando a figura, verifica-se uma coerência total dos resultados, validando mais uma vez a correta operação da nova unidade.



**Figura 4** – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 323 K no carvão ativado AC ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ) e no MOF MIL-53(Al) ( $\blacklozenge$ ,  $\lozenge$ ) medidas na nova unidade volumétrica/manométrica. Os símbolos a cheio denotam os dados de adsorção obtidos e os símbolos a vazio expressam os dados de dessorção. As isotérmicas obtidas pelo método gravimétrico alternativo são apresentadas para comparação para o carvão ativado AC ( $\bullet$ ) e para o MIL-53(Al) ( $\blacksquare$ ), bem como as respectivas linhas representativas das isotérmicas de adsorção previstas de acordo com o típico modelo de Sips (ou Langmuir-Freundlich) [17,18]. Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

Em conclusão, a boa concordância entre os resultados experimentais obtidos com a nova unidade volumétrica multi-amostra e os anteriormente obtidos por gravimetria de alta precisão, valida o bom desempenho da configuração desenhada e construída no laboratório para fins educacionais na área da química-física e de investigação mais avançada.

A instalação descrita e o seu método de operação são uma poderosa ferramenta *hands-on* de aprendizagem para a for-

mação na área de adsorção física de gases. Esta instalação permite efectuar estudos do equilíbrio de adsorção de espécies com algum interesse particular, nomeadamente na área da protecção ambiental; ou em ciência dos materiais, direccionada ao estudo de novos materiais adsorventes com potencial para a separação/purificação de misturas gasosas por adsorção. Neste momento, a nova unidade é frequentemente aplicada nos programas do 1.º ciclo do Mestrado Integrado de Engenharia Química e Bioquímica (MIEQB) e da Licenciatura de Química Aplicada e áreas afins, leccionados na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL, Portugal), no LAQV-REQUIMTE ([www.requimte.pt/laqv/](http://www.requimte.pt/laqv/)), centro de investigação internacionalmente reconhecido na área da Química Verde, Tecnologias e Processos Limpos. Os estudantes têm contacto e contribuem nas actividades de investigação em projetos científicos nacionais ou internacionais a decorrer no grupo de investigação, supervisionados por docentes e investigadores. Actualmente a FCT/UNL tem cerca de 322 estudantes a trabalhar em projetos dentro deste programa do MIEQB. Adicionalmente, a unidade construída é também usada no 2.º ciclo do MIEQB ao nível da dissertação de teses de Mestrado.

Os estudantes podem usar os dados de equilíbrio de adsorção de diferentes espécies num dado adsorvente e avaliar a sua seletividade para uma determinada separação de interesse. O calor isostérico de adsorção pode também ser calculado, aplicando a conhecida equação de Clausius-Clapeyron, e a sua dependência com a capacidade de adsorção do material ser estudada. Uma vez que a unidade volumétrica permite a medição de equilíbrio de adsorção simultânea de amostras, diferentes adsorventes podem ser comparados e a sua *performance* analisada pelos alunos, de modo a discutirem a influência da quantidade adsorvida e da forma da isotérmica obtida para fins de aplicação em processos cíclicos de separação por adsorção. Finalmente, é importante realçar que a unidade construída pode e deve ser dedicada a aplicações actualmente importantes e de ponta, como é o caso do condicionamento de biogás a biometano, que requer a seleção e caracterização precisa de adsorventes numa vasta gama de pressão e temperatura. Para este fim, podem acoplar-se à nova unidade transdutores de pressão de maior precisão que cobrem pressões desde o zero absoluto (vácuo) até à pressão mais alta de interesse, bastando apenas recalibrar e corrigir os volumes calibrados de referência da unidade.

## CONCLUSÕES

Uma nova unidade experimental volumétrica/manométrica para execução de estudos de equilíbrio de adsorção de gases foi desenhada e construída. Um programa computacional de aquisição e controle da unidade foi desenvolvido em ambiente Labview. A instalação experimental e a sua operação são simples, mas oferecem a possibilidade da medição em simultâneo do equilíbrio de adsorção de um gás ou de uma mistura de gases em dois materiais adsorventes distintos, numa gama alargada de condições termodinâmicas, nomeadamente nos intervalos de pressão de 0 a 20 bar e de temperatura entre 303 a 573 K.

