

SUPERFICIE ESPECIFICA BET DE SUELOS Y COAREAS DE NITROGENO, ARGON Y DIOXIDO DE CARBONO

L E CASCARINI DE TORRE, E A FERTITTA, E J BOTTANI

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) Casilla de Correo 16, Sucursal 4. (1900) La Plata. Argentina

BET AREA OF SOILS AND NITROGEN, ARGON AND CARBON DIOXIDE CROSS-SECTIONAL AREAS

The specific surface areas of a series of five soil samples of several origins including three subsamples, have been determined by using the BET method. Values for the adsorbate cross-sectional areas are proposed. These values differ from the ideal ones that are currently used. The proposed values are obtained from the experimental adsorption isotherms taking argon cross-sectional area as reference.

Key words: BET - Specific surface area - Adsorbate cross-sectional area

INTRODUCCION

En todo proceso heterogéneo el área de la interfase constituye un parámetro importante que debe ser determinado para lograr una caracterización completa del sistema en estudio. El método más usado para determinar tanto la porosidad como la superficie específica es la adsorción física de gases a bajas temperaturas. A pesar de las limitaciones que presenta el modelo ideado por Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer *et al.* 1938) se lo utiliza como método de referencia para determinar la superficie específica de un sólido. Del modelo BET se obtiene el número de moléculas adsorbidas necesarias para cubrir el sólido con una monocapa. La IUPAC (Sing, 1982, Sing, *et al.* 1985) ha desarrollado proyectos para lograr una normalización del método BET.

Cuando se utiliza un gas monoatómico la coárea es única y representa el área del círculo cubierto por la proyección de la molécula sobre la superficie. Por otra parte, cuando el adsorbato utilizado es un gas poliatómico, aún en el caso de que éste sea diatómico surge el problema de la existencia de orientaciones preferenciales de dicha molécula sobre la superficie. Si la molécula de nitrógeno se ubica sobre la superficie con el eje internuclear paralelo a la misma, el área ocupada es 0,264 nm² mientras que si el eje internuclear es perpendicular a la superficie el área es 0,141 nm². Es por esto que se debe verificar que el valor de coárea utilizado es el adecuado (Bottani, *et al.* 1994). En la literatura existen valores propuestos para una gran cantidad de gases adsorbidos sobre distintas superficies (Mikhail, Robens, 1983). El objetivo del presente trabajo es proponer valores de las coáreas de nitrógeno y dióxido de carbono utilizando la coárea del argón como referencia.

MATERIALES Y METODOS

Las características de los suelos utilizados se resumen en la primera columna de la Tabla I. Todos fueron secados al aire y luego tamizados por malla 80. Las muestras identificadas como EM1, EM2 y EM3 han sido obtenidas a partir de la muestra EM mediante tratamientos con peróxido de hidrógeno para eliminar materia orgánica. Estos tratamientos provocan un cambio estructural importante cuya primera consecuencia es la alteración de la superficie específica del suelo. El equipo para determinación de las isothermas de adsorción ha sido descrito previamente (Bottani, *et al.* 1993). El desgasificado de las muestras se realizó en alto vacío y a temperatura ambiente durante aproximadamente 50 horas. Se comprobó que este tratamiento no altera la estructura del suelo y solamente el agua débilmente ligada es extraída junto con los gases previamente adsorbidos. Las condiciones óptimas de desgasificado de las muestras son semejantes a las encontradas por otros autores (Sarli, *et al.* 1993). Todas las isothermas fueron obtenidas por duplicado y el error experimental, determinado por métodos estándar y para los equipos utilizados, es en el caso más desfavorable del 1% en el volumen adsorbido a la mayor presión de equilibrio alcanzada. Las isothermas de argón y nitrógeno fueron obtenidas a 80,2 K mientras que las de dióxido de carbono a 195 K. Las temperaturas fueron determinadas con termómetros digitales equipados con sensores de platino (100 DIN) los que fueron previamente calibrados contra un termómetro de presión de vapor de oxígeno. La presión se determinó con un manómetro de capacitancia con una precisión de ±0,1 Torr para presiones mayores que 10 Torr y ±0,001 Torr para presiones menores que 10 Torr. Los gases utilizados fueron de máxima pureza y salvo el dióxido de carbono se utilizaron sin ningún tipo de tratamiento previo. El dióxido de carbono fue sublimado a 80,2 K repetidas veces y en alto vacío, previo a su almacenamiento en el equipo de medida.

RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez determinado el volumen de monocapa la superficie específica del sólido en cuestión se calcula mediante la expresión siguiente:

$$S = \frac{\sigma N_o V_M}{V_o} \quad (1)$$

donde S es la superficie específica del sólido, es la coárea del adsorbato, N_0 es el número de Avogadro, V_M el volumen de monocapa por unidad de masa de la muestra y V_0 es el volumen ocupado por un mol de gas ideal en CNPT.

