

# Introducción a la Superficie Específica



# Superficie específica: ¿qué medimos?



- ⌘ La superficie afuera de las partículas y la superficie disponible dentro (poros, etc.) y en los repliegues de dichas superficies.
- ⌘ Estimado por estudios de distribución de tamaño de partícula, este concepto proviene mayormente de las partículas finas.
- ⌘ Estimada por los tiempos de sedimentación en fluidos.
- ⌘ Crítico entender el comportamiento de los polvos, de los catalizadores, etc.

- ⌘ Hay una relación inversa entre tamaño de partícula y superficie específica.
- ⌘ Debido a la presencia de distorsiones, fisuras, poros, la superficie expuesta real es mayor, algunas veces mucho mayor, de la que se calcularía asumiendo una forma geométrica.
- ⌘ Los instrumentos de Micromeritics determinan áreas a nivel molecular, y cubren un rango amplio, desde investigación hasta control de calidad.
- ⌘ Algunos instrumentos miden otras propiedades además de área, como volumen y tamaño de poros, actividad química, etc.

# Instrumentos BET

- ⌘ FlowSorb
- ⌘ Gemini
- ⌘ Tristar



- ⌘ QC flujo de gas
- ⌘ QC volumétrico
- ⌘ QC volumétrico -3 muestras

- ⌘ ASAP 2020
- ⌘ ASAP 2050
- ⌘ ASAP 2420

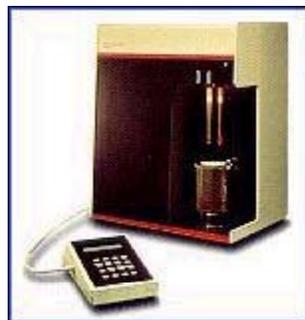


- ⌘ QC R&D versátil, fácil de actualizar, de ampliar a otros tipos de mediciones

# Sistemas de Gas de Micromeritics

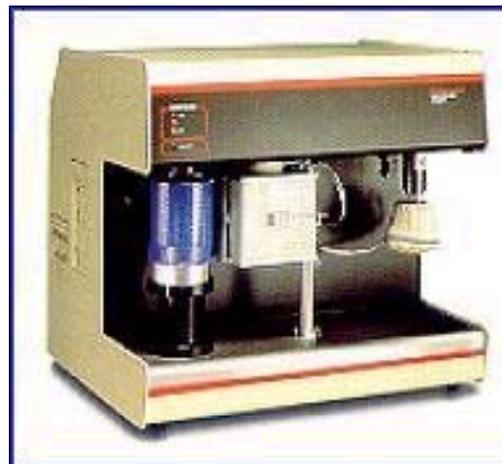
## BET y porosidad

- ⌘ FlowSorb
- ⌘ Gemini
- ⌘ Tristar
- ⌘ ASAP 2020
- ⌘ ASAP 2050
- ⌘ ASAP 2420



## Quimisorción

- ⌘ AutoChem 2920 TPX



- ⌘ ASAP 2020 chemi
- ⌘ ChemiSorb 2720, 2750

# Gas Nitrógeno BET



## ⌘ Brunauer, Emmet & Teller 1938

- ☒ un tratamiento generalizado de la Isoterma de adsorción física de Langmuir
- ☒ asume que un gas, como por ejemplo el nitrógeno a Bajas T va a adsorberse sobre superficies sólidas limpias y llenará toda la superficie disponible formando capas múltiples.
- ☒ la ecuación BET permite el cálculo de la “mono capa” sobre la superficie

# El análisis BET



- ⌘ El sólido es desgasificado, pesado en un tubo de muestra y enfriado a 77K
- ⌘ El gas nitrógeno es introducido y adsorbido.
- ⌘ Se utilizan relaciones progresivas de  $P/P_0$  del Nitrógeno (en los métodos volumétricos)
- ⌘ Transductores de presión miden los cambios y permiten el cálculo de los volúmenes de Gas
- ⌘ O el  $N_2$  (g) fluye sobre la muestra como un componente de una mezcla con He, en la técnica dinámica. Y la cantidad de  $N_2$  (g) adsorbido se determina con un TCD

# FlowSorb III



- ⌘ Técnica dinámica o de flujo de Gas
- ⌘ Utiliza la relación N<sub>2</sub>/He para P/P<sub>0</sub> de 0.3
- ⌘ Diseño simple, equipo económico
- ⌘ Requiere calibración de la respuesta del detector, TCD (conductividad térmica)
- ⌘ Sensibilidad
- ⌘ Trabajo intensivo del operador
- ⌘ Diseñado para uso liviano (pocas muestras)



