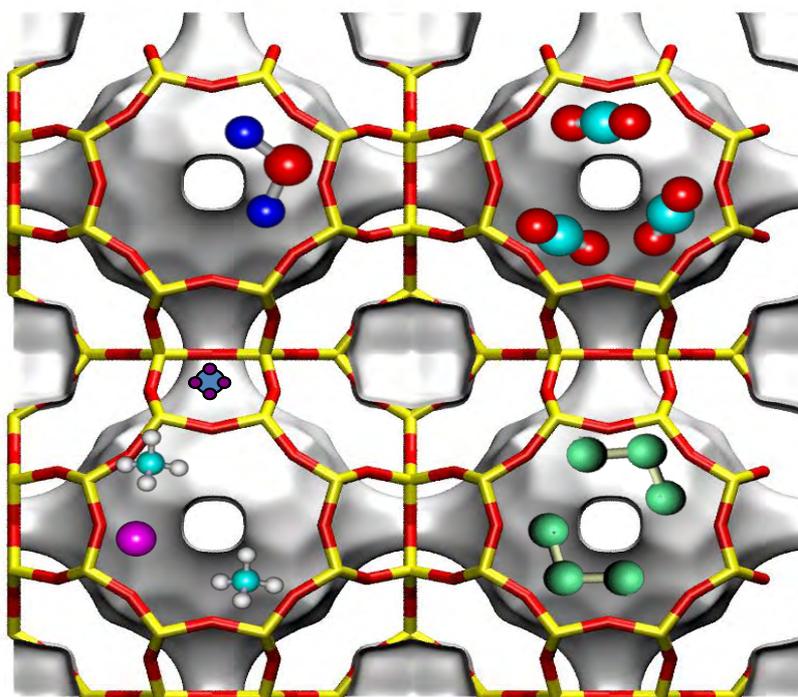


# Materiales en Adsorción y Catálisis

**Número 6. Octubre 2013**

*Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ*



## Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.  
[conchi.ania@incar.csic.es](mailto:conchi.ania@incar.csic.es)

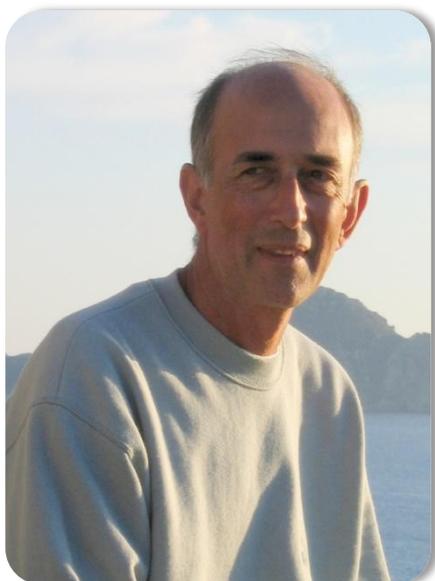
Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.  
[scalero@upo.es](mailto:scalero@upo.es)

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.  
[joaquin.silvestre@ua.es](mailto:joaquin.silvestre@ua.es)

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.  
[tvaldes@incar.csic.es](mailto:tvaldes@incar.csic.es)

**ISSN: 2173-0253**

## Artículo



**José B. Parra Soto** es Investigador Científico del Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC). Es doctor en Ciencias por la Universidad de Oviedo desde 1982, estudiando la aplicación de diversos métodos de análisis de adsorción de gases en sólidos mesoporosos. Posteriormente realizó estudios sobre química organometálica de Mn(I) durante seis años (1982-1987) en el Departamento de Química Inorgánica de la misma Universidad y realizó una estancia durante el año 1988 en la Unit of Nitrogen Fixation de la Agricultural and Food Research Council en Brighton (Reino Unido). En 1989 se incorporó al INCAR trabajando principalmente en la caracterización de sólidos porosos (zeolitas, alúminas, MOFs, carbones activados, coques, fibras de carbono) y su

aplicabilidad en procesos de descontaminación de agua y adsorción/separación de gases.

### Aplicabilidad de la ecuación de BET a sólidos de textura diversa

José B. Parra Soto

Grupo de Adsorción y Protección Medioambiental en Sólidos Porosos (ADPOR), Dpto. Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente, Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Oviedo, Asturias

Tel. + 34 985 11 90 90 – Fax: + 34 985 297662

[jbparra@incarcsic.es](mailto:jbparra@incarcsic.es)

La Ecuación de Brunauer-Emmet-Teller [1], es desde el momento de su publicación en 1938, una de las más utilizadas en estudios de sólidos y la más utilizada para la determinación de la superficie específica de sólidos. Es un hecho que todos los materiales que se sintetizan y se ponen a la venta, o se utilizan en las más diversas industrias, tienen que llevar en sus hojas de especificaciones el valor de la superficie específica calculada por el modelo de BET aplicado a una isoterma de

adsorción de gases. Debido a la facilidad de realizar isotermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición, éstas se convirtieron rápidamente en el experimento estándar para aplicar la ecuación de BET. No obstante, esta ecuación se puede utilizar con todos los vapores de los que se conozca con exactitud el valor de la superficie proyectada; es decir, del área cubierta por una de sus moléculas.

Realmente la ecuación BET no determina la superficie específica, sino la cantidad de vapor necesario para cubrir con una sola capa de moléculas (monocapa) la superficie del sólido; de esta manera, conociendo la densidad y la forma de empaquetarse del adsorbato, se puede deducir fácilmente el área.