A operação da nova unidade foi validada com sucesso através da medição de isotérmicas de adsorção/dessorção e da comparação dos resultados obtidos com os previamente determinados pelo método gravimétrico de alta precisão. Com este objetivo, foram medidas as propriedades de adsorção de CO<sub>2</sub> a 303 K e a 353 K, e de N<sub>2</sub> a 323 K no MOF MIL-53(Al) e num carvão activado. A boa concordância entre os resultados provenientes dos dois métodos alternativos entre si, valida com sucesso a correta operação da unidade volumétrica/manométrica construída.

A configuração da nova unidade construída e descrita neste trabalho está perfeitamente adequada para a aprendizagem em ambiente laboratorial, por parte de estudantes de licenciatura e mestrado nas áreas da química e engenharia química, (i) dos conceitos de adsorção de gases, no âmbito da química-física de superfícies, e (ii) das técnicas experimentais existentes para a determinação das propriedades de adsorção de gases em materiais adsorventes. Além disso, a unidade pode ser ainda aplicada em estudos avançados de adsorção, na caracterização de novos materiais adsorventes e no desenvolvimento de processos de separação/purificação por adsorção gasosa. A instalação permite efetuar estudos numa gama alargada de condições de operação, fornecendo dados quantitativos de confiança para analisar a capacidade de um determinado material para adsorver um gás de interesse. Através da exploração *hands-on* por parte dos alunos, e consequente obtenção de resultados experimentais, a configuração experimental desenvolvida proporciona aos estudantes de engenharia química e áreas afins, bom complemento ao estudo teórico dos fenómenos de adsorção e sua aplicação em processos de separação/purificação por adsorção.

*Reprinted (adapted) with permission of Rui P.P.L. Ribeiro, Ricardo J.S. Silva, Isabel A.A.C. Esteves, José P.B. Mota. Development, Construction and Operation of a Multi-Sample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium. J. Chem. Educ. 2015, 94(4), 757–761. Copyright (2015) American Chemical Society.*