# Gemini



# Gemini



- ⌘ Técnica volumétrica, aditiva
- ⌘ Utiliza relaciones verdaderas P/Po
- ⌘ Diseño sofisticado
- ⌘ No necesita calibración
- ⌘ Área total:  $0.1 \text{ m}^2$  y mayores  $\pm 0,03 \text{ m}^2$
- ⌘ Operación 'manos libres'
- ⌘ Interface lista para computadora

# Gemini



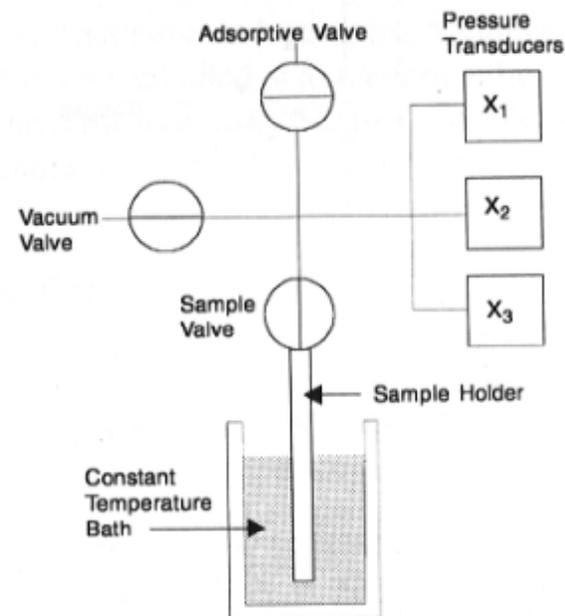
- ⌘ BET por punto simple o multi punto
- ⌘ Información de volumen de poro
- ⌘ Actualizable con control & matemáticas para isothermas de desorción
- ⌘ Superficie específica: 0,01 m<sup>2</sup>/g y mayores
- ⌘ Diferente características y precios ..2365, 2380, 2385C

# BET en Farmacéuticas



- ⌘ Tendencia a partículas más pequeñas de medicamentos... Análisis de tamaño
- ⌘ Tendencia a liberación controlada... Menor área, disolución más lenta
- ⌘ Validación de FDA, SOP
- ⌘ Algunos materiales tienen propiedades que se correlacionan con el área superficial

# Diseño básico BET



**Figure 3.15.** Schematic diagram of the elements of a volumetric adsorption apparatus.

## Ecuación de BET

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Donde:

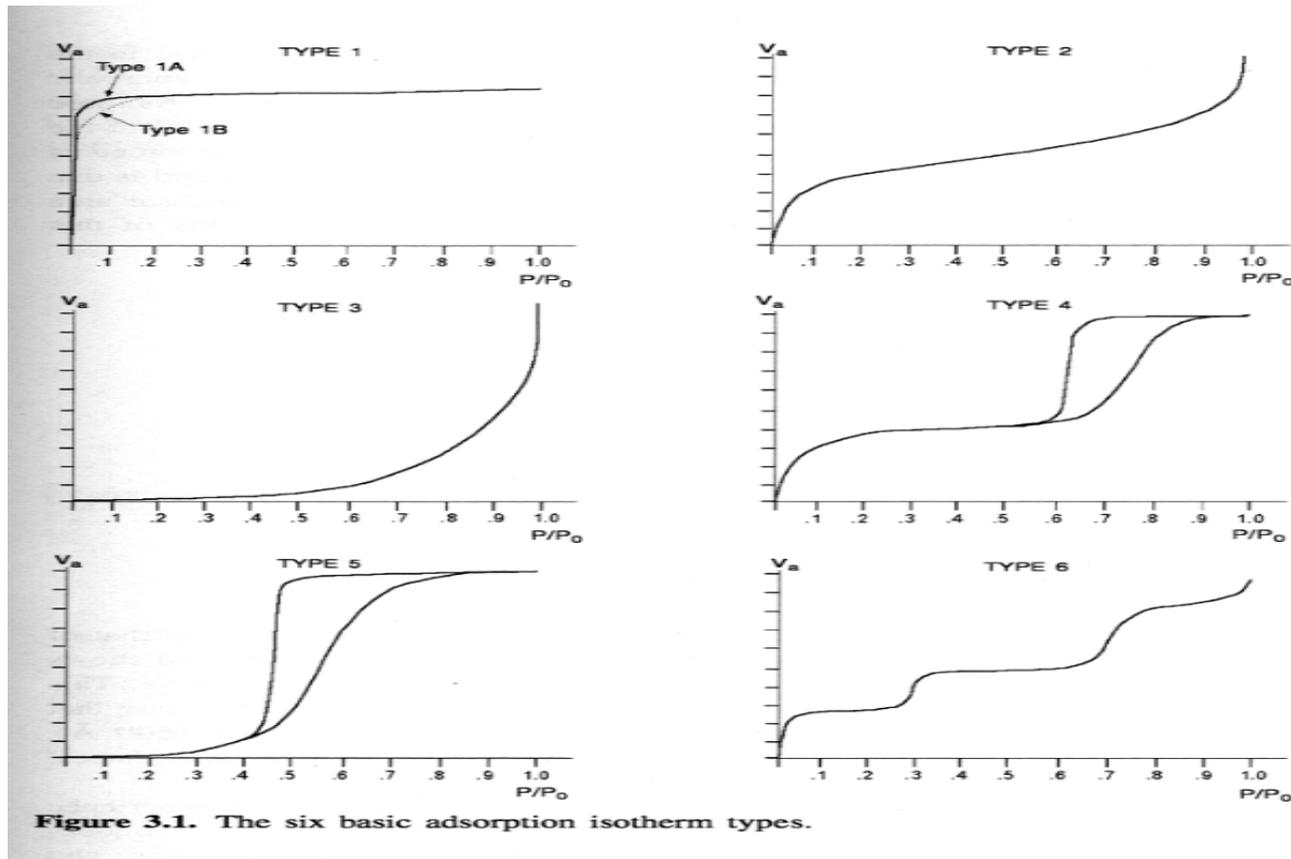
**V<sub>a</sub>** es la cantidad de gas adsorbido a la presión **P**

