

Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

I. Considerente teoretice

Între suprafața specifică și dimensiunea granulelor există o strânsă interdependență. Spre exemplu, un cub cu muchia de 1 cm are o suprafață specifică de 6 cm². Dacă același cub ar fi divizat în mai multe cuburi mici cu muchia de 0.1 cm (adică 1000 de cuburi) atunci suprafața specifică totală a celor 1000 de cuburi ar fi de 60 cm². Este însă puțin probabil ca această relație idealistă să fie întâlnită în realitate, deoarece granulele au de cele mai multe ori forme neregulate iar prin măcinare rezultă granule de dimensiuni și forme variate.

Analiza microscopică a granulelor – indiferent de dimensiunea lor – a arătat faptul că la nivel micro, acestea prezintă atât suprafețe plane cât și dislocații, fisuri sau alte defecte de structură. Aceasta înseamnă că suprafața specifică a unor astfel de granule este întotdeauna mai mare decât suprafața specifică a acelorași granule, dar calculată din considerente geometrice. Instrumentele comercializate de diferiți producători și utilizate pentru determinarea suprafeței specifice prin metoda BET măsoară suprafața specifică la nivel molecular.

Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET are la bază măsurarea cantității de gaz (deregulă N₂) adsorbit sau desorbit de pe suprafața solidelor, poroase sau neporoase. Materialul adsorbant este menținut la o temperatură situată sub valoarea temperaturii critice a adsorbitului. În timpul adsorbției și desorbției, presiunea se modifică până când se stabilește echilibrul.

Astfel, cantitatea de gaz adsorbită/desorbită la echilibru este dată de diferența dintre cantitatea de gaz admisă sau îndepărtată și cantitatea de gaz necesară pentru a umple porii materialului. Echipamentul produs de firma MICROMERITICS, ASAP 2020, baleiază presiunea între 0.001 și 1 atm. Sistemul de achiziție de date transformă informațiile primite în valori ale suprafeței BET, izoterme de adsorbție/desorbție, volumul total al porilor deschiși, mărimea și distribuția porilor.

I.1. Determinarea suprafeței specifice BET a unei pulberi

Teoria clasică a adsorbției – care a fost elaborată în urmă cu aproape 70 de ani și care încă se mai utilizează – pornește de la ipoteza că moleculele de gaz se adsorb uniform pe suprafața curată și rece a probei de analizat într-un strat monomolecular (de grosimea unei molecule).

Abia după completarea acestui prim strat începe formarea celui de-al doilea strat. Aparatul poate măsura volumul de gaz consumat pentru realizarea primului strat de adsorbție, iar suprafața acoperită este ulterior calculată ținând cont de numărul moleculelor de gaz din volumul măsurat în prealabil, precum și de dimensiunea unei molecule din gazul respectiv.

Relația principală care stă la baza determinării suprafeței specifice prin metoda BET este prezentată – în varianta liniarizată – în relația (1).

$$\frac{1}{V(P_0/P-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P_0) \quad (1)$$

Unde: C reprezintă o constantă, care în cazul utilizării $N_{2(g)}$ ia valori cuprinse între 50 și 300;
 P_0 este presiunea de saturație a gazului de lucru;
 P este presiunea de echilibru a gazului de lucru;
 V este volumul de gaz adsorbit la presiunea P ;
 V_m este volumul corespunzător realizării stratului monomolecular.

Reprezentarea grafică a $1/[V(P_0/P-1)]$ funcție de P/P_0 pentru domeniul $0.05 < P_0/P < 0.35$ este dereglă o dreaptă având ordonata la origine $Y = 1 / V_m C$ și panta $\text{tg}\beta = (C-1) / V_m C$ (Fig. 1).

