

# EVOLUCIÓN DE LA ADSORCIÓN CARACTERIZADA POR MÉTODO FOTOACÚSTICO

## REAL -TIME PHOTOACOUSTICS APPLIED TO THE STUDY OF ADSORPTION

A. Romero<sup>1</sup>, D. Cartelli<sup>1</sup>, A. Peuriot<sup>2</sup>, V. Slezak<sup>2</sup> y G. Santiago<sup>3</sup>  
[apeuriot@citefa.gov.ar](mailto:apeuriot@citefa.gov.ar)

1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Departamento de Física, Cátedra de Laboratorio 6, Ciudad Universitaria.
2. Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, J. B. Lasalle 4397 (1603), Buenos Aires, Argentina.
3. Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850 (1063), Buenos Aires, Argentina.

Se estudió la evolución temporal del proceso de adsorción mediante el método fotoacústico de la molécula de dióxido de nitrógeno sobre distintos materiales. Con este fin se realizaron mediciones de la evolución temporal de la presión en tres celdas de geometría cilíndrica, de distintos materiales y diámetros, conteniendo una mezcla conocida de dióxido de nitrógeno en nitrógeno.

Conjuntamente se desarrolló un modelo teórico del proceso de adsorción, bajo las hipótesis de monocapa y adsorción física, según el modelo de Langmuir, suponiendo una superficie uniforme.

Por último se comparan los datos experimentales con las predicciones del modelo teórico mediante un ajuste numérico y se determina el tiempo de decaimiento de la presión al 90% del valor inicial, característico de cada celda.

**Palabras clave:** fotoacústico, NO<sub>2</sub>, adsorción

The time evolution of the nitrogen dioxide molecule adsorption process on different materials has been studied by means of the photoacoustic technique. For this purpose, measurements on three different cylindrical cells were performed, changing diameters and materials, with samples of nitrogen dioxide in nitrogen.

At the same time a theoretical model of the adsorption process was developed, under the hypothesis of monolayer and physical adsorption, following Langmuir's model, under the supposition of uniform surface.

The experimental data are numerically fitted by the model and the decay time of the pressure to 90 % of the initial value was determined for each acoustical cavity.

**Keywords:** photoacoustics, NO<sub>2</sub>, adsorption

### Introducción

La técnica fotoacústica (OA) es un método muy sensible para la detección de trazas gaseosas en el estudio de la contaminación ambiental y otras aplicaciones. Mediante este método pueden medirse pequeñas concentraciones del orden de 0.05 ppmV con gran precisión<sup>(1)</sup>.

Uno de los problemas que se presenta es el proceso de adsorción-desorción, que puede producir variaciones en las muestras durante su análisis. La determinación de concentraciones muy pequeñas por la técnica OA requiere promediación o integración de señales, según que se utilice la técnica pulsada o resonante, para mejorar la relación señal/ruido; es por eso que el proceso arriba nombrado es problemático ya que limita el tiempo de medición.

En este trabajo se realizó un estudio teórico-experimental de este fenómeno. Se planteó una solución teórica para el proceso de adsorción-desorción, basada en el modelo de Langmuir<sup>(2)</sup>, bajo las hipótesis de adsorción

física, monocapa sobre una superficie homogénea. Además, se realizaron mediciones de concentración sobre una mezcla de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en nitrógeno puro. El dióxido de nitrógeno es un contaminante de la atmósfera produciendo lluvia ácida y problemas respiratorios. Al ser una molécula polar, se adsorbe prácticamente sobre cualquier material; además reacciona con algunos metales, como por ejemplo Al, Cu Cr y bronce. Se registró la variación de concentración en el tiempo utilizando tres cavidades acústicas de geometría cilíndrica, de distintos tamaños, construidas en diferentes materiales, sin flujo.

Posteriormente se compararon los datos experimentales con el modelo teórico planteado mediante un ajuste numérico.

