



**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**



Manual básico de operación del equipo Autosorb-1

**Análisis del área superficial y distribución del tamaño de poro de
muestras sólidas**

Viridiana Maturano Rojas

25-Septiembre-2018

Tipo de Proyecto interno

**Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)
Financiamiento interno**

Manual básico de operación del equipo Autosorb-1

Viridiana Maturano Rojas

Instituto de ciencias Aplicadas y Tecnología

Resumen

El equipo Autosorb-1 de la marca Quantachrome Instruments, tiene la capacidad de medir volúmenes de nitrógeno adsorbido o desorbido en una muestra, a presiones relativas P/P_0 desde 0.001 hasta ligeramente por debajo de 1 y extender el límite inferior hasta 1×10^{-7} cuando se realiza el análisis de una muestra que contiene microporos. Para la adquisición, procesamiento y almacenamiento de los datos, el equipo utiliza el software AS1 Win Versión 1.55. Mediante este instrumento se lleva a cabo la determinación de propiedades como son el área específica, el volumen total de poro y el tamaño promedio de poro de una gran variedad de materiales sólidos, como son adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicos, etc. La evaluación de estas propiedades es fundamental en los campos de catálisis, separación, almacenamiento de gas y energía, baterías y muchos otros. El Autosorb-1 forma parte de la infraestructura del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) en el ICAT y dado que es un instrumento ampliamente utilizado para apoyar tanto a la investigación interna, así como para dar servicio a la comunidad externa con la finalidad de fomentar la colaboración entre instituciones, es importante contar con un manual de uso básico que permita a cualquier usuario llevar a cabo la caracterización de sus materiales de manera sencilla y con la certeza de estar manipulando de forma correcta tanto el equipo como el software.

Índice

	Nomenclatura y glosario de términos.....	3
	Introducción.....	4
1	Partes del equipo.....	6
1.1	Partes del equipo y accesorios.....	6
2	Funcionamiento del equipo.....	8
2.1	Desgasificación de la muestra.....	8
2.2	Medición de la muestra.....	8
3	Manipulación de la muestra.....	10
3.1	Preparación de la celda.....	10
3.2	Montaje de la celda de la muestra en el equipo para su desgasificación.....	11
3.3	Montaje de la celda de la muestra en la estación de análisis.....	13
3.4	Manipulación de la celda de la muestra y limpieza del equipo post análisis.....	14
4	Manejo del software.....	15
4.1	Manipulación del software para el proceso de desgasificación.....	15
4.2	Manipulación del software para la medición de la muestra.....	17
5	Presentación y procesamiento de datos.....	23
5.1	Evaluación del área específica y porosidad.....	26
6	Conclusiones.....	30
	Anexo A. Ejemplo del reporte elaborado para una muestra de óxido de titanio Degussa P25.....	31
	Referencias Bibliográficas.....	36

Glosario de términos

Término (orden alfabético)	Significado
Adsorción	Proceso por el cual moléculas adsorbidas son transferidas y acumuladas en la vecindad de un interface.
Adsorbato	Sustancia que interacciona superficialmente (se adhiere) sobre un material.
Adsorbente	Material sobre el que se lleva a cabo la adsorción.
Área superficial	Hace referencia al área de superficie de un sólido por unidad de masa y suele expresarse como m^2/g
Capilaridad	Es el fenómeno en el cual un gas se condensa a una fase líquida en un poro a una presión P menor que la presión de saturación P_0 del líquido en el bulk, es decir, la condensación capilar refleja una transición de fase vapor – líquido en un sistema de volumen finito.
Isoterma de adsorción	Es la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido a temperatura constante como función de la presión del gas.
Distribución de tamaño de poro	Consiste en expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se adscribe. No es una medida directa, sino la consecuencia de aplicar modelos matemáticos
Manifold	Se refiere a un contenedor con un diseño característico que proporciona un suministro fiable de gas.
Método BET	Método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller. Es el modelo más común para la determinación del área específica.
Método BJH	Método desarrollado por Barret-Joyner-Halenda. Es posiblemente el método más usado para determinar distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm) con geometría cilíndrica.
Método DFT	Método basado en la Teoría de Densidad Funcional. Requieren de funciones de Kernel que describen una geometría conocida, por lo que en materiales nanoestructurados presenta un mejor comportamiento.
Método DH	Método Dollimore-Heal. Es una aproximación computacionalmente más simple para evaluar la distribución de los tamaños de poro.
Método Langmuir	Método utilizado para determinar el área superficial de una muestra microporosa. Corresponde a la adsorción de una monocapa.
Método MP	Es una extensión del método T para el análisis de microporo.
Método V-T	El método T de Boer, permite determinar el volumen de microporo y el área superficial en presencia de mesoporos, y en principio también permite obtener información sobre el tamaño medio de los poros.
Porosidad	Relación entre todo el volumen total de poro y el volumen de la partícula o aglomerado.
Presión relativa	Es la presión que se mide tomando como referencia la presión atmosférica a nivel del mar.
Superficie externa	Superficie fuera de los poros.
Superficie interna	Superficie de las paredes de todos los poros
Temperatura crítica	Es la temperatura límite por encima de la cual un gas miscible no puede ser licuado por compresión.
Termistor	Sensor de temperatura por resistencia.
Trampa fría	Es un dispositivo que condensa todos los vapores en un líquido o sólido, excepto los gases permanentes.
Volumen total de poro	Se refiere al volumen ocupado por adsorbato, dentro del adsorbente, a una presión determinada (usualmente cercana a $P/P_0 = 1$).