En la Tabla 1 se muestran los valores de superficie específica obtenidos con los distintos gases y los respectivos volúmenes de monocapa utilizando los valores ideales para las coáreas de cada uno de los gases. Dichos valores son $0,162 \text{ nm}^2$ para nitrógeno, $0,136 \text{ nm}^2$ para argón y $0,164 \text{ nm}^2$ para dióxido de carbono. En todos los casos el rango de presiones relativas utilizado para calcular la pendiente de la recta fue $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$; el error en la pendiente fue como máximo $5,5\%$ y los coeficientes de correlación, calculados por el método de cuadrados mínimos estándar, superiores a $0,999$ en todos los casos.

La superficie específica de un sólido determinada con distintos gases debe obviamente ser la misma. Esto puede no ser así si las coáreas utilizadas no son las correctas o si alguno de los gases interactúa de manera específica con determinados sitios superficiales. De todos modos, en principio es posible escribir, a partir de la ecuación 1 la siguiente expresión:

$$V_{M,i} \sigma_i = V_{M,j} \sigma_j \quad (2)$$

donde V_M y σ son los valores del volumen de monocapa y coárea para el gas i .

Aplicando la ecuación 2 es posible hallar el valor de coárea que corresponde a un determinado gas tomando

como referencia otro. Este procedimiento puede cuestionarse desde el momento en que se debe adoptar un gas y su coárea como referencia lográndose solamente trasladar la incertidumbre respecto de la coárea de un gas a otro. Sin embargo, es bien conocido que la coárea de una molécula monoatómica, considerada esférica, es un parámetro más confiable que el de una molécula poliatómica cuya coárea no es constante; no sólo sobre un sólido dado, sino que cambia hasta un 80% con el grado de cubrimiento superficial. Esto es estrictamente válido si, como se dijo anteriormente, la polarizabilidad de la molécula del adsorbato no es grande o la interacción con la superficie es de una magnitud tal que no se induce una deformación apreciable en la molécula adsorbida.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de aplicar la ecuación 2 tomando como referencia a la molécula de argón. Los valores medios de cada coárea son: $0,1697 \pm 0,032 \text{ nm}^2$ para dióxido de carbono y $0,156 \pm 0,021 \text{ nm}^2$ para nitrógeno. Si bien estos valores se encuentran dentro de los límites correspondientes a las orientaciones posibles de las moléculas, difieren en un 4% para ambos gases con respecto a los valores ideales indicados anteriormente. En la literatura se ha propuesto para la coárea del argón adsorbido sobre superficies de óxidos (Mikhail, Robens, 1983) un valor de $0,165 \text{ nm}^2$ que es un 21% mayor que el ideal. Si se utiliza este valor el único efecto producido en los resultados es un incremento, de la misma proporción, en los mismos. Dado que no hay ninguna prueba experimental que avale el uso de un valor u otro, no tiene sentido inclinarse por alguno de ellos.

Tabla 1. Valores de superficie específica (S) y volúmenes de monocapa (V_M) para todos los suelos empleados. En todos los casos los valores fueron obtenidos por ajuste de los resultados experimentales en el rango de presiones relativas comprendido entre $0,05$ y $0,35$ utilizando el método de cuadrados mínimos. Las presiones de vapor utilizadas fueron: $305,44 \text{ Torr}$ para Ar; $1055,55 \text{ Torr}$ para N_2 y $800,54 \text{ Torr}$ para CO_2 .

Suelo (clasificación)	S (Ar) [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	V_M [ml g^{-1}]	S (N_2) [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	V_M [ml g^{-1}]	S (CO_2) [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	V_M [ml g^{-1}]
R3 (Vertisol)	29,89	8,17	34,25	7,86	32,47	7,36
		$\pm 0,03$		$\pm 0,04$		$\pm 0,05$
C2 (Argiudol típico)	27,52	7,52	32,69	7,50	27,18	6,16
		$\pm 0,02$		$\pm 0,05$		$\pm 0,03$
LE (Haplustol típico)	17,04	4,66	19,93	4,58	19,48	4,42
		$\pm 0,02$		$\pm 0,05$		$\pm 0,01$
LT (Argiudol petrocálcico)	38,29	10,47	33,61	7,72	27,21	6,17
		$\pm 0,03$		$\pm 0,11$		$\pm 0,02$
EM (Haplustol típico)	15,31	4,19	14,19	3,26	16,74	3,80
		$\pm 0,01$		$\pm 0,01$		$\pm 0,01$
EM1	15,70	4,29	17,24	3,96	16,92	3,84
		$\pm 0,01$		$\pm 0,01$		$\pm 0,05$
EM2	7,57	2,07	8,62	1,98	14,50	3,29
		$\pm 0,01$		$\pm 0,02$		$\pm 0,01$
EM3	1,15	0,315	1,01	0,231	0,97	0,220
		$\pm 0,002$		$\pm 0,002$		$\pm 0,001$

Tabla 2. Valores de las coáreas de nitrógeno y dióxido de carbono obtenidos con los datos de la Tabla 1 tomando como referencia a la molécula de argón ($= 0,136 \text{ nm}^2$).
 $\langle \sigma_{\text{CO}_2} \rangle = 0,1697 \pm 0,032 \text{ nm}^2$; $\langle \sigma_{\text{N}_2} \rangle = 0,156 \pm 0,021 \text{ nm}^2$.