### Modelo Teórico

Adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas de un gas se acumulan sobre la superficie en contacto con él. En el proceso inverso, denominado desorción, las moléculas adsorbidas se desprenden de la

superficie de contacto. Ambos procesos se dan en simultáneo, siendo uno u otro dominante según la concentración de moléculas o los procesos a los que se somete el sistema.

Consideramos un sistema formado por una celda de geometría cilíndrica, conteniendo un gas que adsorbe y desorbe en sus paredes. Suponemos también una adsorción física, es decir que las moléculas no reaccionan químicamente con la superficie, sino que se mantienen unidas a ella mediante fuerzas tipo Van der Waals.

Suponiendo que la distribución de sitios disponibles en la superficie es homogénea, el balance de masa dentro de la celda está dado por la ecuación:

$$\dot{\rho}_V V = -\dot{\rho}_S S \quad (1)$$

donde  $V$  y  $S$  son el volumen y la superficie totales de la celda,  $\rho_S$  es la densidad de moléculas adsorbidas en superficie y  $\rho_V$  la densidad de moléculas en volumen que, para el caso de un gas ideal, es proporcional a la presión parcial de  $\text{NO}_2$  dentro de la celda. En este caso la ecuación de equilibrio dinámico, suponiendo que se forma una monocapa, se plantea como una ecuación diferencial en  $\rho_S$ :<sup>(3)</sup>

$$\dot{\rho}_S = K_{ads} \rho_V (\rho_{S0} - \rho_S) - K_{des} \rho_S \quad (2)$$

La cantidad total de sitios disponibles en superficie a  $t=0$  es  $\rho_{S0}$ , mientras que a tiempo  $t$  es  $(\rho_{S0} - \rho_S)$ . Además  $K_{ads}$  y  $K_{des}$  son las constantes de adsorción y desorción respectivamente. Estas últimas dependen fuertemente de la temperatura del sistema. Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene una ecuación diferencial para la concentración de moléculas en volumen:

$$\dot{\rho}_V = -K_{ads} (\rho_V - x_1) (\rho_V - x_2) \quad (3)$$

Donde  $x_1$  y  $x_2$  están dados por:

$$\begin{aligned} x_{1,2} &= \frac{1}{2} \left\{ \Omega \mp (\Omega^2 + \Gamma)^{1/2} \right\} \\ \Omega &= -\frac{S}{V} \rho_{S0} - \frac{K_{des}}{K_{ads}} + \rho_{V0} \\ \Gamma &= \frac{4K_{des} \rho_{V0}}{K_{ads}} \end{aligned} \quad (4)$$

con  $\rho_{V0}$  proporcional a la presión parcial de carga.

La solución de la ecuación (3), en términos de la presión normalizada a  $P_0$  (presión inicial) está dada por:

$$P(t) = \frac{(1 + (P_\infty - 1)\beta) e^{-\alpha t} - P_\infty \beta}{e^{-\alpha t} - \beta} \quad (5)$$

Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  están dados por:

$$\alpha = K_{ads} \sqrt{\Omega^2 + \Gamma}, \quad \beta = \frac{1 - P_1}{1 - P_2} \quad (6)$$

donde  $P_j = kT x_j / P_0$  y  $P_\infty = P_2$  es la presión normalizada del sistema cuando se alcanza el régimen estacionario.

## Experimento

Se realizaron experiencias en celdas OA conteniendo  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2$  (700 Torr), iluminando con un láser pulsado de Nd-YAG con generación de segunda armónica en 532 nm y 80 mJ de energía por pulso con una repetición de 10 Hz (*Continuum Surelite I*). Todas las celdas contenían un micrófono (*Knowles EM 3468 low noise*) adherido a la pared en el punto medio, conectado a través de un amplificador de bajo ruido a un osciloscopio digital con el que se realizaba un promedio sobre 128 pulsos. Estos micrófonos se utilizan comercialmente en audífonos para hipoacúsicos. Se ubicó además un detector piroeléctrico (*GENTEC ED-200LA*) a la salida de la celda para normalizar la señal acústica respecto de la energía del pulso láser (ver figura 1).