Además de nitrógeno, se han utilizado otros adsorbatos para este mismo objetivo. Argón y Kriptón son algunos de los más frecuentes, si bien por motivos diferentes. El uso de Kr es muy conveniente para sólidos con muy baja área superficial debido a su reducida presión de vapor. En este tipo de materiales el mayor problema estriba en medir con precisión y exactitud la cantidad de gas adsorbida respecto a la cantidad de gas que queda en el tubo portamuestras, y por tanto que no se adsorbe. Cuanto menor sea la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento (normalmente 77.3 K) menor será el número de moles dosificados, por lo que la imprecisión debido a la determinación del volumen de gas no adsorbido es más pequeña, y en consecuencia, la medida del área superficial es más exacta. También es frecuente la utilización de Argón a las temperaturas de ebullición del nitrógeno o del propio Ar (aunque la IUPAC recomienda el empleo de Ar únicamente a su temperatura de ebullición); en este caso, su mayor temperatura de ebullición respecto al nitrógeno y su carácter apolar hacen recomendable su uso en la caracterización de sólidos donde puedan existir restricciones cinéticas o interacciones específicas (e.g., tamices moleculares y zeolitas) que puedan dar lugar a errores experimentales en la

medida de las isothermas de adsorción [2].

La utilización de múltiples gases introduce un factor más en la incertidumbre al comparar los resultados de diferentes muestras, porque el área cubierta por una molécula de adsorbato no siempre es un factor perfectamente definido, ni independiente del sólido. Este es otro motivo por el cual se suele utilizar nitrógeno, para el cual se acepta el valor de  $0.162 \text{ nm}^2$  como valor estándar.

La ecuación BET ha sido profundamente analizada [3-6] desde su aparición hasta nuestros días. No obstante, algunos autores cuestionan que pueda ser utilizada para determinar la superficie específica de un sólido [7].

La ecuación BET se desarrolla a partir de una serie de condiciones termodinámicas, que en teoría hacen que solo se pueda utilizar en unas pocas isothermas de adsorción; sensu estricto, solo en isothermas tipo II de la clasificación de BDDT. Su utilización es, sin embargo, generalizada para todo tipo de isothermas y de muestras, sin tener en cuenta las limitaciones impuestas en el desarrollo de la teoría. ¿Por qué? Porque hoy en día esta ecuación se utiliza como una herramienta comparativa entre sólidos diferentes, y no como una ecuación que nos permita conocer de forma "absoluta" la capacidad de la monocapa de un determinado sólido. De esa manera se justifica la utilización reciente de la ecuación BET para "determinar" áreas específicas de MOF's [8], de carbones superactivados, de zeolitas, etc, materiales que no cumplen las limitaciones de la teoría. Por tanto, es una forma sencilla de comparar fácilmente muestras

diversas, siendo ésta la razón principal para entender el éxito de su utilización. Debería ser por tanto el propio investigador quien utilizase apropiadamente los términos “superficie **específica** BET” o de “superficie **EQUIVALENTE** BET”, válido para los casos en que no se cumplen las limitaciones teóricas, por lo que es necesario que los investigadores tengan un criterio muy bien formado.

Sin embargo esto no siempre ocurre, sobre todo desde que se ha extendido la presencia de equipos comerciales y automatizados en los laboratorios de investigación, que permiten al usuario emplear la ecuación sin conocer sus fundamentos.

Por este motivo es desgraciadamente bastante frecuente hoy en día encontrar referencias a valores negativos del parámetro  $C_{BET}$ , áreas superficiales BET con cuatro (o más) cifras significativas ( $51.77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), áreas Langmuir con cinco cifras ( $57.184 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), además de diámetros de poro BJH 4V/D con centésimas de nm ( $11.539 \text{ nm}$ ) o valores del volumen de microporo de  $0.00033 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  en artículos científicos en revistas de prestigio [9]. En este caso [9] los autores indican: “The negative C-value of the BET equation (the reason is not well understood),...”.

Sin embargo para los expertos en la materia la razón es evidente: la incorrecta selección del intervalo de valores al aplicar la ecuación de BET y el uso (abuso) de programas informáticos que permiten aplicar todo tipo de ecuaciones sin comprender los resultados obtenidos.

Suponiendo que todos los requisitos experimentales acerca de la pureza de gases, la determinación de la presión de vapor del baño de nitrógeno líquido, la evacuación de la muestra, etc, se han

realizado correctamente, [10, 11] existe otro problema fundamental a la hora de determinar el área BET que la mayoría de las veces no se tiene en cuenta.

La ecuación de BET se puede expresar de forma lineal con varias expresiones diferentes [12-16]. La ecuación de BET propuesta originalmente en 1938 es [1]:

$$n = \frac{n_m C_{BET} p}{p^0 - p \left[ 1 + (C_{BET} - 1) \left( \frac{p}{p^0} \right) \right]} \quad \text{Ec. 1}$$

donde  $n$  es la cantidad de gas adsorbido,  $n_m$  la cantidad de adsorbato necesario para cubrir con una monocapa la superficie del sólido,  $C_{BET}$  una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa,  $p$  la presión a la que se determina la cantidad adsorbida  $n$ , y  $p^0$  la presión de saturación del adsorbato. Los autores utilizaron la ecuación en la siguiente forma lineal:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} x \quad \text{Ec. 2}$$

siendo  $x = \frac{p}{p^0}$ .

Si bien esta forma lineal de la ecuación de BET es la más habitual para su aplicación en diferentes isothermas de adsorción, esta ecuación (ec. 2) tiene un “truco matemático”; al representar la presión relativa frente a sí misma -  $x/n(1-x)$  vs  $x$ -, la ecuación se vuelve insensible frente a las variaciones dicha magnitud. Es decir, esta ecuación es insensible a los cambios producidos en la adsorción debido a variaciones en la presión relativa, siendo esta la causa de que sea imposible determinar con exactitud y precisión el intervalo de aplicación de esta ecuación en una isoterma determinada. Todo esto hace

que se produzcan frecuentemente errores, sobre todo en la determinación del valor de la constante  $C_{BET}$ , la cual es muy sensible al intervalo de presiones utilizado.