**V<sub>m</sub>** la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas

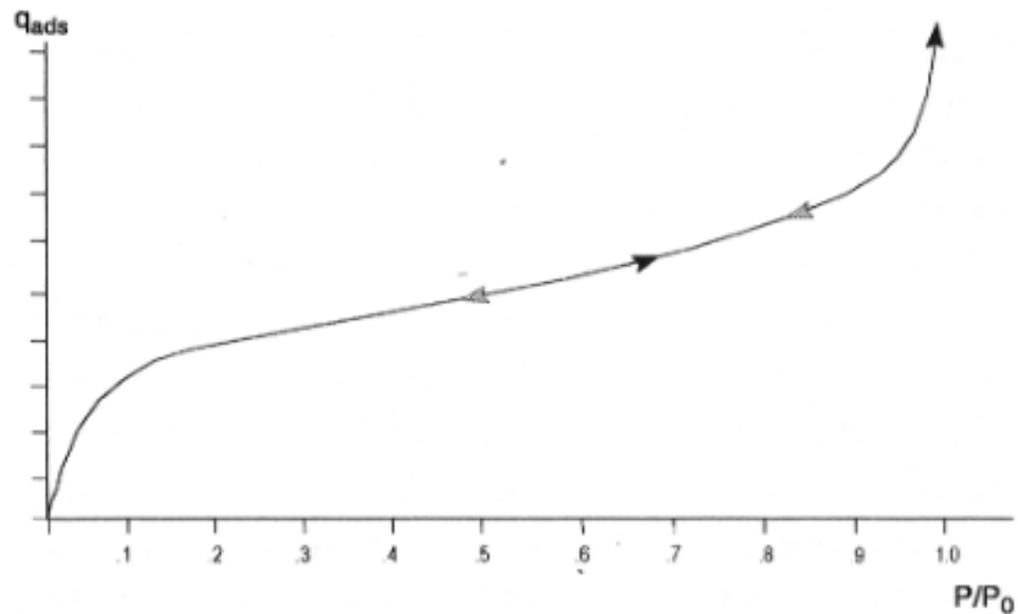
**C** es una constante

**P<sub>0</sub>** la presión de saturación del gas

# 6 tipos