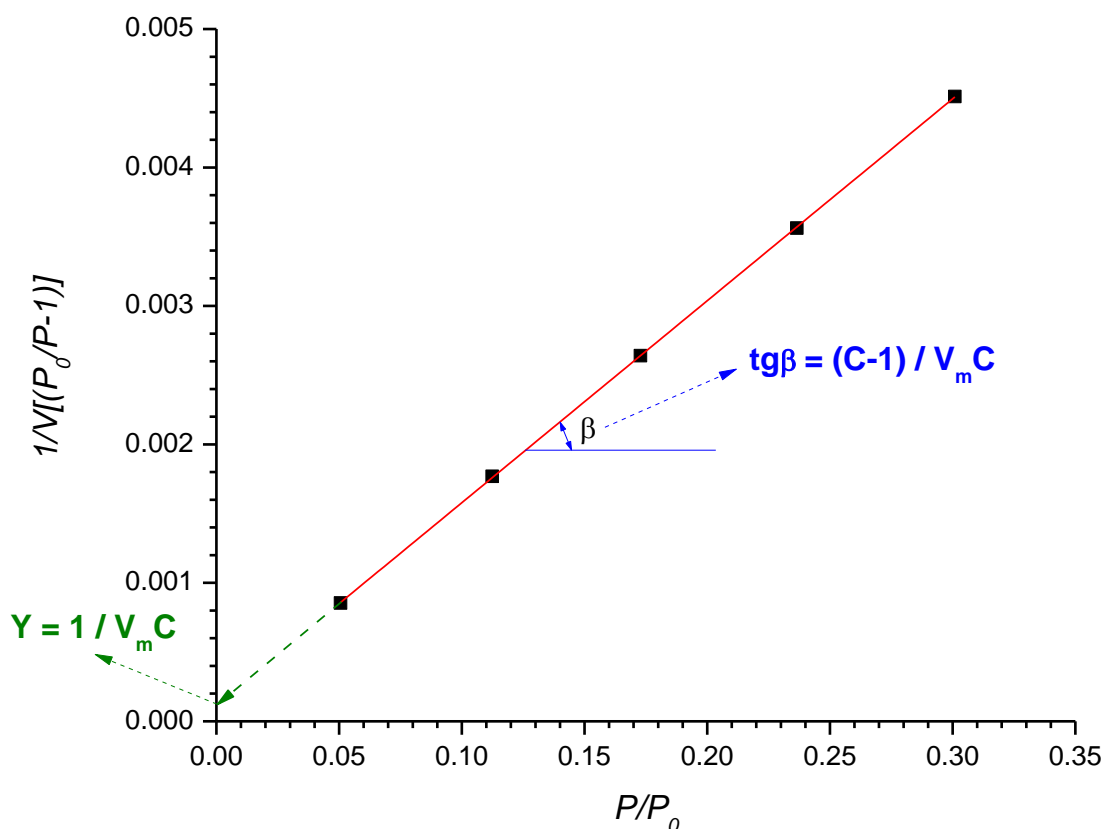


Fig. 1. Reprezentarea grafică a ecuației BET liniarizată (1).

Din panta drepte și ordonata la origine se calculează cantitatea de gaz necesară realizării stratului monomolecular, V_m (relația 2) precum și constanta BET, C (relația 3).

$$Y = 1 / V_m C$$

$$\Leftrightarrow V_m = 1 / (Y + \text{tg}\beta) \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow C = 1 + \text{tg}\beta / Y \quad (3)$$

$$\text{tg}\beta = (C-1) / V_m C$$

În cazul în care suprafața specifică BET depășește $500 \text{ m}^2/\text{g}$ iar constanta C este mai mare de 300, rezultatele respective se află sub semnul întrebării. O valoare prea mare a lui C sau valori

negative ale lui C sugerează prezența microporilor, caz în care determinarea suprafeței specifice prin metoda BET trebuie modificată.

Suprafața specifică BET, S_{BET} , se calculează cu relația (4).

$$S_{BET} = \frac{V_m N A_x}{m V_0} \quad (4)$$

Unde: V_m este cantitatea de gaz corespunzătoare realizării stratului monomolecular (Ncm^3);
 N este numărul lui Avodagro ($6.023 \cdot 10^{23}$ molecule/mol);
 A_x reprezintă suprafața pe care o ocupă o singură moleculă de gaz adsorbită (în cazul N_2 aceasta are valoarea $16.2 \text{ \AA}^2 = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$);
 m este masa de probă luată în lucru (măsurată în g);
 V_0 este volumul molar (22414 cm^3).