Para solucionar esta cuestión diversos autores han propuesto utilizar diferentes linealizaciones, tal como se resume en la Tabla 1. Otros autores proponen la utilización de la ecuación lineal original siguiendo una serie de normas para escoger el intervalo adecuado de presión relativa. En el año 2002 Salvador et al [13] comparan los resultados de la linealización original (ec 2) con otras propuestas diferentes como las ecuaciones 3, 4 y 5. Basados en estas ideas se ha publicado una norma ISO 9277 [14]. Una modificación de este método es analizado por Ladavos et al [15] para calcular lo que llaman puntos de inflexión de las isothermas de adsorción de nitrógeno. El problema básico de la aplicación de la ecuación BET es la elección de su intervalo de aplicación, en el cual ha de cumplirse que el valor de  $C_{BET}$  sea constante. Por las razones señaladas anteriormente, la ecuación propuesta

por los autores (ec. 2) no permite escoger este intervalo de forma adecuada. Las ecuaciones 4 y 5 también presentan un intervalo de linealidad elevado, eliminando la variabilidad del valor del parámetro  $C_{BET}$ , y por tanto no pudiendo ser utilizadas, según se desprende de las conclusiones del artículo de Salvador et al [13]. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones se puede encontrar un intervalo adecuado si se utiliza la ecuación 3, como se muestra en [12]. Por otro lado, según se indica en el modelo de análisis propuesto por Rouquerol et al [14,16], el hecho de que el término  $n(1-x)$  deba incrementarse continuamente cuando se representa frente a  $x$  hace que: "This criterion can be considered as a self-consistency criterion for the modified BET equation proposed by Keii et al used by Parra et al in the case of microporous carbons". A la vista de todas estas consideraciones, parece que la ecuación 3 sigue siendo la más precisa y fácil de utilizar para definir un intervalo de aplicación de forma segura.

Tabla 1. Ejemplos de las linealizaciones más habituales de la ecuación de BET para la determinación de áreas superficiales en sólidos porosos.

Autor/año	Referencia	Ecuación
Brunauer, Emmet, Teller, 1938	[1]	$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_m C_{BET}} x$ Ec. 2
Parra et al, 1995	[12]	$\frac{1}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \left( \frac{1-x}{x} \right)$ Ec. 3
Salvador et al., 2002	[13]	$\frac{x}{n(1-x)^2} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{1}{n_m} \left( \frac{x}{1-x} \right)$ Ec. 4
Salvador et al., 2002	[13]	$\frac{n(1-x)^2}{x} = n_m C_{BET} - C_{BET} n(1-x)$ Ec. 5
Ladavos et al, 2011	[15]	Determinación de puntos de inflexión en isothermas de adsorción de nitrógeno
Rouquerol et al, 2007	[16]	$n(1-x)$ frente a $x$ , siguiendo normas para la elección del intervalo de presión relativa

Una característica de la ecuación BET es que, una vez determinado el volumen de monocapa -definido para una presión determinada-, se puede calcular el valor de la constante  $C_{BET}$  en cada punto de la isoterma siguiendo la ecuación 6:

$$C_{BET} = \frac{n(1-x)^2}{x[n_m - n(1-x)]} \quad \text{Ec. 6}$$

Si el intervalo en que se está utilizando la ecuación BET es el adecuado, en la representación de los valores de  $C_{BET}$  frente al recubrimiento ( $\phi = n/n_m$ ) debe reflejarse este hecho, siempre que haya algún intervalo en que la representación de la ecuación sea lineal. Es decir, para valores de recubrimiento cercanos a la unidad, donde la cantidad adsorbida  $n$  es la cantidad adsorbida en la monocapa ( $n=n_m$ ), el valor de  $C_{BET}$  debe de ser constante. Para comprobar estos resultados vamos a analizar diferentes tipos de isotermas de adsorción.

### **Aplicación de la ecuación de BET a isotermas tipo II**

Los principios termodinámicos en que se basa la ecuación BET se cumplen en isotermas tipo II, por lo que la elección del intervalo de presiones para la aplicación de la ecuación BET en este caso no presenta problemas en general. La Figura 1 presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77.3 K de un óxido de zinc no poroso. Se representa solamente la curva de adsorción al tratarse de una isoterma reversible dentro del error experimental.

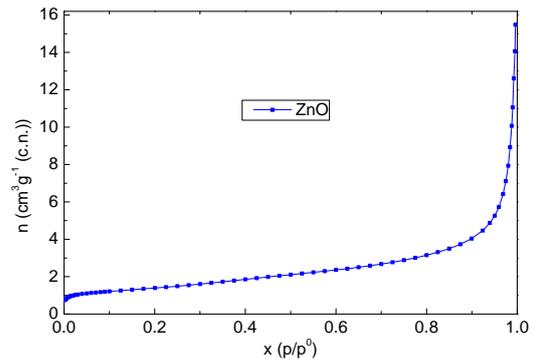


Figura 1. *Isoterma de adsorción de nitrógeno en un óxido de zinc*

Aunque la aplicación de la ecuación BET en este tipo de isotermas no suele presentar problemas, se pueden destacar algunos aspectos importantes. La figura 2 presenta la representación de la ecuación 3, mostrando la misma gráfica en tres intervalos diferentes para poder analizar los datos con detalle. En la figura 2a se muestra la representación de todos los valores de la isoterma de acuerdo a la ecuación 3, donde se puede observar claramente la aparición de un punto singular.

Ampliando esta zona en la figura 2b, se observa un tramo lineal posterior al punto singular, que indica el inicio del intervalo de presiones adecuado para aplicar la ecuación de BET. La línea continua dibujada en todas las representaciones muestra el ajuste de los datos experimentales a la ec. 3, obteniéndose un volumen de monocapa de  $1.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , que corresponde a una presión relativa de 0.060. La superficie específica BET es  $4.94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , con un valor de  $C_{BET}$  de 243. El intervalo de presión relativa ( $x$ ) ajustado es  $0.050 \leq x \leq 0.325$ , el cual se corresponde con el intervalo típico en este tipo de isotermas.