Isotermas de Gas

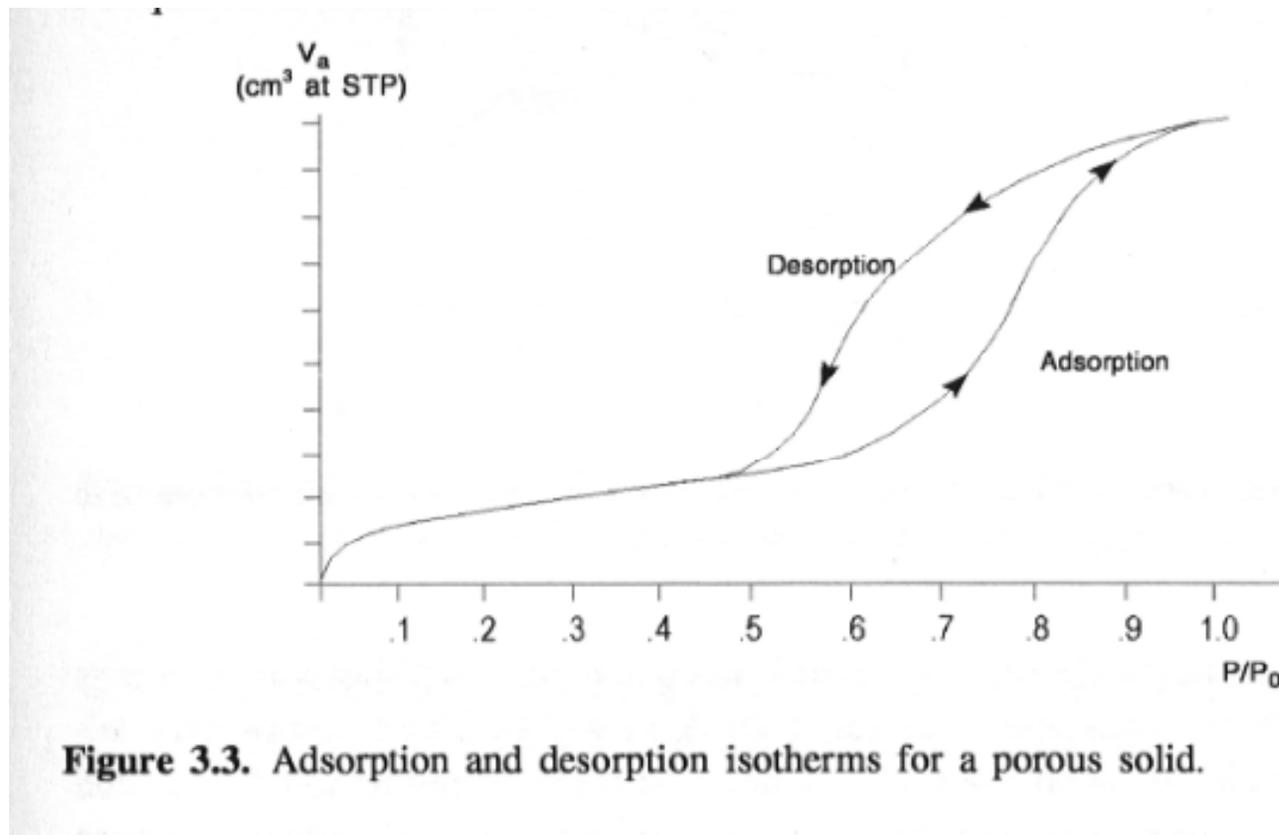


# Sólidos no porosos



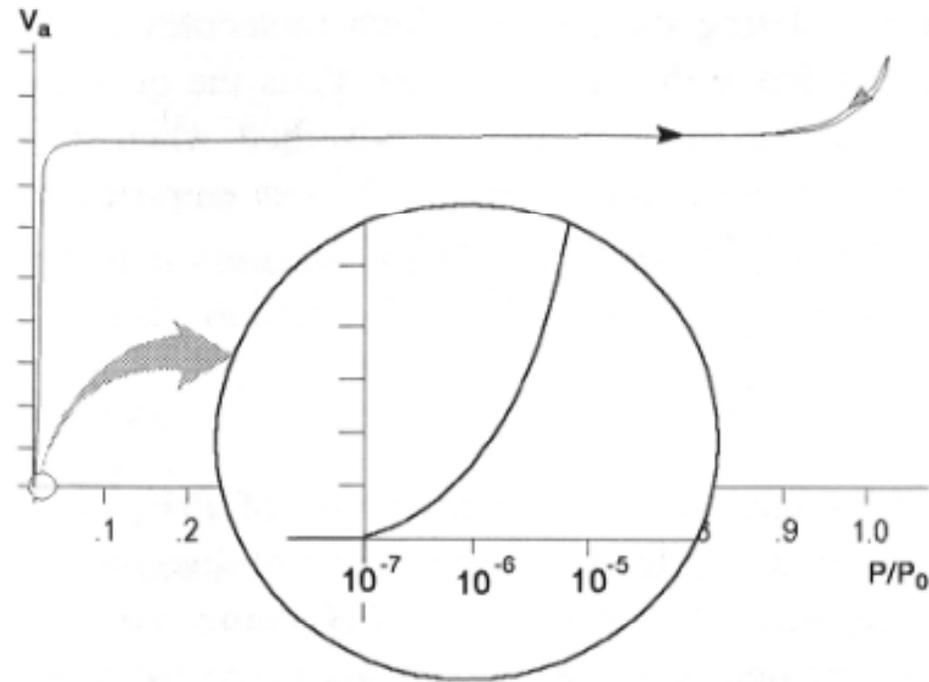
**Figure 3.2.** Adsorption and desorption isotherms for a nonporous solid.