Introducción

La adsorción de gases es una herramienta que permite la caracterización de sólidos porosos y polvos finos. Entre los métodos reportados, la adsorción manométrica es el método usualmente empleado para la determinación de isothermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (~ 77 K). La monitorización de este proceso proporciona una gran cantidad de información útil como lo es la determinación del área específica y la porosidad de un material. En este sentido, el equipo Autosorb-1, pertenece a una línea de analizadores de área superficial y tamaño de poro de alta calidad y alto rendimiento. Este tipo de instrumentos están controlados por un microprocesador y se comunica con una PC basada en Windows utilizando el software de adquisición de datos y reducción de datos de última generación de Quantachrome.

Antes de llevar a cabo experimentos de sorción de un gas, se debe eliminar de la superficie del sólido todas las especies fisisorbidas, (por ejemplo, agua) evitando cambios irreversibles en la estructura del material. La limpieza de la superficie es un proceso denominado desgasificación, el cual generalmente se lleva a cabo colocando una muestra sólida en una celda de vidrio para posteriormente ser puesta en condiciones de temperatura y vacío. Una vez que se ha limpiado la superficie, la muestra es colocada a temperatura constante haciendo uso de un baño externo. Enseguida, cantidades pequeñas de un gas (adsorbato) son inyectadas en pequeñas dosis dentro de la celda de la muestra. Las moléculas adsorbidas rápidamente llenan los espacios en el sólido (adsorbente), de tal forma que la fuerza con la cual se lleve a cabo la interacción con la superficie determinará si se está llevando a cabo una adsorción física (interacción débil) o química (interacción fuerte).

La adsorción física (fisisorción), es el tipo más común de adsorción y las fuerzas predominantes entre adsorbato - adsorbente son del tipo van der Waals. La fisisorción en materiales porosos se rige por la interacción entre la fuerza de las interacciones líquido-pared y fluido-fluido, así como los efectos del espacio poroso confinado de acuerdo al estado y la estabilidad termodinámica de los fluidos en los poros estrechos [Thommes y Cychosz, 2014]. Las moléculas de gas que se introducen en el sistema son bastante libres, sin embargo, a medida que van incrementando tienden a formar una capa delgada que cubre toda la superficie del adsorbente. Con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), es posible determinar el número de moléculas requeridas para cubrir la superficie y formar una monocapa de moléculas adsorbidas. Al multiplicar este número de moléculas por el área de la sección transversal de una molécula de adsorbato se obtiene el área de la superficie de la muestra. La adición continua de moléculas de gas más allá de la monocapa conduce al apilamiento gradual de monocapas, una sobre la otra. Paralelo a la formación de éstas multicapas, ocurre una condensación capilar. Este último proceso se describe adecuadamente mediante la ecuación de Kelvin, que cuantifica la proporcionalidad entre la presión del gas residual (o de equilibrio) y el tamaño de los capilares capaces de condensar el gas dentro de ellos. Algunos métodos computacionales, por ejemplo, el desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) permiten calcular los tamaños de poro a las presiones de gas en equilibrio, por tal motivo, se pueden generar curvas experimentales (o isothermas) que relacionan los volúmenes de gas adsorbido con las presiones de saturación relativas al equilibrio y convertirlas en distribuciones de poro acumulativas o diferenciales. A medida que las presiones de equilibrio se aproximan a la saturación, los poros se llenan completamente con el adsorbato, de tal forma que conociendo la densidad del adsorbato, se puede calcular el volumen ocupado y por lo tanto el volumen total de poro de la muestra. Si en este momento, se revierte el proceso de adsorción extrayendo cantidades conocidas del gas de la muestra en pasos, también se pueden generar isothermas de desorción. Dado que los mecanismos de adsorción y desorción difieren, rara vez se superponen. Las histéresis resultantes permiten obtener diferentes formas de isothermas que pueden relacionarse mecánicamente con formas de poros específicos [Quantachrome Instruments, 2007].