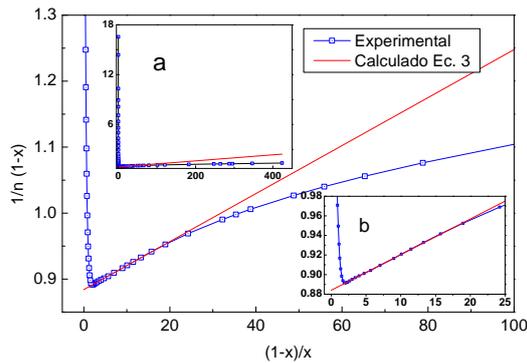


Figura 2. Vista de diferentes intervalos de aplicación de la ec. 3 a la isoterma de la Figura 1

En la figura 3 se puede muestra la variación de  $C_{BET}$  en función del recubrimiento de acuerdo con la ec. 6, para evaluar la idoneidad del intervalo de presiones relativas seleccionado para ajustar los datos experimentales y evaluar el área superficial. En azul se presentan los valores de  $C_{BET}$  a lo largo de la isoterma y en rojo los valores utilizados para la aplicación de la ec. 3. Puede observarse que el valor de  $C_{BET}$  es prácticamente constante en todo el intervalo utilizado, lo que confirma la correcta elección del intervalo de presiones, y por tanto la consistencia de los valores calculados del volumen de monocapa, la superficie específica BET y valor de  $C_{BET}$ .

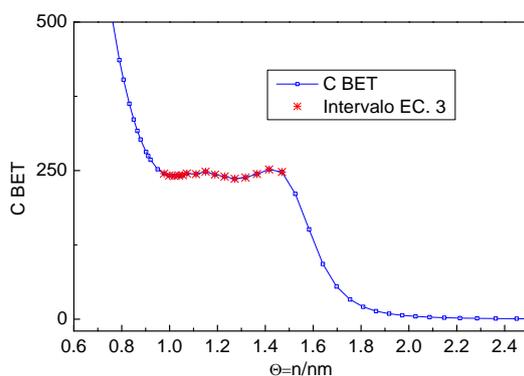


Figura 3. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación de la ec. 3

Si en el análisis de esta muestra utilizamos los criterios de la norma ISO 9277, los valores son muy semejantes a los encontrados con la ecuación 3, lo cual es normal. El punto superior de presión relativa  $x_f=0.325$  es el mismo que el encontrado con la ecuación 3 y aunque la presión inferior siempre proporciona valores de  $C_{BET}$  positivos, las desviaciones son mínimas.

#### Aplicación de la ecuación de BET a isothermas tipo IV

Para isothermas tipo IV la aplicación de la ecuación de BET no presenta normalmente grandes dificultades. En la Figura 4 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en un óxido mixto tipo espinela con bucle de histéresis, que presenta cierta mesoporosidad.

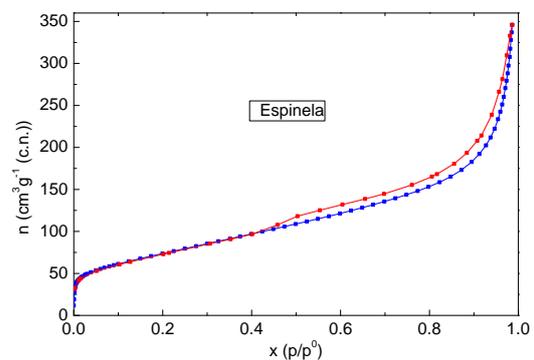


Figura 4. Isoterma de adsorción de nitrógeno en un óxido mixto tipo espinela.

En este caso, la selección del intervalo de presiones adecuado es sencilla utilizando la ec. 3, según se observa en la Figura 5. El intervalo de presiones correspondiente al tramo lineal es mucho más pequeño que en la isoterma tipo II de la Figura 2 (óxido de zinc no poroso), si bien está perfectamente definido. Este hecho viene confirmado por la representación de los valores de  $C_{BET}$  a lo largo de la

isoterma (Figura 6) donde se observa cómo el intervalo utilizado corresponde muy bien con un tramo de valor constante de  $C_{BET}$ , confirmando que el modelo está convenientemente utilizado.

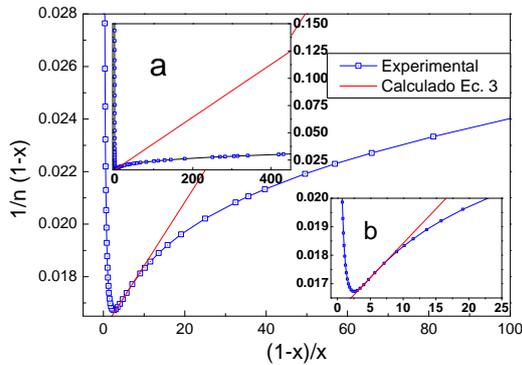


Figura 5. Representación de diferentes intervalos de aplicación de la ec. 3 a la isoterma de la Figura 4

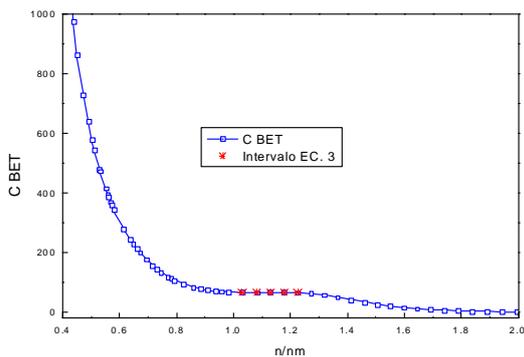


Figura 6. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación de la ec. 3

Si esta muestra se analiza empleando el modelo propuesto por Rouquerol et al [16], el valor superior de presión relativa del intervalo de aplicación sería de 0.275, pero el valor mínimo no se puede determinar, y llegaría a valores prácticamente de cero de presión relativa. De acuerdo con las reglas propuestas en la norma ISO 9277 [14], es prácticamente imposible determinar cuál es el valor mínimo de presión

relativa que debemos utilizar en la isoterma de la Figura 4, pues la única condición es que el valor de  $C_{BET}$  sea positivo.