# Sólidos porosos



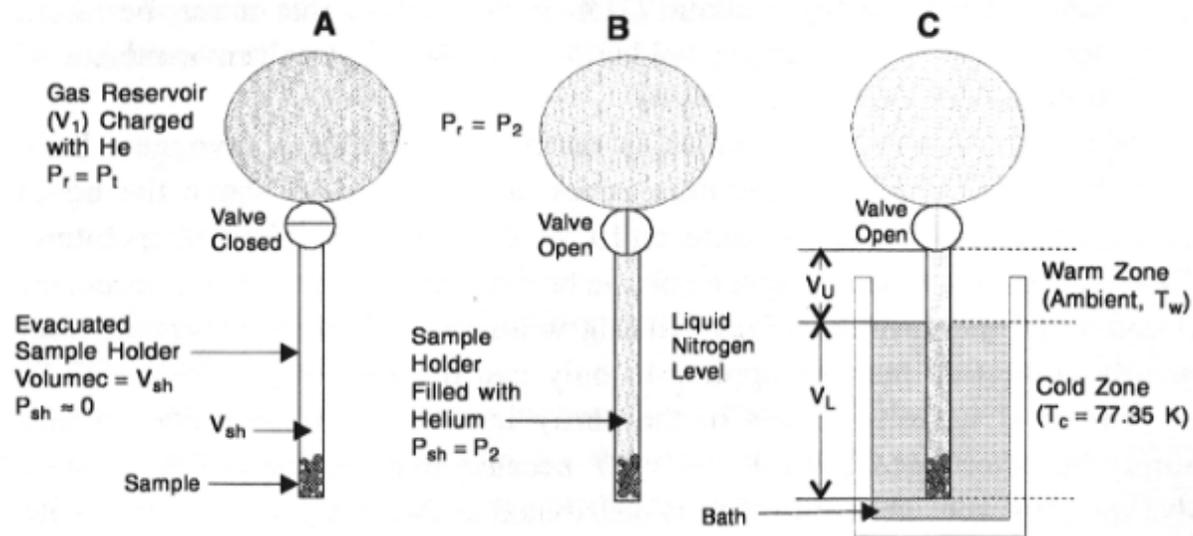
**Figure 3.3.** Adsorption and desorption isotherms for a porous solid.

# Sólidos microporosos



**Figure 3.6.** Adsorption and desorption isotherms for a microporous solid. The inset shows the steep rising region of the isotherm plotted on a logarithmic x-axis.

# Espacio libre



**Figure 3.17.** Schematic diagram of free space measurement sequence in a static volumetric, low temperature adsorption system. A critical determination is that of the volume partitioned between the cold and warm zones of the sample holder when immersed in the cold bath.

# TriStar



# Características del TriStar



⌘ Productividad

⌘ Capacidad

⌘ Versatilidad

# Productividad

⌘ Alto procesamiento de muestras

⌘ Velocidad de Análisis

☑ 3 análisis BET completos en ~ 45 minutos

⌘ Bajo costo por análisis

⌘ Reduce el tiempo del técnico a la mitad

⌘ Diseño de dosificación que permite rutinas más rápidas



# Capacidad



- ⌘ Cualquier gas con presión de vapor entre 1 & 1000 torr N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>
- ⌘ N<sub>2</sub> Áreas específicas tan pequeñas como 0,01 m<sup>2</sup>/g.
- ⌘ Kr Áreas específicas tan pequeñas como 0,001 m<sup>2</sup>/g.
- ⌘ Volumen de poro: desde 4 x 10<sup>(-6)</sup> cm<sup>3</sup>/g

# Versatilidad



- ⌘ Diferentes formas para determinar:
  - ☑  $P_0$
  - ☑ Espacio libre
- ⌘ Reducción de datos
- ⌘ Tamaño de los tubos porta muestras
- ⌘ >24-Horas de Dewar

# $P_0$ (Presión de Saturación)

## ⌘ Medición a intervalos usando el tubo $P_0$

- ⊞ Debido a que  $P_0$  puede variar durante análisis largos (cambios de temperatura de  $LN_2$  durante los análisis)

## ⌘ Medición sobre la muestra en la saturación

- ⊞ Para muestras de materiales de poros grandes, volumen total del poro alto.

## ⌘ Continuo

- ⊞ Cuando usted puede tener una de las tres estaciones de medición disponible. Cuando los materiales tienen distribuciones de poros grandes y cuando es necesaria una alta resolución de tamaño de poro

## ⌘ Entrada

- ⊞ Sólo BET o para ahorrar tiempo

# Espacio libre



- ⌘ ¿Cuándo debería ser calculado el espacio libre?
  - ☒ Cuando se usan tubos bien calibrados en aplicaciones repetitivas de Control de Calidad
- ⌘ ¿Cuándo se debería medir el espacio libre?
  - ☒ Cuando se analizan muestras con áreas específicas pequeñas (Esto no se mide cuando no es posible tener Helio, cuando la velocidad del análisis es un factor, o si la muestra absorbe o retiene helio después de un periodo prolongado)
  - ☒ ¿Cuándo se debería entrar el valor de espacio libre?
  - ☒ Al repetirse la misma muestra o muestras similares en el mismo tubo