En el contexto de fisisorción, es conveniente clasificar a los poros de acuerdo a su tamaño [Sing et al, 1985]:

- Macroporos. Poros de mayores a 50 nm
- Mesoporos. Anchura de poro entre 2nm y 50 nm
- Microporos. Poros que no excedan los 2 nm.

El término nanoporo abarca las tres categorías pero con un límite de ~100 nm.

1. Partes del equipo

1.1 Partes del equipo y accesorios

El equipo Autosorb-1, de la marca Quantachrome contiene una serie de componentes con los cuales el usuario debe familiarizarse para poder utilizarlo de forma adecuada. Las principales partes del equipo pueden observarse en la figura 1.

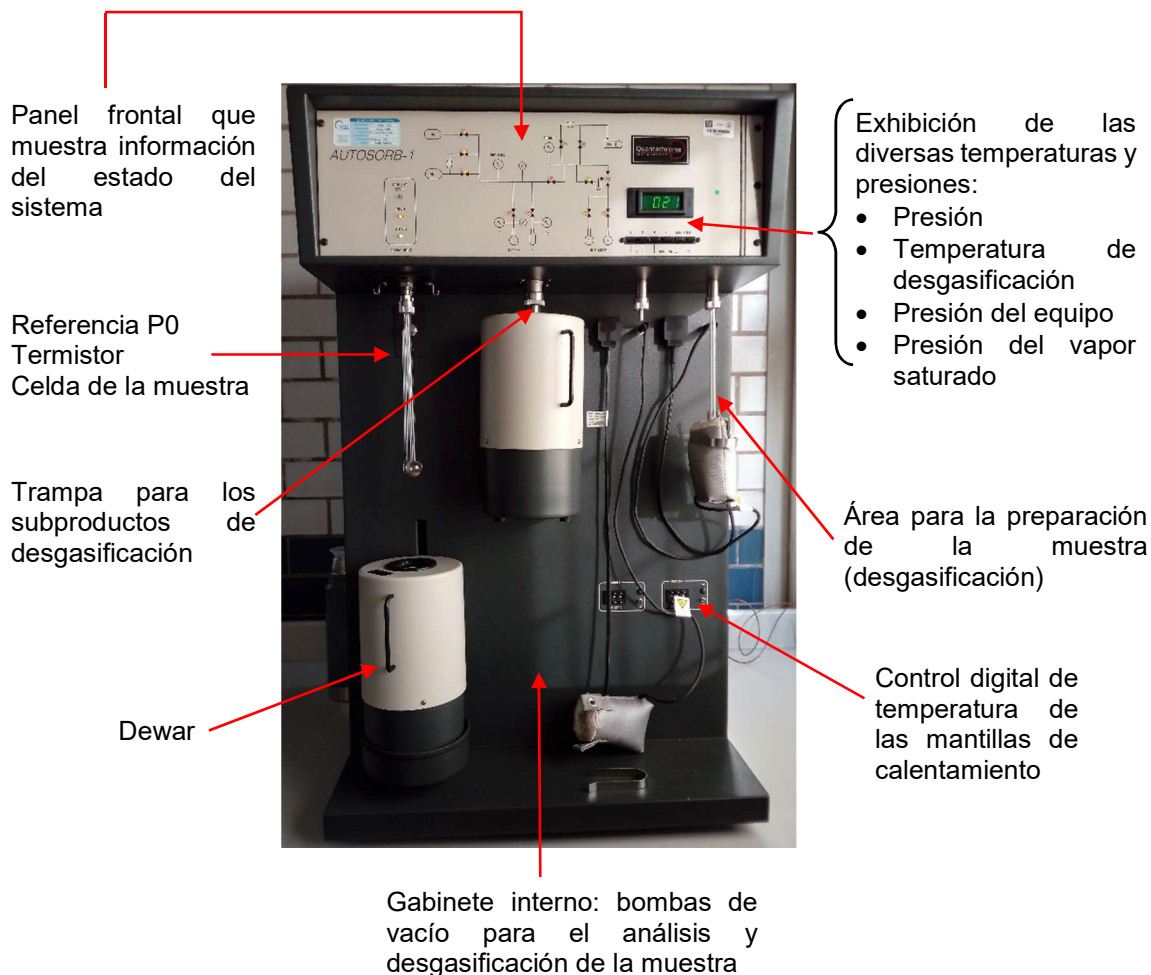


Fig. 1 Componentes principales del equipo Autosorb-1

PARTES DEL EQUIPO

- Botones de encendido y apagado. Se encuentran en la parte trasera del equipo. El equipo cuenta con un interruptor general denominado "main" y dos interruptores secundarios identificados como "main" y "electronics".
- Área de desgasificación. Consta de dos estaciones en paralelo, por lo cual pueden colocarse dos celdas que contengan muestra. En esta sección del equipo se hace vacío y se puede aplicar calentamiento para limpiar la muestra contenida en cada una de las celdas.

- Área de medición. Una vez que el proceso de desgasificación se llevó a cabo, aquí es donde se sostiene la celda que contiene a la muestra durante el análisis. En esta sección hay un termistor y una celda de referencia, los cuales están conectados inmediatamente detrás de la conexión de la celda, por lo que todos cuelgan en paralelo. Abajo del área de medición hay un elevador, en el cual es colocado un segundo dewar. Cuando una medición se va a llevar a cabo, el elevador se encarga de subir el dewar previamente llenado con nitrógeno líquido, de tal manera que la celda que contiene la muestra, la celda de referencia y el termistor quedan dentro del dewar.
- Panel frontal (muestra información del estado del sistema). Se pueden observar los siguientes parámetros:
 - Temperatura del manifold ($^{\circ}\text{C}$)
 - Presión del manifold (mm Hg)
 - Presión de la estación donde se coloca la muestra (mm Hg)
 - Presión de referencia (P_0) (mm Hg)
