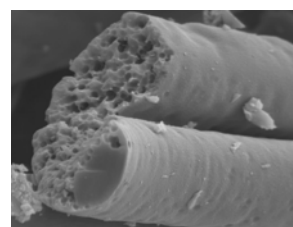
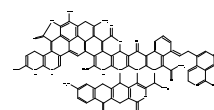
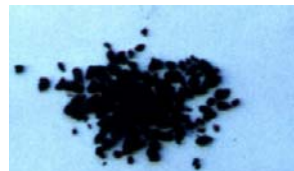


---

# PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS A PARTIR DE FIBRAS TÊXTEIS ACRÍLICAS

---



---

**João Manuel Valente Nabais**

---



2002

# Resumo

Neste trabalho foram produzidas fibras de carbono activadas a partir de três fibras acrílicas comerciais, cedidas por FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal, com perfil em forma de feijão que permanece após a activação, tal como foi visível por microscopia electrónica de varrimento. O processo de produção tem início por uma estabilização dos precursores a 300°C durante duas horas seguido da carbonização a 800°C durante 1 hora, ambas executadas sob fluxo de azoto, e por fim a activação com dióxido de carbono a 800 e 900°C durante tempos variados por forma a obter amostras com graus de queima entre 10 e 90%.

As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de azoto a 77K e análise das isotérmicas pelos métodos  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR). Desta análise podemos concluir que todas as fibras de carbono activadas produzidas são microporosas com áreas aparentes BET entre 330 e 1535m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volumes microporosos totais entre 0.16 e 0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e poros com larguras médias entre 0.735 e 1.723nm. Podemos também verificar que à medida que o grau de queima aumenta ocorre um incremento do volume microporoso e da largura média dos poros. As fibras produzidas apresentam características porosas mais interessantes do que as produzidas a partir de piche, kevlar e nomex.

As características químicas dos materiais foram analisadas por determinação do ponto de carga zero (pcz), composição elementar e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). Podemos afirmar que todas as fibras de carbono activadas são de natureza básica, com ponto de carga zero entre 8 e 10, com uma notável retenção de azoto na sua constituição (>4%(m/m)) e onde podemos indentificar a formação de alguns grupos funcionais tais como aminas, amidas, lactonas, pironas, nitro, carbonilos e hidroxilos (livre e em fenol).

Amostras seleccionadas foram modificadas por tratamento térmico com microondas. Os resultados mostram que este tratamento, por um lado, afecta a porosidade das

fibras de carbono activadas provocando uma redução do volume microporoso e largura média dos poros e, por outro lado, provou ser um excelente método para modificação da química superficial, com a rápida obtenção de amostras com pcz próximo de 11. Estudos de reoxidação ao ar das amostras tratadas revelaram uma estabilidade considerável nos valores de pcz e composição elementar o que indica que este método produz amostras capazes de resistir ao envelhecimento.

A fibra F1-53 foi modificada através da deposição de carbono por pirólise de benzeno com a obtenção de materiais em que a largura média de poros e o volume microporoso sofrem um decréscimo (diminuição de  $V_s$  em 47 e 59% e de  $V_0$  em 40 e 52% respectivamente para deposição a 800 e 900°C). A deposição ocorreu segundo um regime cuja cinética é controlada pela reactividade do benzeno com a consequente deposição de carbono nas paredes dos poros. A 900°C são obtidos resultados mais interessantes, tendo em vista o incremento da capacidade de peneiro molecular, na medida em que, por exemplo, surge histerese a baixas pressões na amostra F1-53d912.

A parte final deste trabalho diz respeito ao estudo da cinética de adsorção a 25°C de vários gases de importância comercial, nomeadamente  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , tendo em vista as separações  $O_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ . O tratamento térmico em microondas produz resultados pouco satisfatórios pois reduz não só a largura dos poros como também o volume poroso e por conseguinte a capacidade máxima de adsorção. Como excepção podemos apontar a fibra F1-0m15 onde se obtém o resultado interessante de só ocorrer adsorção de  $CO_2$ . Melhores desempenhos são conseguidos através da deposição de carbono por pirólise de benzeno, nomeadamente na separação  $CO_2/CH_4$  e com a deposição realizada a 900°C com caudal de azoto de  $120\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , ou seja, na amostra F1-53d912.

# Abstract

Activated carbon fibres were produced using three textile acrylic fibres from FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal, with a kidney bean cross section which is maintained after the activation, as seen by scanning electron microscopy. The carbon materials were produced by stabilisation of the precursors at 300°C during 2 hours followed by carbonisation at 800°C during 1 hour, both under a constant nitrogen flow. The fibres were then activated with carbon dioxide at 800 and 900°C and kept at the final temperature for the appropriate time in order to obtain burn-offs within the range 10-90%.