Así, si utilizamos el intervalo entre  $x=0.275$  (punto en que se cumple el segundo punto de la norma) y  $x=0.035$  el valor de  $C_{BET} \approx 98$  y  $S_{BET} \approx 266 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , si el intervalo lo extendemos hasta  $x=0.01$ ,  $C_{BET} \approx 218$  y  $S_{BET} \approx 251 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , y si lo extendemos hasta 0.001,  $C_{BET} \approx 847$  y  $S_{BET} \approx 223 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . El valor de  $C_{BET}$  siempre es positivo, pero los valores de la constante y de la superficie específica son diferentes.

Representando de nuevo la Figura 6, pero utilizando el volumen de monocapa calculado en el caso menos desfavorable (intervalo hasta 0.035) se observa que en el intervalo utilizado  $C_{BET}$  no es constante (Figura 7); por otro lado, si representamos los dos intervalos en la formulación de la ec. 3 (Figura 8), se observa claramente que el intervalo utilizado no es lineal, sino que presenta una curvatura.

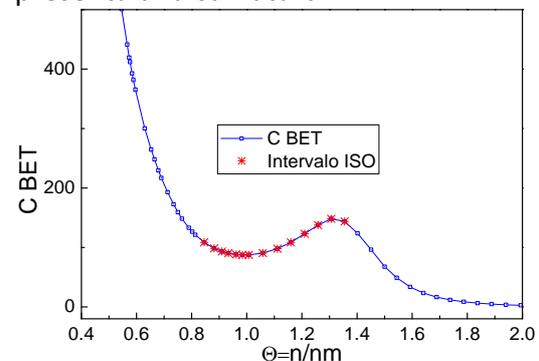


Figura 7. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación del modelo ISO 9277.

Si el intervalo utilizado se extiende a presiones inferiores, aunque  $C_{BET}$  siga siendo positivo, su representación en la figura 7 adopta valores negativos en diferentes puntos cercanos a  $\Theta=1$ .

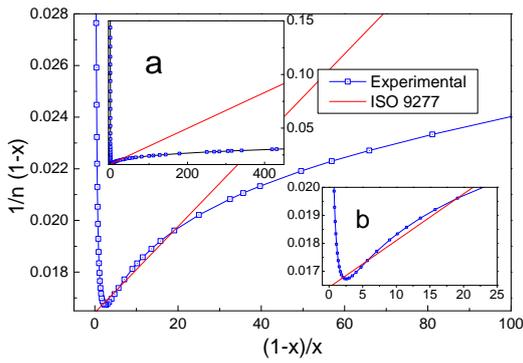


Figura 8. Vista de diferentes intervalos de aplicación del método ISO 9277 a la isoterma de la Figura 4.

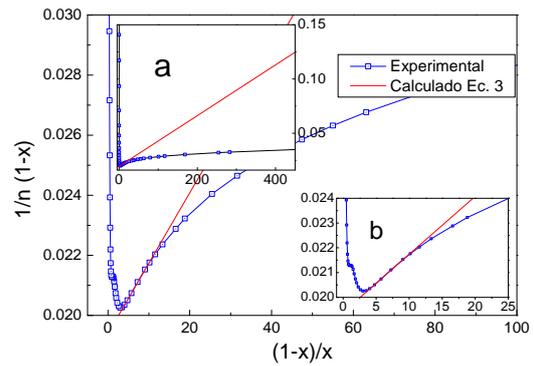


Figura 10. . Vista de diferentes intervalos de aplicación de la ec. 3 a la isoterma de la Figura 9.

En la Figura 9 se representa una isoterma de nitrógeno tipo IV con bucle tipo H2 realizada en una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De la figura se deduce fácilmente que pertenece a un sólido mesoporoso cuyos poros presentan un cuerpo de volumen mucho más grueso que su salida (poros “ink-bottle”).

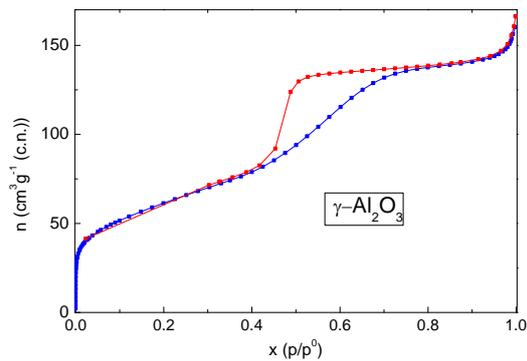


Figura 9. Isoterma de adsorción de nitrógeno en una  $\gamma$ -alúmina.

En este caso la situación es muy análoga a la anterior. El intervalo de presiones deducido al utilizar la ec. 3 ( $x_i=0.089$ ,  $x_f=0.174$ ) proporciona un valor de  $C_{BET}$  de 83 y una  $S_{BET}$  de  $225 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y una representación de  $C_{BET}$  con un valor constante en el intervalo de aplicación de la ecuación (Figuras 10 y 11).

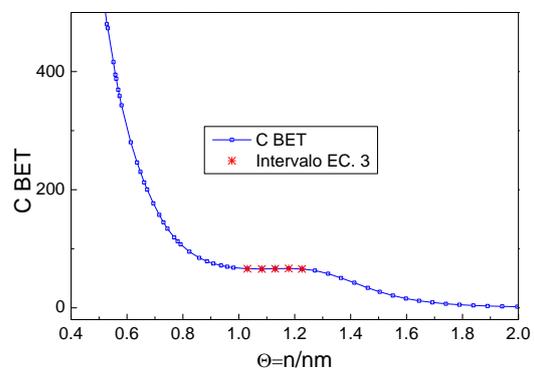


Figura 11. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación de la ec. 3

Análogamente al caso anterior, la norma ISO no permite determinar un valor mínimo de presión relativa, aunque el valor superior sea el mismo que el proporcionado por la ec. 3. Así y utilizando como valor mínimo  $x=0.03$ , el valor de  $C_{BET} \approx 120$ , hasta  $0.001 C_{BET} = 230$  y hasta  $0.0008 C_{BET} = 1280$ . Está claro que estos últimos valores son muy bajos, pero cumplen la norma, pues el valor de  $C_{BET}$  es positivo, pero no indican en absoluto cual es el intervalo de presiones a utilizar, más que en el valor máximo.