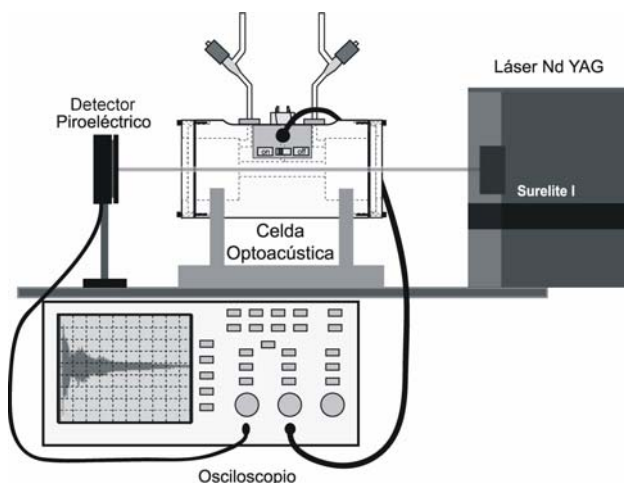


Figura 1: Dispositivo experimental utilizado en esta experiencia.

El proceso de medición se automatizó mediante un programa que controlaba en forma automática todos los instrumentos utilizados a partir de los puertos serie RS-232 conectados a la PC. El Programa enciende las lámparas de descarga del láser por 40 segundos para permitir que la temperatura de la barra de neodimio se estabilice y no haya efectos de lente térmica variable durante la medición. Luego se abre el *shutter*, permitiendo la excitación de las muestras, durante 20 segundos, tiempo suficiente para que se realice un promedio de 128 pulsos en el osciloscopio. Transcurrido ese tiempo, automáticamente se apaga el láser, se transfieren los datos del osciloscopio a la PC y se realiza la FFT de la señal (Ver figura 2). Este proceso se repite a intervalos fijos de tiempo, establecidos previamente.

La altura del pico de mayor amplitud del espectro es proporcional a la presión parcial de  $\text{NO}_2$  dentro de la celda. Así, se obtiene un gráfico de la evolución temporal de la presión de  $\text{NO}_2$  debido a la adsorción en el interior de la celda.

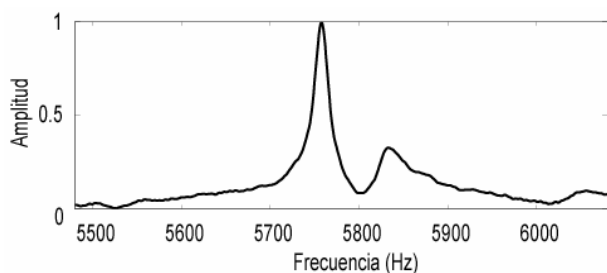


Figura 2: Transformada Rápida de Fourier de la señal acústica para la celda de vidrio (modo radial: (100))

Para caracterizar el proceso de adsorción y comparar las distintas celdas, se definió  $\tau$  como el tiempo que tarda la presión dentro de la celda en disminuir al 90 % de su valor inicial. Dentro de este tiempo se cometería un error menor al 10 % en la medición de la concentración. Este tiempo de decaimiento  $\tau$  es un parámetro característico de cada celda que depende tanto de su geometría como del material de la misma.

### Análisis de datos

Se realizaron mediciones para tres celdas de geometría cilíndrica de distintos materiales y tamaños.

La primera celda fue construida en vidrio Pyrex, tiene un radio de 37.5 mm y una longitud de 102.35 mm. El pico dominante en el espectro de frecuencias se encuentra en la resonancia del modo fundamental radial en 5700 Hz (Fig.2). La segunda consiste en una celda de Polietileno de alta densidad molecular (ADM) <sup>(4)</sup> con una longitud total de 140 mm. Contiene un resonador en una cavidad interna de 6 mm de radio y una longitud de 70 mm. En los extremos del resonador se encuentran sendos volúmenes amortiguadores (buffer) de 25 mm de radio que minimizan el ruido proveniente de la absorción de radiación por las ventanas. El pico dominante en el espectro de frecuencias corresponde a la segunda armónica longitudinal del resonador en 2330 Hz. Por último, la tercera celda, fabricada en acero inoxidable 304, posee una geometría similar a la celda de polietileno ADM. Su longitud total es de 140 mm, el resonador interno tiene una longitud de 70 mm y 5 mm de radio. Los buffers en este caso tienen un radio de 15 mm. El pico dominante se encuentra en 2300 Hz correspondiente también a la segunda armónica longitudinal del resonador.