# Espacio libre



- ⌘ Cuando es necesario usar el método quasi-Gemini?
  - ☑ Cuando se analizan muestras voluminosas que tienen superficie específica pequeña (no se utiliza cubierta isotérmica para los tubos en esta modalidad)

# Reducción de datos



- ⌘ Isotermas completas de adsorción y desorción
- ⌘ BET punto simple
- ⌘ BET multi punto
- ⌘ Superficie específica Langmuir
- ⌘ BJH (Harkins y Jura, Halsey)
- ⌘ Volumen de poro Mesoporo y Macroporo
- ⌘ Gráficos t (Harkins y Jura, Halsey) para V y A de microporos
- ⌘ Opcional DFT Plus
- ⌘ Resumen del reporte
- ⌘ Opcional STSA para Carbón fino

# Tamaño de los tubos para las muestras

- ⌘ En qué casos se deben utilizar tubos 3/8"?
- ☒ El estándar (basado en la conveniencia de la carga de la muestra)
- ⌘ En qué casos se deben utilizar tubos 1/2"?
- ☒ Si el tamaño de la muestra es muy grande, o el área es muy grande
- ⌘ En qué casos se deben utilizar tubos 1/4"?
- ⌘ En los casos en que necesitamos la más alta repetibilidad y precisión para evaluar la menor superficie específica

# Opciones



⌘ Análisis STSA

⌘ DFT Plus®

⌘ Software DataMaster

# STSA Opcional



STSA (Area superficial por espesor estadístico (thickness) ): el programa se utiliza para medir superficie externa por adsorción de  $N_2$ . Utiliza una gráfica especial para la capa-t con el fin de obtener una adecuada evaluación mas económica que los análisis tradicionales utilizando un método químico por vía húmeda.

# DFT Plus®



DFT Utiliza la isoterma completa para determinar mesoporo y macroporo como una distribución continua del volumen de poro con respecto al tamaño del poro.

DFT Plus Calcula el volumen de poro, energía de superficie y distribución del área superficial. También cuenta con una biblioteca independiente en la que se encuentran modelos para diferentes formas de poros. A medida que se crean nuevos modelos la biblioteca se puede actualizar sin necesidad de reinstalar el programa del software.

# DataMaster™



- ⌘ El programa DataMaster puede permitirnos realizar reducción de datos de instrumentos como TriStar y otros equipos de adsorción de gas cuando están fuera de línea.

# Características del Tristar



# Es necesario considerar estas características

## ⌘ **Cuántos valores puede registrar el instrumento ?**

TriStar puede guardar hasta 999 puntos por isoterma.

## ⌘ **El instrumento tiene un transductor de presión por cada puerto ?**

⌘ TriStar tiene un transductor por cada puerto de medición

## ⌘ **Cuánto tiempo se puede utilizar el dewar sin necesidad de adicionar LN2?**

⌘ El dewar del TriStar funciona durante 26-horas sin necesidad de adicionar LN2

## ⌘ **El instrumento tiene un sistema separado para preparar muestras y se puede programar ?**

⌘ TriStar tiene un sistema aparte para preparar muestras el cual es completamente programable.

# Características (Cont.)

- ⌘ **Puede el instrumento realizar mediciones de presión de saturación en forma continua ( $P_0$ )?**
- ⌘ Con el TriStar, puede usted introducir, medir o realizar mediciones continuas de  $P_0$
- ⌘ **Se necesita correr blanco?**
- ⌘ No se necesita correr blanco con TriStar.
- ⌘ **Es necesario calibrar los tubos de muestra?**
- ⌘ El TriStar, con cubiertas isotérmicas, control del nivel de LN2, no necesita tubos de muestra calibrados.
- ⌘ **El instrumento cuenta con pantalla para conocer registro en tiempo real?**
- ⌘ TriStar tiene pantalla para observar las isothermas en tiempo real.

# Características (Cont.)

## ⌘ **El instrumento puede trabajar en red?**

⌘ TriStar puede conectarse a usuarios LIMS o a trabajo en red.

## ⌘ **Se puede guardar la información en archivo logfile?**

⌘ TriStar registra los eventos de la rutina en archivo log file.

## ⌘ **Existen diferentes tamaños de tubos de muestra?**

⌘ TriStar ofrece tres tamaños diferentes de tubos para muestra.

## ⌘ **Es posible elaborar un reporte completo ?**

⌘ TriStar ofrece un reporte completo incluyendo gráficas.

## ⌘ **El instrumento puede realizar análisis "verdaderos" simultáneos?**

⌘ TriStar puede correr 3 análisis independientes y simultáneos.