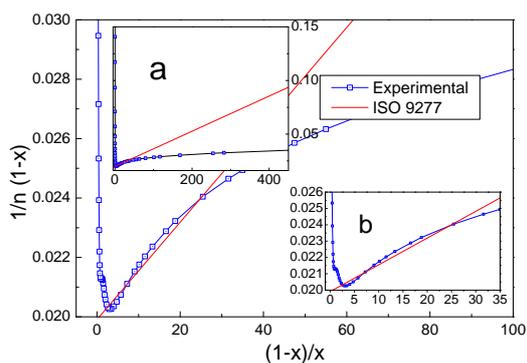


Figura 12. Vista de diferentes intervalos de aplicación del método ISO 9277 a la isoterma de la Figura 9

Por otro lado, y análogamente al caso anterior, en las Figuras 12 y 13, puede observarse que, aunque solo se utilicen valores de presión relativa superiores a 0.03, el intervalo utilizado no es lineal, ni es constante el valor de  $C_{BET}$  en ese intervalo.

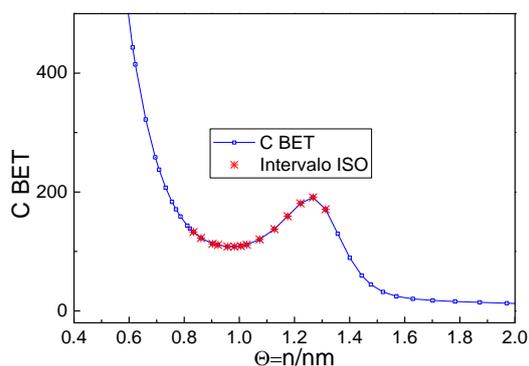


Figura 13. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación del modelo ISO 9277.

#### Aplicación de la ecuación de BET a isothermas tipo I (sólidos microporosos)

Si la aplicación de la ecuación de BET es problemática con isothermas tan sencillas al utilizar la norma ISO, esto se complica con isothermas tipo I, características de sólidos microporosos. Como ejemplo se van a analizar dos carbones activados obtenidos a partir de la activación física de un residuo

plástico de PET [17-19]. Las muestras analizadas, PET35 y PET85, se corresponden con activaciones con dos grados de quemado diferentes: 35 y 85 %.

En la Figura 14 se representan las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de ambas muestras. La isoterma correspondiente a la muestra PET35 es una isoterma típica de un sólido microporoso de porosidad estrecha, mientras que la isoterma de PET85 es una isoterma de un sólido microporoso con una amplia distribución de poros.

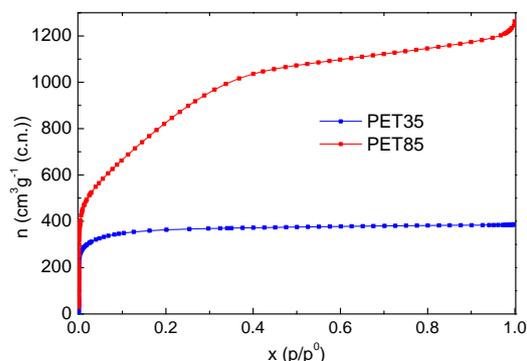


Figura 14. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en los carbones activados PET35 y PET85.

La ec. 3 nos permite encontrar, para la muestra PET35, un intervalo de aplicación, que ahora está situado a muy bajas presiones ( $x_i=0.024$  y  $x_f=0.043$ ) como corresponde a la naturaleza del sólido (Figura 15). De ese intervalo se obtiene un área superficial  $S_{BET}=1415 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $C_{BET}\approx 490$ . El intervalo de aplicación se puede ver en la Figura 15, en la cual se observa la forma general y la zona escogida para el cálculo.

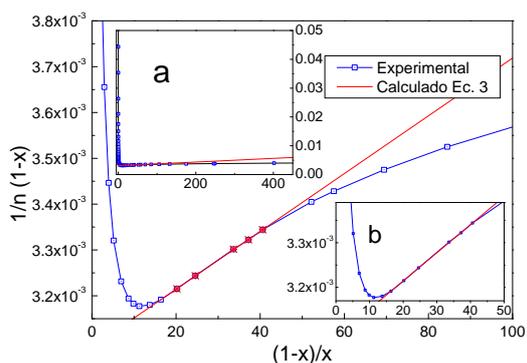


Figura 15. Vista de diferentes intervalos de aplicación de la ec. 3 a la isoterma de PET35

La forma que adopta el valor de  $C_{BET}$  en función del recubrimiento a lo largo de la isoterma se muestra en la figura 16. En esta figura se ha representado la curva de variación de  $C_{BET}$  a lo largo de toda la isoterma, donde se puede observar como a recubrimientos bajos el valor de  $C_{BET}$  va incrementándose, debido a la presencia de fuerzas laterales entre las moléculas que se adsorben en los microporos, para después disminuir y a recubrimiento de la unidad obtenerse una zona de valor de  $C_{BET}$  constante, indicando que hemos elegido bien el intervalo de aplicación de la ecuación de BET, como se observa en la zona ampliada en el recuadro pequeño.

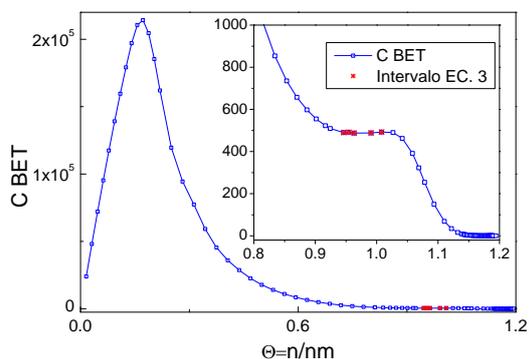


Figura 16. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento para PET35 y puntos utilizados para la aplicación de la ec. 3

Sin embargo la aplicación de la norma ISO 9277 a esta isoterma presenta de nuevo problemas. El límite superior de aplicación ahora es mayor que el encontrado con la ec. 3 ( $x_f=0.081$ ) y de nuevo no hay un valor inferior definido, pues el valor de  $C_{BET}$  sigue siendo positivo aún a valores de  $x \approx 0.005$ , con valores de  $C_{BET} \approx 89$  y  $S_{BET} = 1376 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Además cuando representamos los valores utilizados en este intervalo, Figura 17, se observa que lo que hacemos es tomar valores en una curva, pero no en un tramo recto.