The structural properties were determined by nitrogen adsorption at 77K and the isotherms analysed by  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Dubinin-Radushkevich (DR) methods. The analysis showed that the fibres produced are microporous with apparent BET areas between 330 and 1535m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, total micropore volumes within the range 0.16-0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> and pore widths between 0.735 and 1.723nm. As the burn-off increases the total micropore volumes and pore widths also increase. The results show that the properties of the activated carbon fibres produced in this work have more interesting porosity characteristics than those produced from non-textile polyacrylonitrile, kevlar and nomex.

The chemical properties of these materials were analysed by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental composition and point of zero charge (pzc). All the fibres have basic properties with pzc between 8-10 and contain a significant amount of nitrogen (>4%). The surface functional groups identified were amines, amides, lactones, pyrones, nitro, carbonyls and hydroxyls (free OH and phenol).

Selected samples were modified by thermal treatment using a microwave device. The results show that the treatment affects the porosity of the activated carbon fibres, causing a reduction in micropore volume and micropore size. More important, the results also show that the microwave treatment is a very effective and easy method for modifying the surface chemistry of the materials with a rapid obtention of very

basic samples, with pzc approximately equal to 11. After storage in closed flasks for five months, without any precautions to prevent reoxidation, the samples were analysed and showed pzc's and elemental compositions analogous to the as prepared materials, indicating that these samples are stable and do not suffer any significant ageing process.

Carbon vapour deposition by benzene pyrolysis (CVDb) at 800 and 900°C reduces the pore widths and the micropore volumes ( $V_s$  in 47 and 59% and  $V_0$  in 40 and 52% respectively for the deposition at 800 and 900°C), showing that during this treatment the carbon is deposited mainly on the pore walls. The best results for the improvement of molecular sieving properties for gas separation were obtained for the deposition at 900°C.

The final section of this work deals with studies of the kinetics of adsorption at 25°C of various gases of commercial importance, namely O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The microwave thermal treatment did not produce good results in improving the ability for molecular sieving because the maximum adsorption capacity decreases after the treatment. The only exception is the sample F1-0m15 which showed a selective adsorption behaviour for CO<sub>2</sub>. Better performances were achieved by CVDb, mainly for the separation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and with the sample F1-53d912.

# Resumen

En este trabajo fueron producidas fibras de carbono activadas a partir de tres fibras acrílicas comerciales cedidas por FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal con perfil en forma de riñón que permanece después de la activación, tal como fue visible por microscopia electrónica de barrido. El proceso de producción tiene inicio con una estabilización de los precursores a 300°C durante dos horas, seguido de la carbonización a 800°C durante una hora, ambas ejecutadas bajo flujo de azoto y por fin la activación con dióxido de carbono a 800 y 900°C durante tiempos variados de forma a obtener muestras con porcentajes de quemado entre 10 y 90%.

Las propiedades texturales fueron determinadas por adsorción de azoto a 77K y análisis de las isotérmicas por los métodos  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Dubinin-Radushkevich (DR). De esta análisis pudimos concluir que todas las fibras de carbono activadas producidas son microporosas con áreas aparentes BET entre 330 y 1535m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volúmenes microporosos totales entre 0.16 y 0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y poros con anchuras medias entre 0.735 y 1.723nm. Podemos también verificar que a medida que el porcentaje de quemado aumenta ocurre un aumento del volumen microporoso y de la anchura media del poro. Las fibras producidas presentan características porosas más interesantes que las producidas a partir de piche, kevlar y nomex.

Las características químicas de los materiales fueron analizadas por determinación del punto de carga cero (pcz), composición elemental y espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). Podemos afirmar que todas las fibras de carbono activadas son de naturaleza básica, con punto de carga cero entre 8 y 10, con una notable retención de azoto en su constitución (>4%) siendo formados algunos grupos funcionales en su superficie talen como aminas, amidas, lactonas, pironas, nitro, carbonilos y hidroxilos (libre y en fenol).

Muestras seleccionadas fueron modificadas por tratamiento térmico con microondas. Los resultados muestran que este tratamiento, por un lado, afecta la porosidad de las fibras de carbono activadas provocando una reducción del volumen microporoso y anchura media del poro y, por otro lado, probó ser un excelente método para la modificación de la química superficial, con la rápida obtención de muestras con pcz próximo de 11. Estudios de reoxidación al aire de las muestras tratadas revelaron estabilidad considerable en los valores de pcz y composición elemental lo que indica que este método produce muestras capaces de resistir al envejecimiento.

La fibra F1-53 fue modificada a través de deposición de carbono por pirolisis por benceno con la obtención de materiales con menor anchura media de poros y con menor volumen microporoso (disminución de  $V_s$  en 47 e 59% y de  $V_0$  en 40 e 52% respectivamente para la deposición a 800 e 900°C). La deposición ocurrió según un régimen cuya cinética es controlada por la reactividad del benceno con la consecuente deposición de carbono en las paredes de los poros. A 900°C son obtenidos resultados más interesantes, teniendo en cuenta el incremento de la capacidad de tamiz molecular de las fibras de carbono activadas, en la medida en que por ejemplo surge histéresis a bajas presiones en la muestra F1-53d912.