# The SmartPrep



# Sistema SmartPrep



- ⌘ Permite programar: temperatura, velocidades de rampa y de flujo de gas
- ⌘ Tiempo de mantenimiento
- ⌘ Guardar la información de las muestras en el archivo de muestra del TriStar
- ⌘ Los tubos de cualquiera de nuestros instrumentos son compatibles con el SmartPrep

## Cuándo debemos seleccionar un Gemini en el lugar de un TriStar?



- ⌘ Si únicamente se requiere un puerto de análisis.
- ⌘ Si únicamente necesitamos BET y t-plot para pocas muestras y menos de 4 análisis por día.

**E**l TriStar es para grandes cargas de trabajo y para aquellas muestras que necesitan volumen de poro en forma intensiva. Si el laboratorio requiere 2 o más Geminis, entonces recomendamos un TriStar.

# ASAP- 2020





3/6/2009

43

# Razones para preferir el 2020 en lugar del TriStar



- ⌘ Análisis de microporo por debajo de 1 torr
- ⌘ Análisis de Quimisorción
- ⌘ Para investigación
- ⌘ Cuando la alta productividad no es la prioridad

# ASAP 2020 un equipo en módulos



- ⌘ ASAP 2020 N2
- ⌘ ASAP 2020 alto vacío
- ⌘ ASAP 2020 microporos
- ⌘ ASAP 2020 Chemi

# Características



- ⌘ Manifolds independientes de análisis y de preparación de muestra
- ⌘ Autonomía de más de 74 horas de análisis
- ⌘ Transductores de P de 0-1000; 0-10 y 0-1 mmHg
- ⌘ Rutina "Smart Dosing", calcula la v de adsorción de la muestra para cada punto de presión y ajusta el volumen de gas para el punto siguiente
- ⌘ El tubo de P0 está colocado adyacente al tubo de muestra
- ⌘ EXCLUSIVAS cubiertas isotérmicas (Isothermal Jackets), mantienen el nivel de criógeno constante. Eliminan el error de espacio muerto y permiten el llenado con N2 (l) durante el análisis
- ⌘ Bomba mecánica de vacío sin aceite ( $5 \times 10^{-3}$  mmHg) y de alto vacío ( $< 10^{-8}$  mbar)
- ⌘ Conexión para Espectrómetro de Masa

# Características (cont.)

- ⌘ 6 entradas de gas para fisisorción, una de vapor y una de He
- ⌘ 6 entradas para quimisorción
- ⌘ Isotermas de adsorción y desorción
- ⌘ Área BET y Langmuir
- ⌘ Volumen total de poro y tamaño medio de poro
- ⌘ t-plot (Harkins y Jura, Halsey, Carbon Black, Broekhoff-de Boer), área y volumen total de microporos
- ⌘  $\alpha$ -S plot. Convierte la isoterma medida en una isoterma adimensional, permitiendo obtener datos de volumen total de microporos, presencia de mesoporos y espesor de la capa adsorbida sobre la superficie externa de los poros
- ⌘ Método B.J.H. distribución de área específica y volumen de poros vs. tamaño de poros (Harkins y Jura, Halsey, Carbon Black, Broekhoff-de Boer)

# Características (cont.)

- ⌘ Isotermas de Freundlich y Temkin, compara los datos experimentales con estos modelos de isotermas
- ⌘ Calor de adsorción
- ⌘ Análisis DFT, distribuciones continuas de V de poros y energía superficial vs. área de poro. Analiza la isoterma de adsorción completa desde la más baja hasta la más alta presión relativa, y así determina tanto microporosidad como mesoporosidad y da una distribución continua de volumen de poro con respecto a tamaño de poro.
- ⌘ Caracterización de microporos. Distribución de tamaños de poros en la región de microporos por los métodos: MP; Horvath-Kawazoe; Dubinin-Astakhov; Dubinin-Radushkevich

# Características de quimisorción



- ⌘ Preparación de la muestra en el port de análisis
- ⌘ Control de válvulas y horno automáticos
- ⌘ T: ambiente a 1100°C (opción de bajas T)
- ⌘ Capacidad de micro-dosaje para análisis estático volumétrico de precisión
- ⌘ Isotermas de adsorción química con repetición
- ⌘ Tabla de P, T, V adsorbido, espacio libre y tiempo para cada punto
- ⌘ Gráfico de isotermas mostrando la quimisorción inicial como la repetición
- ⌘ Gráfico diferencial mostrando la quimisorción fuerte
- ⌘ Automáticamente determina el área específica metálica activa y el % de dispersión

# ASAP-2020 Chemi



## Técnicas analíticas de quimisorción



- ⌘ Log tabular de presión, temperatura, volumen sorbido, espacio libre y tiempo para cada punto de dato.
- ⌘ Gráfico de isoterma mostrando tanto la quimisorción inicial como la repetición.
- ⌘ Gráfico diferencial mostrando la quimisorción fuerte.
- ⌘ Automáticamente determina el área superficial metálica activa y el porcentaje de dispersión.