 - Temperatura de desgasificación ($^{\circ}\text{C}$)
 - El estatus de las válvulas dentro del equipo está indicado por LED's de dos colores. La luz verde indica que la válvula está abierta, mientras que el color ámbar señala que la válvula está cerrada.
 - Condición del dewar en el área de medición. Está indicado por 3 LED's. El LED superior indica el nivel de nitrógeno para la estación de muestreo; cuando el termistor está en contacto con el nitrógeno líquido, el LED se torna azul. El LED del centro indica la dirección del termo, cuando se ilumina amarillo indica que el dewar está abajo. Por último, el LED inferior muestra el estatus del dewar, el color verde señala que se encuentra en la posición correcta.
- Bombas de vacío internas. El equipo contiene dos bombas de vacío, una bomba de vacío mecánica (1.1×10^{-3} torr) y una bomba de ultra alto vacío (5×10^{-9} torr).
- Conexión para el gas adsorbente (nitrógeno) y una conexión de gas helio. Se recomienda que los gases tengan una pureza de 99.99% o superior. Las presiones de las líneas deben ser de ~ 10 psi.

ACCESORIOS:

- Celdas para colocar la muestra (6, 9 y 12 mm).
- Varillas para evitar la elutriación de la muestra (proceso en el cual un material granular puede separarse en diversos tamaños de partículas).
- Mantillas de calentamiento. Por debajo de cada estación de desgasificación se encuentra una mantilla de calentamiento, mismas que alcanzan una temperatura máxima de 350°C .
- Trampa fría. Es un tubo de vidrio acoplado en la parte frontal del equipo que tiene como finalidad prevenir la difusión de los productos de la desgasificación de la muestra dentro del sistema. Cuando el equipo se encuentra trabajando, la trampa es colocada dentro de un dewar previamente llenado con nitrógeno líquido.
- Dewar de la trampa y dewar del área de medición

2. Funcionamiento del equipo

Los interruptores para el encendido y el apagado del equipo autosorb-1 se encuentran en la parte trasera. Para prender el equipo, se debe presionar de manera ordenada, en primer lugar el interruptor general denominado “main” y posteriormente de forma consecutiva, los dos interruptores denominados “main” y “electronics”.