La parte final de este trabajo se refiere al estudio de la cinética de adsorción de varios gases de importancia comercial, nombradamente  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , a 25°C teniendo en cuenta las separaciones  $O_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ . El tratamiento térmico en microondas produce resultados poco satisfactorios ya que reduce no sólo la anchura de los poros como también el volumen poroso y por consiguiente la capacidad máxima de adsorción. Como excepción, podemos apuntar la fibra F1-0m15 donde se obtiene el resultado interesante de que sólo ocurre adsorción de  $CO_2$ . Mejores desempeños son conseguidos a través de la deposición de carbono por pirolisis de benceno, nombradamente en la separación  $CO_2/CH_4$  y con la deposición realizada a 900°C con flujo de azoto de  $120\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , o sea en la muestra F1-53d912.

# Résumé

Dans le cadre de ce travail des fibres de carbone activées ont été produites en partant des fibres acryliques commerciales qui ont été dispensées par FISIFE–Fibras Sintéticas de Portugal, avec profil en forme de rein qui est préservé après activation, tel qu'a été visible par spectroscopie de balayage. Le processus de la production commence par une stabilisation des précurseurs à 300°C pendant deux heures suivi de la carbonisation à 800°C pendant une heure, les deux étapes réalisées sous un flux d'azote, finalement l'activation avec le dioxyde de carbone à 800 et 900°C pendant des périodes de temps variés de telle façon qu'on obtient des preuves avec des degrés de brûlement entre 10 et 90%.

Les propriétés texturales ont été déterminées par l'adsorption de l'azote à 77K et par analyse des isothermes au moyen des méthodes de  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Dubinin-Radushkevich (DR). En se basant sur cette analyse, il est possible conclure que toutes les fibres de carbone sont microporeuses avec des aires apparentes BET entre 330 et 1535 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volumes microporeux totaux entre 0.16 et 0.7 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> et des pores avec des largeurs moyennes entre 0.735 et 1.723nm. On peut aussi vérifier que quand le degré de brûlement augmente il y a aussi lieu à un accroissement du volume microporeux et de la largeur moyenne du pore. Les fibres produites présentent des caractéristiques poreuses plus intéressantes que celles produites à partir du goudron, *Kevlar* et *nomex*.

Les caractéristiques chimiques des matériaux ont été analysées par détermination du point de zéro charge (pzc), analyse élémentaire et spectroscopie d'infrarouge avec des transformés de Fourier (FTIR). On peut affirmer que toutes les fibres de carbone activées ont un caractère basique, avec des points de zéro charges entre 8 et 10, avec une grande rétention de l'azote dans sa constitution (>4%) avec la formation de quelques groupes fonctionnels à la surface tels que amines, amides, lactones, pyrones, nitro, carbonyles et hydroxyde ( libre et sous la forme de phénol).

Des fibres de carbone activées sélectionnées ont été modifiées par des traitements thermiques avec des micro-ondes. Les résultats montrent que ce traitement, d'un



coté affecte la porosité des matériaux en provoquant une réduction du volume microporeux et largeur moyenne du pore et de l'autre coté a preuve être un excellent moyen pour la modification de la chimie superficielle, avec une rapide obtention d'échantillons avec  $pcz$  proche de 11. Des études de reoxydation à l'air des échantillons traités ont révélé une bonne stabilité pour les valeurs de  $pcz$  et composition élémentaire ce qu'indique que cette méthode produit des échantillons capables de résister au vieillissement.

La fibre F1-53 a été modifiée par déposition de carbone par pirólise de benzène (CVD<sub>b</sub>) avec une obtention de matériaux avec une plus petite largeur moyenne des pores et avec un plus petit volume microporeux (diminution de  $V_s$  de 47 et 59% et  $V_0$  de 40 et 52% respectivement pour la déposition à 800 et 900°C). La déposition a eu lieu selon un régime de cinétique qui est contrôlée par la réactivité du benzène avec la conséquente déposition du carbone sur les parois des pores. À 900°C les résultats obtenus sont plus intéressants en ce que concerne l'incrément de la capacité de tamis moléculaire des fibres de carbone activées, dans la mesure, en ce que par exemple il a lieu à la présence d'hystérésis à des basses pressions pour l'échantillon F1-53d912.

La partie finale de ce travail concerne l'étude de la cinétique d'adsorption de plusieurs gazes d'importance commerciale, plus précisément le  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  à 25°C en visant la séparation  $O_2/N_2$  et  $CO_2/CH_4$ . Le traitement thermique avec des micro-ondes produit des résultats peu satisfaisants, puis-ce qu'il réduit la largeur des pores mais aussi du volume microporeux et comme conséquence la capacité maximale de l'adsorption. L'exception a été obtenue avec la fibre F1-0m15, où le résultat est intéressant parce qu'elle adsorbe seulement le  $CO_2$ . Des meilleurs accomplissements sont obtenus par CVD<sub>b</sub>, plus précisément pour la séparation du  $CO_2/CH_4$  et avec la déposition effectuée à 900°C avec un flux d'azote de  $120 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ , ce soit pour l'échantillon F1-53d912.