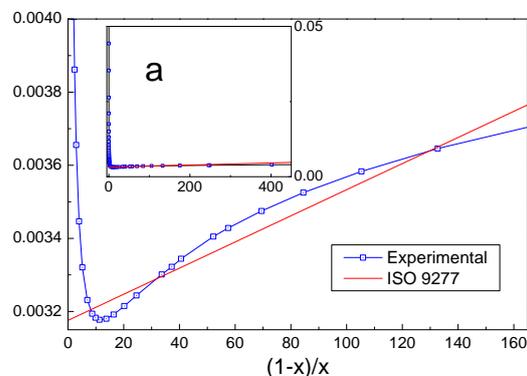


Figura 17. Representación de diferentes intervalos de aplicación del método ISO 9277 a la isoterma de PET35.

En estas muestras, se observa mucho mejor el efecto de utilizar un intervalo no adecuado cuando se representa el valor de  $C_{BET}$  en función del recubrimiento utilizando el valor del volumen de monocapa así obtenido. En la Figura 18 se observa como la zona utilizada de este modo, nos proporciona una curva con un máximo y no con un valor de  $C_{BET}$  constante. Este comportamiento es muy típico en este tipo de muestras cuando se escoge mal el intervalo de aplicación de la ecuación BET, e inclusive se obtienen frecuentemente curvas con valores positivos y negativos de  $C_{BET}$  en función del recubrimiento.

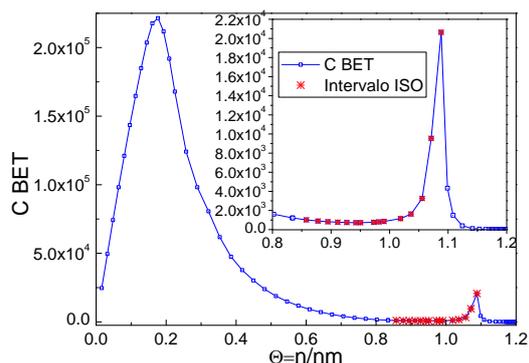


Figura 18. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación del modelo ISO 9277 en la muestra PET35.

En la muestra PET85, a pesar de ser microporosa, como los poros son anchos, el intervalo de aplicación de la ec. 3 es bastante amplio y a presiones relativas más elevadas que en la muestra PET35. Este comportamiento es típico y puede verse fácilmente en las isothermas analizadas por Parra et al [12].

En este caso el intervalo de aplicación  $0.129 < x < 0.213$  proporciona un valor de  $C_{BET} \approx 41$  muy bajo, correspondiente a una presión de 0.136, que lógicamente tiene que estar comprendida en el intervalo de aplicación, y una  $S_{BET} = 3172 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este valor parece indicar que el intervalo lineal se produce también cuando analizamos supermicroporos, y se tienen en cuenta moléculas de adsorbato que no están en contacto con las paredes.

Aún en este caso, y como se observa en la Figura 19, se obtiene un intervalo recto de aplicación de la ecuación, que se corresponde con una zona de valor constante de  $C_{BET}$ , Figura 20.

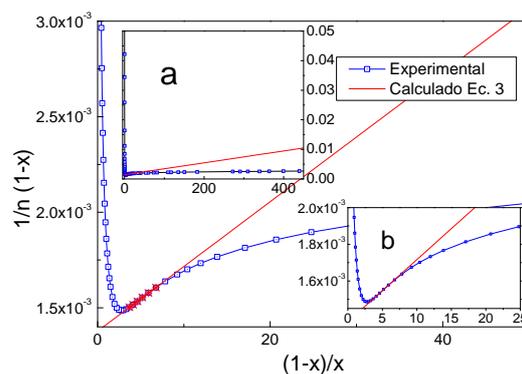


Figura 19. Representación de diferentes intervalos de aplicación la ec. 3 a la isoterma de PET85.

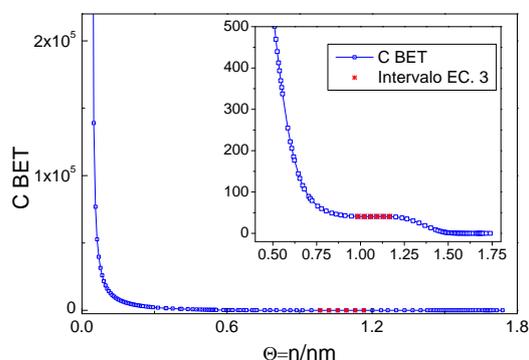


Figura 20. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento para PET85 y puntos utilizados para la aplicación de la ec. 3.

Si utilizamos los criterios contenidos en la Norma ISO9277 el valor final de la presión relativa  $x_f = 0.25$  es ligeramente superior al obtenido con la ecuación 3, pero de nuevo existe el problema de no poder elegir un valor inferior de presión relativa (Figuras 21 y 22). Se obtiene un valor positivo de  $C_{BET}$  aunque utilizemos el intervalo hasta 0.0009 de presión relativa o inclusive muy inferiores. Si utilizamos el intervalo solo hasta presiones de  $x_i = 0.035$ , el valor de  $C_{BET}$  es de  $\approx 73$ , mientras que la superficie específica disminuye a  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Si utilizamos un intervalo hasta 0.0009, la  $C_{BET} \approx 1130$  y la  $S_{BET} \approx 2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

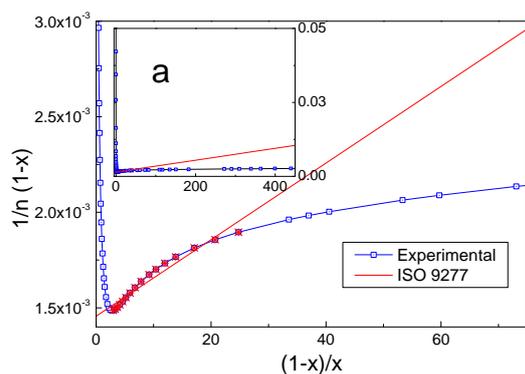


Figura 21. Representación de diferentes intervalos de aplicación del método ISO 9277 a la isoterma de PET85.