El equipo se apaga siguiendo el orden inverso, sin embargo, se recomienda mantener siempre prendido el equipo para tener un mejor vacío durante el uso del equipo.

2.1 Desgasificación de la muestra

Para eliminar sustancias adsorbidas en la muestra, se lleva a cabo un proceso de desgasificación, el cual usualmente consiste en hacer vacío en la celda que contiene a la muestra y someter ésta a condiciones de temperatura. Para que el instrumento comience a hacer vacío en la celda de la muestra, ésta debe ser cargada mediante el software (VER SECCIÓN 4.1). Una vez que la celda o ambas celdas son cargadas, la temperatura de éstas es incrementada haciendo uso de las mantillas de calentamiento.

Cuando el usuario desea saber el estatus del proceso de desgasificación y realiza un test (VER SECCIÓN 4.1), la celda es aislada y el equipo monitorea los cambios de presión debidos a la desgasificación de la muestra en el transcurso de un minuto. Usualmente el proceso de desgasificación puede durar desde 3 horas hasta tiempos muy prolongados cuando la temperatura de desgasificación es baja o por las propiedades intrínsecas de la muestra. El test se puede terminar en cualquier momento haciendo clic en el cuadro [OK] en la ventana de prueba de Outgas.

Para terminar con el proceso de desgasificación y comenzar la extracción de las celdas desgasificadas, éstas deben ser removidas (VER SECCIÓN 4.1). Al llevar a cabo este proceso, los calentadores se apagarán y las celdas se rellenarán con el gas de relleno seleccionado (helio o adsorbato). En el caso de que se use una temperatura alta para desgasificar, se recomienda apagar manualmente el calentador varios minutos antes de comenzar la secuencia de remoción para que las celdas de muestra y las mantas calefactoras se enfrien. Si no hay una estación en uso, aparecerá un mensaje de error.

Debido a que la estación de desgasificación y el sistema de análisis comparten recursos comunes, el uso frecuente de las opciones de desgasificación mientras se ejecuta un análisis aumentará el tiempo de análisis.

2.2 Medición de la muestra

El funcionamiento del autosorb-1 consiste en medir la cantidad de gas adsorbida o desorbida (N_2) de la superficie de un sólido a una determinada presión de vapor de equilibrio mediante el método volumétrico estático. Los datos son obtenidos admitiendo o removiendo una cierta cantidad del gas adsorbente dentro de una celda, en la cual está contenido el sólido a analizar; ésta celda debe encontrarse a una temperatura constante por debajo de la temperatura crítica del adsorbato. Al llevarse a cabo la adsorción o desorción, la presión en la celda cambia hasta establecerse un equilibrio. La cantidad de gas adsorbido o desorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre la cantidad de gas admitida o removida y la cantidad que se requiere para llenar el espacio alrededor del adsorbente. Una dosificación en la muestra sigue los siguientes pasos:

1. Se mide la presión en la celda.

2. La presión del manifold se incrementa a una cantidad tal que cuando la válvula de la celda se abre al manifold, la presión resultante en la celda será igual a la presión relativa deseada más una tolerancia P/P_0 , asumiendo que no se lleva a cabo ninguna adsorción.
3. Cuando el manifold ha alcanzado la presión necesaria, la válvula de la celda se abrirá por 8 segundos para permitir la adsorción de los volúmenes combinados (manifold y celda).
4. La celda vuelve a ser aislada por 15 segundos, después de los cuales la presión en la celda se mide nuevamente obteniéndose un dato.
5. Si la presión de la celda ha caído por debajo de la presión relativa deseada, se lleva a cabo una nueva dosificación del gas adsorbente, de otra manera, se realiza una verificación de equilibrio por un minuto.
6. Durante el equilibrio, la presión en la estación de muestreo es medida por seis segundos. La presión medida es almacenada en la memoria y comparada otra vez con el límite inferior de tolerancia P/P_0 . Si la presión se encuentra por debajo, se realiza otra dosificación. De lo contrario, se verifica la presión para una condición de equilibrio válida. Se considera que una muestra ha alcanzado el equilibrio cuando los cambios de presión son más pequeños que 0.0008 atm en un rango que va entre 1 y 99 minutos (tiempo de equilibrio seleccionado por el operador). Por ejemplo, si se especificó un tiempo de equilibrio de 2, cada vez que se verifica la presión durante el equilibrio, la lectura de presión se compara con la tomada 2 minutos antes. Esto continuará hasta que la presión en la celda este por debajo del límite de tolerancia o la diferencia entre las dos lecturas sea menor a 0.0008 atm.
7. Una vez que lo anterior se cumple, el dato se almacena y se inicia la dosificación para un siguiente punto.