Pentru cazul concret al utilizării azotului ca și gaz de adsorbție, relația (4) devine (5):

$$S_{BET} [m^2/g] = \frac{V_m \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 16.2 \cdot 10^{-20}}{m \cdot 22414} = \frac{4.35 \cdot V_m [Ncm^3]}{m [g]} \quad (5)$$

1.2. Calculul diametrului granulelor cunoscând suprafața specifică BET.

În calculul diametrului granulelor (particulelor) atunci când se cunoaște suprafața specifică BET se pornește de la premisa că granulele au formă sferică – caz de altfel rar întâlnit în practică (majoritatea granulelor au forme diferite de cea sferică). În condițiile în care lipsesc mijloacele de analiză capabile să confirme forma sferică a particulelor (imagini SEM, TEM, HRTEM) rezultatele obținute prin utilizarea acestui raționament trebuie privite cu o oarecare rezervă.

$$\begin{aligned} S &= \frac{A}{m} \\ A &= 4\pi r^2 = \pi D^2 \\ m &= \rho V \\ V &= \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\pi D^3}{6} \end{aligned} \Rightarrow S = \frac{\pi D^2}{\rho V} \Rightarrow S = \frac{\pi D^2}{\rho \frac{\pi D^3}{6}} = \frac{6}{\rho D} \quad (6)$$

Prin urmare, atunci când se cunoaște suprafața specifică BET precum și densitatea teoretică (sau reală) a unei pulberi, diametrul granulelor, D , se poate calcula cu relația (7).

$$D = \frac{6}{\rho S} = \frac{6}{\rho \cdot 10^{-6} S} 10^9 = \frac{6000}{\rho [\text{g/cm}^3] \cdot S [\text{m}^2/\text{g}]} [\text{nm}] \quad (7)$$

II. Modul de lucru

În figura 2 este prezentat un aparat (MICROMERITICS, ASAP 2020) pentru determinarea suprafeței specifice prin metoda BET. În principiu, indiferent de varianta constructivă, în prima fază se realizează operația de degazare. Scopul degazării este acela de a elimina din proba de analizat umiditatea și orice alte gaze adsorbite. În acest sens, proba de analizat se introduce într-un din tub confectionat din sticlă de SiO₂ care este prevăzut cu un dop cu închidere etanșă.

Degazarea presupune încălzire tubului ce conține proba destinată analizei la o temperatură de ≈ 450 °C, concomitent cu expunerea acesteia la acțiunea vidului înaintat ($5 \mu\text{m Hg} = 6.6 \cdot 10^{-6}$ bar). După răcirea probei, aceasta se readuce la presiune atmosferică prin umplere cu un gaz care nu se adsorbe pe proba de analizat la temperatura camerei, cum ar fi azot, N_{2(g)}.