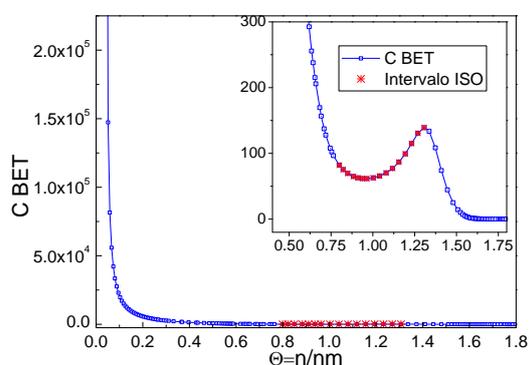


Figura 22. Valor del parámetro  $C_{BET}$  en función del recubrimiento y puntos utilizados para la aplicación del modelo ISO 9277 en la muestra PET85.

Se puede argumentar que es absurdo utilizar un intervalo de BET hasta presiones tan bajas, pero como ya comentamos al principio, uno de los mayores problemas actuales es que en las publicaciones nunca se especifica el intervalo en que se ha utilizado la ecuación de BET, por lo cual la norma de utilización debe ser unívoca. Análogamente a la mayoría de los casos comentados, cuando representamos el intervalo utilizado en la norma ISO 9277 en el formato de la ec. 3, se observa que el intervalo utilizado no es lineal y que el valor de  $C_{BET}$  utilizado no es constante.

De acuerdo con los resultados anteriores, se concluye que en la

mayoría de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K se puede escoger un intervalo “adecuado” para la aplicación de la ecuación de BET, en que el valor de  $C_{BET}$  es constante, en clara contradicción con lo publicado por Salvador et al. [13]. De otra parte, aún a modo comparativo, la utilización de la normativa ISO 9277 basada en el trabajo de Rouquerol et al. [16] es lo suficientemente imprecisa como para poder aplicarse, pues no permite determinar el valor del parámetro  $C_{BET}$  y en el caso de muestras de elevada superficie específica, también afecta muy seriamente a este valor.

Quizás la ecuación de BET sea, para muchas muestras, solo un modelo comparativo, pero justo por ello, debe ser posible aplicarlo de forma indubitable y esa característica solo la cumple la ecuación 3.

## Referencias

1. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Amer. Chem. Soc., 60(2) (1938) 309–319.
2. J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, M. Thommes. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. Carbon 50 (2012) 3128–3133
3. S. J. Gregg, J. Jacobs. An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett and Teller and Brunauer, Deming, Deming and Teller. Trans. Faraday Soc., 44 (1948) 574-588.
4. L. Seri-Levy, D. Avnir. The Brunauer-Emmett-Teller Equation and the Effects of Lateral Interactions. A Simulation Study. Langmuir 9 (1993) 2523-2529.
5. M. Monleón Pradas, M. Salmerón Sánchez, G. Gallego Ferrer, J. Luis Gómez Ribelles. Thermodynamics and statistical

mechanics of multilayer adsorption. *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 8524.

6. C. S. Dutcher, Xinlei Ge, A. S. Wexler, S. L. Clegg. Statistical Mechanics of Multilayer Sorption: Extension of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) and Guggenheim–Anderson–de Boer (GAB) Adsorption Isotherms. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16474–16487.

7. Condon. JB. Interpretation of physisorption isotherms. Roane State Community College. Harriman, TN 37748-5011. Personal web page. <http://www.roanestate.edu/faculty/condon/genchem/book/chapter3.pdf>, pag. 27.

8. J. R. Holst, A. I. Cooper. Ultrahigh Surface Area in Porous Solids, *Advanced Materials* 22 (2010) 5212–5216.

9. R. T. Korpa, The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 634–649.

10. K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 2201.

11. A. Figini-Albisetti, LF Velasco, JB Parra, CO Ania, Effect of outgassing temperature on the textural characterization of porous materials. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5151-5186.

12. J.B. Parra, J.C. de Sousa, Roop C. Bansal, J.J. Pis, J.A. Pajares. Characterization of activated carbons by the BET equation-an alternative approach. *Adsorption Science & Technology* 12, (1995) 51-66.

13. F. Salvador, C. Sánchez-Jiménez, M.J. Sánchez-Montero, A. Salvador. A review of the application of the BET equation to experimental data. The C parameter. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 144 (2002) 379–386.

14. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. ISO 9277:2010 (E). [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=44941](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=44941)

15. K. Ladavos, A. P. Katsoulidis, A. Iosifidis, K. S. Triantafyllidis, T. J. Pinnavaia, P. J. Pomonis. The BET equation, the inflection points of N<sub>2</sub> adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Microp. and Mesop. Mater.* 151 (2012) 126–133.

16. J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 49–56.

17. J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, J.J. Pis. Textural characterisation of activated carbons obtained from poly(ethylene terephthalate) by carbon dioxide activation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 144 (2002) 537-543.

18. J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J.M. Palacios, J.J. Pis. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. *J. Alloy. Compd.* 379 (2004) 280-289.

19. J. Jagiello, C.O. Ania, J.B. Parra, L. Jagiello, J.J. Pis. Using DFT analysis of adsorption data of multiple gases including H<sub>2</sub> for the comprehensive characterization of microporous carbons. *Carbon* 45 (2007) 1066-1071.