Si la celda no cumple con los requerimientos descritos, la presión seleccionada de la celda para las dosis posteriores aumenta para que la celda alcance el equilibrio más rápido. Sin embargo, el tiempo que se tardó en caer por debajo del límite de tolerancia es considerado con la finalidad de evitar una sobredosis y que la celda no se equilibre tomando en cuenta el límite superior.

3. Manipulación de la muestra

3.1 Preparación de la celda

La manipulación de la muestra para su análisis conlleva una serie de pasos y consideraciones importantes que determinarán la calidad de la medición.

1. Selección de la celda

La celda puede ser de diferentes tamaños: 6, 9 o 12 mm (Fig. 2) según el diámetro del vástago. La elección de la celda dependerá de la cantidad y características de la muestra. Por ejemplo, para un polvo fino es recomendable utilizar una celda de 6mm, siempre y cuando se tengan cantidades pequeñas y polvos que no se adhieran al vástago de la celda. Para partículas más grandes como gránulos se puede utilizar una celda de 9 mm, mientras que las celdas de 12 mm por lo regular serán utilizadas cuando se tengan pedazos grandes que no puedan ser reducidos de tamaño y de esta manera facilitar la adicción, el retiro y la limpieza.

Otro factor importante que debe considerarse al seleccionar la celda es la pérdida de muestra causada por el vacío durante la desgasificación o la rápida velocidad con que sale el gas de la celda durante el análisis de la muestra; esto por lo regular es un problema para muestras de baja densidad. La solución es usar vástagos más anchos y bulbos más grandes, ya que los vástagos más anchos reducen la velocidad del gas que sale de la celda, de tal forma que es menos probable el arrastre de la muestra. La presencia de una varilla aumenta la velocidad del gas al reducir las dimensiones internas, sin embargo con muestras que no ocasionen este problema es recomendable su uso ya que proporciona una mayor resolución y sensibilidad durante el análisis.