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) através do contrato de Investigador FCT, IF/01016/2014 (I.A.A.C. Esteves), e dos projetos PEst-C/eqb/LA0006/2013, EXCL/REQ-PRS/0308/2012, PTDC/AAC-AMB/108849/2008 e PTDC/CTM/104782/2008. Os autores agradecem a colaboração do aluno de MIEQB João S. C. Gomes pela sua colaboração na montagem da instalação experimental e teste do seu funcionamento. O LAQV-REQUIMTE ([www.requimte.pt/laqv/](http://www.requimte.pt/laqv/)) é um centro de investigação internacionalmente reconhecido na área da Química Verde, Tecnologias e Processos Limpos e é financiado pela FCT (UID/QUI/50006/2013) e pelo FEDER (POCI-01-0145-FEDER-07265). R.P.P.L. Ribeiro agradece à FCT a sua bolsa de pós-doutoramento SFRH/BPD/103533/2014.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Cavenati, C.A Grande, A.E. Rodrigues, *Energy Fuels* **20** (2006) 2648–2659
- [2] K. Chihara, M. Suzuki, *J. Chem. Eng. Jpn.* **16** (1983) 293–299
- [3] S. Sircar, W.C. Kratz, *Sep. Sci. Technol.* **24** (1989) 429–440
- [4] J. Mérel, M. Clausse, F. Meunier, *Environ. Prog.* **25** (2006) 327–333
- [5] R.P. P.L. Ribeiro, C.A Grande, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **104** (2013) 304–318
- [6] R.T. Yang, “Gas Separation by Adsorption Processes”, Butterworth Publishers, USA, 1987
- [7] D.M. Ruthven, “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley-Interscience, New York, 1984
- [8] H. Silva, S. Sá, L. Brandão, J.M. Loureiro, J. Gabriel, A. Mendes, *Educ. Chem. Eng.* **8** (2013), 94–104
- [9] P.R. Piergiovanni, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 560–565
- [10] G. Guirado, J.A. Ayllón, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 624–628
- [11] I. Portugal, F.A. Da Silva, C.M. D.L.A. Silva, A.M.R.B. Fernandes Xavier, *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 919–923
- [12] J. Skopp, *J. Chem. Educ.* **86** (2009) 1341–1343
- [13] H. Macedo, A.A. Ricardo, J. Sotomayor, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 915–918
- [14] D.A. Balzar, *J. Chem. Educ.* **51** (1974) 827–829
- [15] I.A.A.C. Esteves, “Gas Separation Processes by Integrated Adsorption and Permeation Technologies”, PhD Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa, 2005
- [16] A. Lyubchik, I.A.A.C. Esteves, F.J.A.L. Cruz, J.P.B. Mota, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20628–20638
- [17] B.C.R. Camacho, R.P.P.L. Ribeiro, I.A.A.C. Esteves, J.P.B. Mota, *Sep. Purif. Technol.* **141** (2015) 150–159
- [18] I.A.A.C. Esteves, M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes, J.P.B. Mota, *Sep. Purif. Technol.* **62** (2008) 281–296
- [19] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G.A. Ferey, *Chem-Eur. J.* **10** (2004) 1373–1382
- [20] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13519–13526
- [21] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **8** (2002) 822–823
- [22] Y. Belmabkhout, M. Frere, G. De Weireld, *Meas. Sci. Technol.* **15** (2004) 848–858
- [23] J. Keller, R. Staudt, “Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms”, Springer, Boston, 2005
- [24] S. Pakseresht, M. Kazemeini, M.M. Akbarnejad, *Sep. Purif. Technol.* **28** (2002) 53–60
- [25] A. Policicchio, E. Maccallini, G.N. Kalantzopoulos, U. Cataldi, S. Abate, G. Desiderio, R.G. Agostino, *Rev. Sci. Instrum.* (2013) DOI: 10.1063/1.4824485
- [26] A. Qajar, M. Peer, R. Rajagopalan, H.C. Foley, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 9123–9136
- [27] A.D. Wiersum, C. Giovannangeli, D. Vincent, E. Bloch, H. Reinsch, N. Stock, J.S. Lee, J.-S. Chang, P.L. Llewellyn, *ACS Comb. Sci.* **15** (2013) 111–119
- [28] S. Sircar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81** (1985) 1527–1540.
- [29] S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3670–3682
- [30] J. Rother, T. Fieback, R. Seif, F. Dreisbach, *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 055112
- [31] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603–619
- [32] D.D. Do, “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”, Imperial College Press, London, 1998
- [33] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S. W. Sing, “Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, 1999
- [34] R.P.P.L. Rui Ribeiro, J.S. Ricardo Silva, A.A.C. Isabel Esteves, P.B. José Mota, *J. Chem. Educ.* **94** (2015) 757–761

Sociedade Portuguesa de Química - [www.spq.pt](http://www.spq.pt)

Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

- Pertencer a uma comunidade científica dinâmica;
- Receber o boletim “QUÍMICA”;
- Descontos nos Encontros promovidos pela SPQ;
- Descontos nas publicações da SPQ;
- Protocolos assinados entre a SPQ e outras entidades;
- Participar na promoção da Química;
- Apoiar uma Sociedade Científica.



# Submit Now!

## ChemistryOPEN

is one of 11 journals of  
ChemPubSoc Europe –  
an organisation  
comprising 16 European  
chemical societies.

[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)

### Editorial Advisory Board Chairmen:



Ramón  
Martínez-Máñez,  
Polytechnic University of  
Valencia, Spain



Thomas Wirth,  
Cardiff University, UK

### Editorial Advisory Board Honorary Chairman:



Jean-Marie Lehn,  
Nobel Prize winner in  
chemistry in 1987,  
Collège de France,  
Paris / Univ. L. Pasteur,  
Strasbourg, France



## ChemistryOPEN

Including Thesis Treasury

1/2012

Open Access



The **first**  
society-owned  
open access  
chemistry journal

## Call for Papers

 WILEY-VCH

 WILEY Open Access

A Journal of



ChemPubSoc  
Europe

# [www.chemistryopen.org](http://www.chemistryopen.org)

A journal of



ChemPubSoc  
Europe

 WILEY Open Access

 WILEY-VCH