Suelo	$\sigma(\text{CO}_2)$ [nm^2]	$\sigma(\text{N}_2)$ [nm^2]
R3 (Vertisol)	0,151	0,141
C2 (Argiudol típico)	0,166	0,136
LE (Haplustol típico)	0,143	0,139
LT (Argiudol petrocálcico)	0,231	0,185
EM (Haplustol típico)	0,150	0,175
EM1	0,152	0,148
EM2	0,086	0,142
EM3	0,195	0,185

El dato de superficie específica puede interesar como una medida absoluta o puede utilizarse para comparar muestras de un mismo origen que hayan sido sometidas a diferentes tratamientos, siguiendo de esta manera, a través de la superficie específica, la evolución del material con el tratamiento aplicado. Para el primero de los casos debe necesariamente utilizarse un gas cuya coárea sea conocida perfectamente o de lo contrario el dato obtenido solo será relativo a la coárea adoptada. Para la segunda de las aplicaciones no es necesario conocer el valor de la coárea dado que lo que interesa es ver cómo cambia la superficie con un determinado tratamiento.

Cabe preguntarse cómo se puede comprobar que la superficie específica obtenida es correcta o que el valor de coárea utilizado es el adecuado. En principio solamente existe una posibilidad y es la de repetir la determinación utilizando un gas diferente como adsorbato. Si no existen interacciones específicas los valores obtenidos deben, dentro del error experimental, ser coincidentes. Una de las manifestaciones de este tipo de interacciones es la obtención de valores de coáreas muy pequeñas o muy grandes. En nuestro caso este efecto se observa en la isoterma de adsorción del dióxido de carbono sobre la muestra EM2 donde se obtiene un valor muy pequeño para la coárea de este gas ($0,086 \text{ nm}^2$). Es posible suponer entonces que los átomos de argón interactúan fuertemente con estos sitios sufriendo una deformación apreciable que los aparta de su forma ideal esférica. Si se utiliza el valor de $0,165 \text{ nm}^2$ para la coárea del argón, el valor resultante para el dióxido de carbono es más razonable y está muy próximo al correspondiente a la molécula en posición vertical sobre la superficie. En el caso del nitrógeno adsorbido sobre la misma muestra, se puede observar en la Tabla 2 que el valor de coárea obtenido es razonable. Si se corrige la coárea del argón el valor resultante para el nitrógeno será, como se dijo antes, un 21% mayor lo

que aún resulta dentro de los límites aceptados. Es posible entonces suponer que sobre la superficie de esta muestra los gases utilizados están experimentando interacciones con centros mucho más activos lo que provoca alteraciones en los valores de las coáreas y por lo tanto parece razonable corregir el valor de la coárea del nitrógeno y dióxido de carbono.

A lo largo del trabajo se ha discutido el problema relacionado con la adopción de un valor de coárea para el adsorbato cuando se pretende determinar la superficie específica de un suelo por el método BET. Cuando se desea conocer el valor absoluto de la superficie específica es necesario confirmar el valor obtenido mediante el uso de otro gas como adsorbato. Si las superficies obtenidas coinciden dentro del error experimental se puede considerar que las coáreas empleadas son razonables y por lo tanto, también lo es el valor de superficie específica. Cuando se obtienen valores muy diferentes debe verificarse, en primer lugar, que la isoterma de adsorción no presente histéresis, es decir sea perfectamente reversible, caso contrario el método BET no es aplicable. Si se detectan interacciones específicas de uno de los adsorbatos utilizados debe tomarse como referencia a la molécula de argón y asignarle una coárea de $0,165 \text{ nm}^2$. En todos los otros casos, en los que no hay interacciones específicas, debe utilizarse $0,136 \text{ nm}^2$.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto de investigación es financiado por Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional de La Plata y Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Bs. As.

REFERENCIAS

- Bottani, EJ; Cascarini de Torre, LE; Fertitta, EA; Lopez, S Bárbara, NO 1993. Adsorption of gases and phosphate ion on soil samples. *Soil Science*; 155: 190
- Bottani, EJ; Bakaev, VA Steele, WA 1994. A simulation / experimental study of the thermodynamic properties of carbon dioxide on graphite. *Chem. Eng. Sci.* 49: 2931
- Brunauer, S; Emmett, PH Teller, E 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309
- Mikhail, RS Robens, E 1983. Microstructure and thermal analysis of solid surfaces. John Wiley and Sons. New York. Capítulo 3 y Apéndice C. 496 pág.
- Sarli, GO; Piro, A, Filgueira, RR 1993. Puesta a punto de un método para medir superficie específica de suelos. *Ciencia del Suelo*. 10 :85.
- Sing, KSW 1982. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.* 54: 2201
- Sing, KSW; Everett, DH; Haul, RAW; Moscou, L; Pierotti, RA; Rouquerol, J and Siemieniowska, T 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.* 57: 603