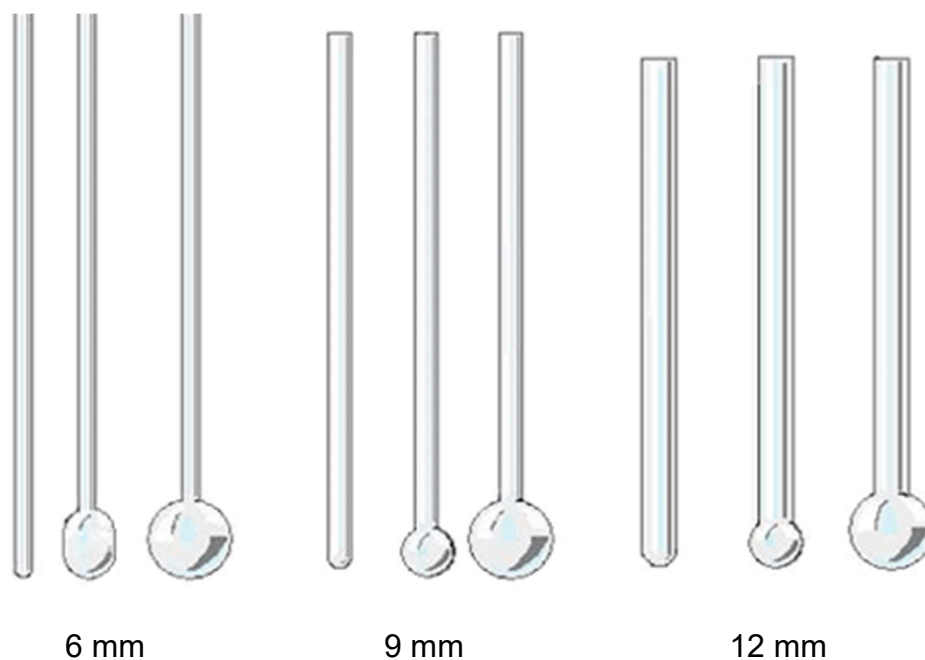


Fig. 2. Tipos de celdas y varillas

2. Pesar la celda vacía y registrar el valor.

3. Pesar la cantidad de muestra que se desea analizar

Para un análisis completo de adsorción – desorción, se recomienda pesar la cantidad necesaria para tener en la celda un valor de área entre 10 – 40 m². Por ejemplo, si se espera que la muestra tenga un área superficial de aproximadamente 45 m²/g, deberían colocarse en la celda aproximadamente 0.44 g de muestra.

$$20m^2 \left(\frac{1 \text{ celda}}{\frac{45m^2}{g}} \right) = 0.44 \text{ g de muestra}$$

4. Colocar en la celda la muestra haciendo uso de un embudo.

Esta consideración ayuda a evitar que la muestra se pegue en el vástago de la celda y haya un margen de error mayor en el peso real de la muestra.

5. Pesar nuevamente la celda + la muestra y registrar el valor obtenido como se observa en la figura 3.



Fig. 3 Visualización de la forma en que la celda es pesada

3.2 Montaje de la celda de la muestra en el equipo para su desgasificación

1. Selección de la estación de desgasificación

Una vez que la muestra fue colocada en la celda, debe seleccionarse en el equipo la estación en la que se llevara a cabo la desgasificación (estación 1, estación 2 o ambas si se desea desgasificar dos muestras simultáneamente).

2. Montaje de la celda en el equipo.

Como se muestra en la figura 4, la celda es montada en el equipo mediante una tuerca, un adaptador que varía de acuerdo a la celda seleccionada y un empaque que permite sellar de manera adecuada el sistema y garantizar el vacío. La tuerca debe ser girada en el sentido de las manecillas del reloj para asegurar la celda de la muestra en el equipo.

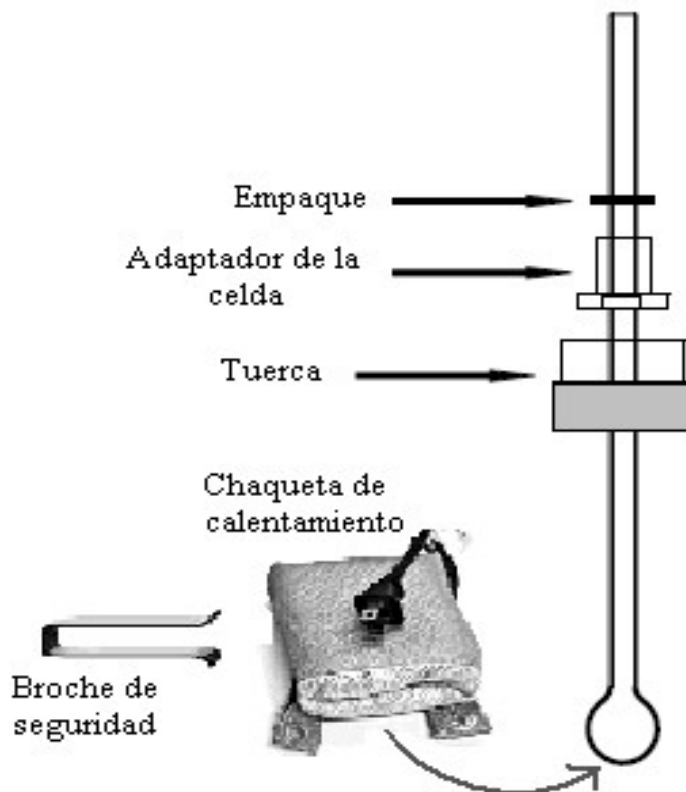


Fig. 4. Visualización de la forma en que deben ser colocados los adaptadores para poder montar la celda en el equipo

3. Llenar con nitrógeno líquido el “dewar” ubicado en el área de desgasificación y colocar dentro la trampa fría.

El tiempo aproximado de duración del nitrógeno líquido es de 48 h. Resulta muy importante que el dewar de la trampa fría nunca se quede sin nitrógeno mientras se lleva a cabo la desgasificación para evitar contaminación en el equipo.