Sabemos que los parámetros libres a determinar en el modelo teórico planteado dependen de la temperatura, los parámetros geométricos de la celda y de la cantidad de sitios disponibles en la superficie, es decir del material que compone la celda en cuestión. Decidimos analizar la dependencia del modelo frente a los parámetros geométricos de la celda. A partir de la ecuación (6) podemos deducir que todos los parámetros libres,  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $P_\infty$ , dependen de un factor geométrico  $C$  (1/m) dado por el cociente entre la superficie total y el volumen total de la celda. Multiplicando este factor geométrico por el cociente entre la densidad de sitios y la densidad volumétrica de moléculas a  $t=0$  obtendremos una cantidad proporcional al cociente entre la cantidad de sitios totales y la cantidad total de moléculas dentro de la celda inicialmente. Notemos que cuanto mayor sea este factor

más nos acercamos a las hipótesis del modelo teórico (monocapa y equivalencia de sitios). Si consideramos que  $\rho_{s0}$  no varía apreciablemente en los materiales utilizados, el parámetro sólo dependerá del factor geométrico  $C$ .

En la aproximación de gas ideal, sabemos que la densidad volumétrica inicial es proporcional a la presión de carga ( $kT$  constante), de modo que podemos definir un parámetro  $\eta$  como:

$$\eta = \frac{kT\rho_{s0}}{P_0} C \quad (7)$$

Manteniendo  $\eta$  aproximadamente constante para todas las celdas, aseguramos una relación constante entre la cantidad de moléculas y la cantidad de sitios disponibles en la superficie.

Tomando  $\eta \approx 137$  como valor de referencia<sup>(5)</sup>, se calculó la presión de carga  $P_0$  a partir del valor de  $C$  correspondiente.

En la tabla 1 se muestran la presión inicial de carga de NO<sub>2</sub> utilizada en las mediciones y la relación superficie-volumen ( $C$ ) correspondiente a cada celda.

	Vidrio Pyrex	Polietileno ADM	Acero Inoxidable 304
$C$ (m <sup>-1</sup> )	64.4	140	179
$P_0$ (Torr)	0.06	0.09	0.16

Tabla 1: Relación superficie- volumen de las celdas y presión de carga de NO<sub>2</sub>.

Se cargaron las celdas con las proporciones calculadas de NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y se procedió a medir la señal OA. Una vez realizadas las mediciones, se hizo un gráfico de amplitud del pico resonante de mayor amplitud, proporcional a la presión parcial de NO<sub>2</sub> dentro de la celda y normalizado al valor inicial, en función del tiempo y se realizó un ajuste numérico de los datos experimentales con el modelo planteado (ver ecuación (5)). Los resultados de estas mediciones se muestran en la figura 3.

Se observa en el gráfico de la figura 3 la evolución de la adsorción de NO<sub>2</sub> en las celdas. El mayor tiempo de decaimiento  $\tau$  se obtiene con la celda de vidrio Pyrex, es decir que el contaminante se adhiere a la superficie de la celda más lentamente. Todas las evoluciones en el proceso de adsorción se ajustan muy bien (trazo lleno) al modelo teórico planteado.

En el caso de la celda de acero inoxidable, debido al decaimiento tan abrupto de la presión, observamos que la curva se ajusta por una exponencial pura. Dicha exponencial se obtiene a partir del modelo teórico tomando el límite de  $\beta$  tendiendo a infinito y  $P_\infty$  tendiendo a cero en la ecuación (5). A partir del ajuste numérico se observa que para  $\beta > 20$  se obtiene el comportamiento descrito.