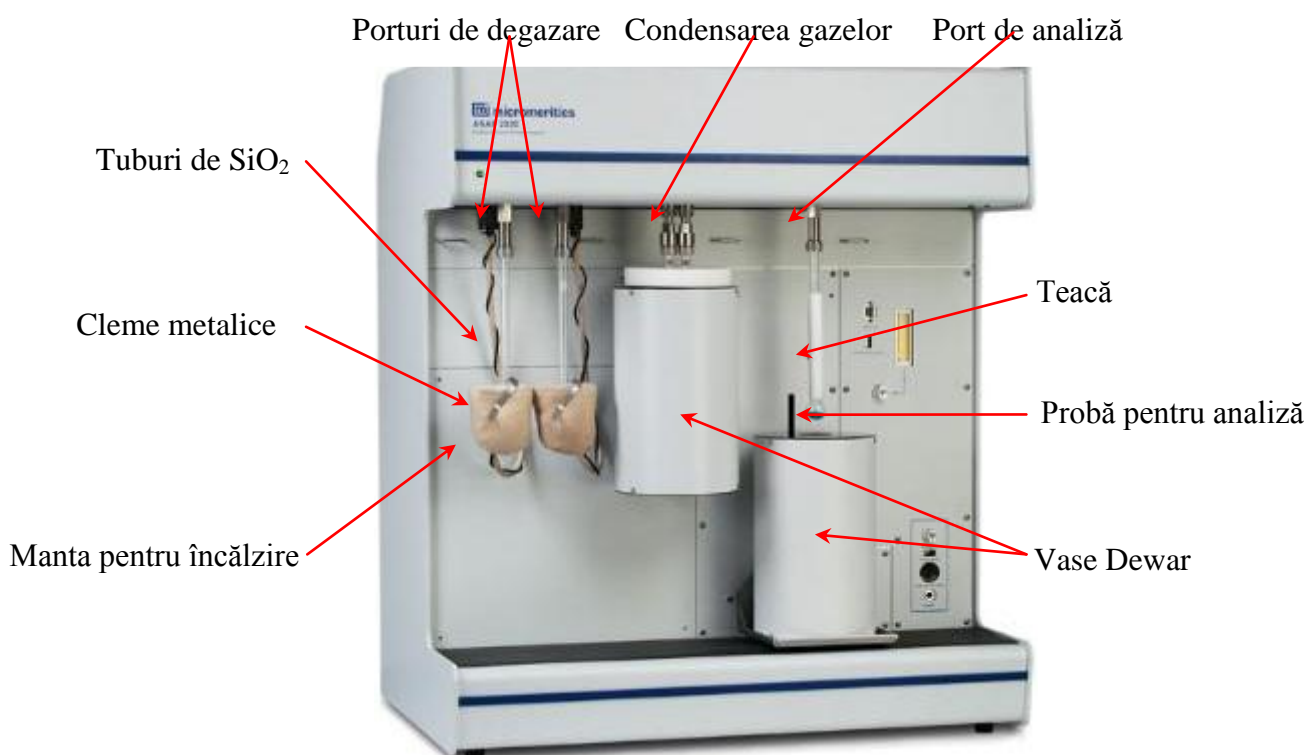


Fig. 2. Aparat pentru determinarea suprafeței specifice prin metoda BET.

Ulterior, proba este supusă din nou acțiunii vidului înaintat, iar temperatura probei este scăzută până la temperatura azotului lichid, N_{2(liq)}, (-196 °C = 77 K) sau a oricărui alt agent de răcire care să favorizeze fenomenele de adsorbție. Gazul de adsorbție se dozează în porțiuni mici în tubul ce conține proba de analizat și se urmărește evoluția presiunii.

Reprezentarea grafică a cantității de gaz adsorbită de probă funcție de presiunea gazului în condiții de temperatură constantă se numește izotermă de adsorbție. În faza următoare datele sunt prelucrate conform teoriilor de adsorbție și se calculează suprafața specifică în m²/g.

Pregătirea probei pentru analiză presupune în prealabil completarea rubricilor din Tabelul 1.

Tabelul 1. Date inițiale.

Masa tubului gol [g]	47.5350
Masa tubului cu proba înainte de degazare [g]	49.0772
Masa probei înainte de degazare [g]
Masa tubului cu proba după degazare [g]	49.0402
Masa probei după degazare, m [g]

În cadrul analizei propriu zise aparatul detetrmină care este presiunea de saturație a gazului de lucru (P_0) și măsoară pentru diferite valori ale raportului P/P_0 volumul de gaz adsorbit după stabilirea echilibrului (Tabelul 2).

Tabelul 2. Achiziția perechilor de valori (P,V) și prelucrarea datelor.

Nr.	P [mmHg]	P_0 [mmHg]	V [Ncm ³]	P/P_0	$1/[V(P_0/P-1)]$ [1/Ncm ³]
1	44.839756	755.325623	26.54314836		
2	63.945667	755.325623	28.30287768		
3	75.251778	755.325623	29.25341148		
4	90.125015	755.325623	30.44101428		
5	105.077591	755.325623	31.58647148		
6	120.175491	755.325623	32.71838188		
7	135.320526	755.325623	33.84141116		
8	150.430954	755.325623	34.95811948		

Pe baza datelor obținute în urma măsurătorilor (Tabelul 2) se reprezintă grafic $1/[V(P_0/P-1)]$ funcție de P/P_0 .

Din grafic se determină ordonata la origine ($Y = 1 / V_m C$) și panta dreptei $\text{tg}\beta = (C-1) / V_m C$.

$$Y = 1 / V_m C = \dots\dots\dots$$

$$\text{tg}\beta = (C-1) / V_m C = \dots\dots\dots$$

Cu ajutorul relațiilor (2) și (3) se calculează volumul de $N_{2(g)}$ corespunzător realizării stratului monomolecular, V_m [Ncm³] și constata BET, C .

$$V_m = \dots\dots\dots \text{[Ncm}^3\text{]}$$

$$C = \dots\dots\dots$$

Cunoscând V_m [Ncm³] și masa probei după degazare, m [g], se poate calcula suprafața specifică, S_{BET} [m²/g], cu relația (5):

$$S_{BET} = \dots\dots\dots \text{[m}^2\text{/g]}$$

În ultima etapă, se calculează cu relația (7) diametrul granulelor, cunoscând suprafața specifică BET precum și densitatea teoretică (sau reală) a materialului analizat.

$$D = \dots\dots\dots \text{[nm]}$$