# ASAP 2050 Presión Extendida



- ⌘ Capacidad de generar isothermas de alta resolución a altas presiones, desde vacío hasta 10 atm
- ⌘ Conserva las características del ASAP 2020 para realizar isothermas tradicionales y determinar área y porosidad
- ❖ **Algunas Aplicaciones:**
- ❖ Hidruros metálicos. La performance de los mismos se caracteriza por su capacidad de almacenamiento de hidrógeno (adsorción) y la subsecuente liberación de hidrógeno (desorción).
- ❖ Zeolitas de intercambio alcalino. Su capacidad de adsorción es importante para diseñar los procesos de adsorción a distintas presiones (PSA)
- ❖ NiMH. Las isothermas de adsorción- desorción se utilizan para evaluar su performance en las baterías.

# Características adicionales del ASAP 2050



- ⌘ Un dewar opcional con baño de recirculación permite su operación en forma ininterrumpida.
- ⌘ Tubos porta muestras de acero inoxidable capaces de operar hasta a 150 psia.
- ⌘ Software de ciclado de isothermas.
- ⌘ DFT
- ⌘ Área BET por punto simple y multi punto
- ⌘ Área Langmuir
- ⌘ Isotherma Temkin y Freundlich que analiza Volumen de Poro y distribuciones de área de poro en los rangos de meso y macro poro por el método BJH utilizando variedad de ecuaciones de espesor.
- ⌘ Volumen de Poro y Volumen Total de Poro en un rango de tamaño de poro definido por el usuario
- ⌘ Gráficos F-ratio que ilustran la diferencia entre la isoterma teórica y la experimental.
- ⌘ Calor de adsorción

# ASAP 2420



- ❖ 6 ports independientes de análisis
- ❖ 12 ports independientes de preparación de muestras
- ❖ Cada port de análisis tiene un transductor y un tubo de  $P_0$
- ❖ Área BET: 30 minutos
- ❖ Opción Kr: 5 ports de análisis secuencial. Añade una bomba de alto vacío y un transductor de 0-10 mm Hg



# Micromeritics Instrument Corp.



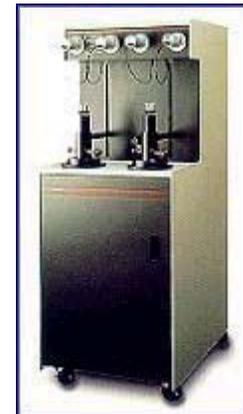
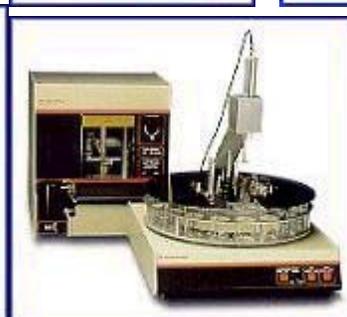
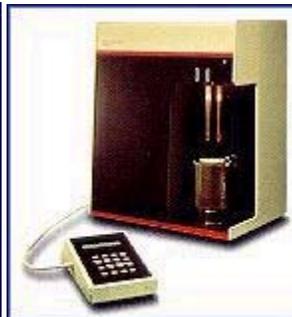
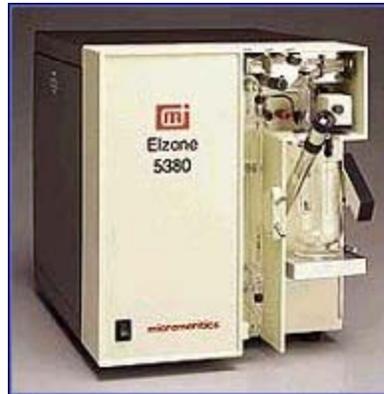
- ⌘ Atlanta Georgia USA
- ⌘ 40 años
- ⌘ Especializados en Ciencias del Material
- ⌘ Atributos Físicos y Químicos
- ⌘ Líder en el mercado
- ⌘ Miles de papers utilizando sus instrumentos

# Micromeritics



- ⌘ Atlanta (USA)
- ⌘ China (Beijing)
- ⌘ UK (Dunstable)
- ⌘ Europe (Germany - MG)
- ⌘ Benelux, Italy, France
- ⌘ Cadena de Distribuidores Mundial

# Micromeritics



# ¿Qué hacemos?



## ⌘ Tamaño de Partícula

- ☒ SediGraph rayos - X; Elzone; Saturn DigiSizer, láser; Particle Insight

**BET**

## ⌘ Picnometría

- ☒ Medidas de densidad y volumen de Helio

## ⌘ Densidad

- ☒ T.A.P. Densidad, densidad superficial

## ⌘ Quimisorción

## ⌘ Adsorción de gas

## ⌘ Porosimetría de mercurio