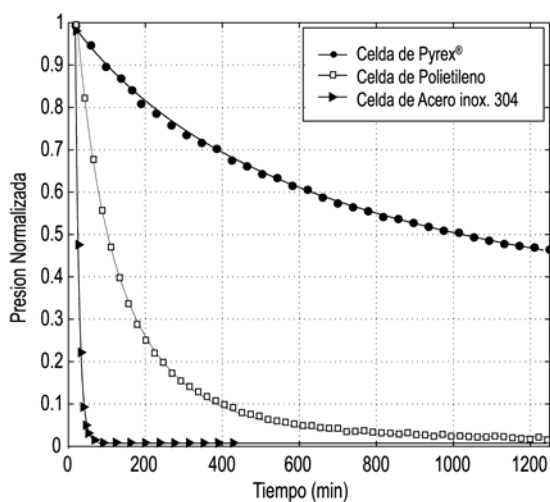


Figura 3: Presión normalizada en función del tiempo para las celdas de vidrio Pyrex, de polietileno ADM y de acero inoxidable 304.

En la tabla 2 se muestran los parámetros de ajuste y el tiempo característico de decaimiento  $\tau$  para las tres celdas utilizadas.

	Vidrio Pyrex	Polietileno ADM	Acero Inoxidable 304
$\tau$ (min)	81.7	10.5	1
$\alpha$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0002	0.0059	0.15
$\beta$	1.131	1.98	> 20
$P_\infty$	0.2167	0.0296	0.0094

Tabla 2: Valores de los parámetros libres del modelo obtenidos mediante un ajuste numérico de los datos experimentales.

A partir de los parámetros de ajuste, se calculó  $\rho_{S0}$  obteniendo en todos los casos valores entre  $2 \times 10^{19}$  y  $3 \times 10^{19}$  sitios /  $\text{m}^2$ . Este resultado es consistente con la hipótesis de que  $\rho_{S0}$  no varía apreciablemente en los materiales utilizados.

## Conclusiones

Los tiempos de permanencia de muestras de  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2$  afectadas por adsorción varían dependiendo de la celda en cuestión. Para la celda de vidrio Pyrex resulta  $\tau = 81.7$  minutos, para la de polietileno ADM 10.5 minutos y por último, para la celda de acero inoxidable 304 es menor a 1 minuto. La celda de Pyrex es la que ofrece un intervalo temporal más amplio para realizar mediciones con un error menor al 10%.

Para las celdas de vidrio Pyrex y la de polietileno el modelo se ajusta satisfactoriamente al modelo planteado por la ecuación (5). El caso de la celda de acero inoxidable 304 representa un caso límite donde, para obtener una descripción satisfactoria se considera  $\beta$  tendiendo a infinito y  $P_\infty$  tendiendo a cero en el modelo teórico. Por otro lado posiblemente el modelo en consideración ya no es válido y podría tratarse de adsorción química o multicapa.

## Referencias

- 1- Ferreyra, M., Herscovich, E., Peuriot A., Santiago G., Slezak V., *Espectroscopía de absorción y optoacústica pulsada del  $\text{NO}_2\text{-N}_2$  en 532 nm*. Anales AFA, **16**, 62-65, 2004.
- 2- Levine, I. N., *Fisicoquímica*, 4a Ed., McGraw-Hill 1996.
- 3- Melander, N., Henningsen, J., *A photoacustics study of adsorption*. "Photoacustics and Photothermal Phenomena", 10 th, Int. Conf. ed by F. Scudiesi and Bertolotti, 1999, AIP, 78-80.
- 4- Peuriot, A., Santiago, G., Slezak, V., *Simulación y caracterización de un celda optoacústica unidimensional*. Anales AFA, **15**, 90-93, 2003.
- 5- Santiago G., Peuriot A., González F., Slezak V., González M., *Detección optoacústica de  $\text{NO}_2$  con excitación por un arreglo transversal de LEDs azules*. Enviado a Anales AFA, **17**, 2005.