4. Colocar la mantilla de calentamiento.

En la práctica, se recomienda colocar la celda dentro de la mantilla de calentamiento y fijarla con el broche de seguridad antes de montar la celda en el equipo (Fig. 4), ya que de lo contrario se corre el riesgo de romper la celda debido a lo rígido del sistema, además es necesario tener presente que el proceso de calentamiento iniciará únicamente cuando, mediante el software, se indique al equipo que se desea llevar a cabo la desgasificación.

5. Selección de la temperatura de desgasificación.

Dado el diseño de las mantillas, las muestras solo pueden ser calentadas hasta 350°C siempre y cuando no se vea afectada su estructura. Entre más alta sea la temperatura, más rápido se llevará a cabo el proceso de desgasificación. Otra manera de ahorrar tiempo es colocar la muestra en una estufa previamente. En el Autosorb-1, la temperatura se establece en el tablero digital que se encuentra debajo de las estaciones 1 y 2 (Fig. 5). En primer lugar, se debe encender y establecer 50°C para evitar la proyección de agua en la celda y posteriormente realizar incrementos de forma gradual. Se debe conocer la estabilidad y componentes del tipo muestras que serán analizadas.

6. Iniciar la desgasificación.

Después de que la celda se encuentra asegurada en la estación seleccionada, se inicia el proceso de desgasificación mediante el software que permite la manipulación del instrumento (VER sección 4.1 de este manual).



Fig. 5. Controladores de temperatura de las estaciones 1 y 2.

3.3 Montaje de la celda de la muestra en la estación de análisis

1. Una vez que la muestra ha sido desgasificada, las mantillas de calentamiento son apagadas y se dejan enfriar.
2. Se hace uso del software para liberar la celda (VER sección 4.1 de este manual). Antes de realizar cualquier otra acción, esperar a que las entradas y salidas del flujo de proceso estén cerradas, es decir hasta que los leds del diagrama de flujo de proceso estén en color naranja y la temperatura haya disminuido como se muestra en la figura 6.

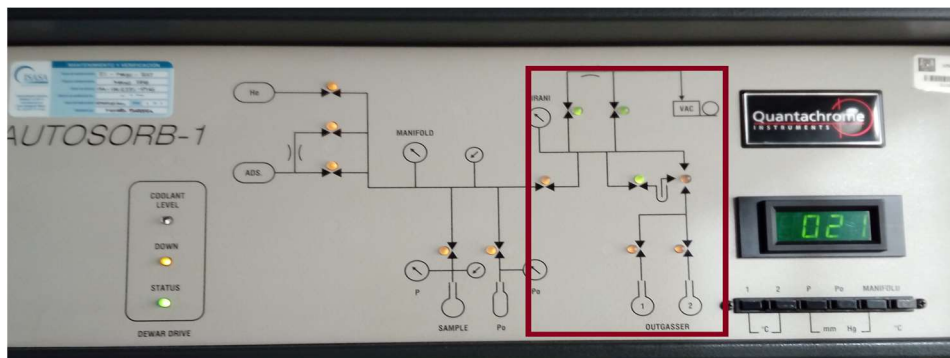


Fig. 6. Esquema que muestra el color de los leds cuando ningún proceso se está llevando a cabo

3. Retirar la celda del equipo y pesarla nuevamente para poder determinar el peso exacto de la muestra. Durante este proceso, es importante evitar exponer demasiado tiempo la muestra al medio ambiente.

$$\text{Peso de la muestra} = \text{Peso de la celda con la muestra desgasificada} - \text{Peso de la celda}$$

4. Después de registrar el peso de la celda, ésta debe colocarse en el área de medición haciendo uso de los accesorios (tuerca, adaptador y empaque) utilizados durante la desgasificación para sujetar correctamente la celda y evitar fugas. El usuario deberá sellar el resto de las entradas del equipo.
5. Llenar el dewar usado en ésta área con nitrógeno líquido (ligeramente por debajo del cuello del recipiente) y colocarlo sobre el elevador como se observa en la figura 7. Se recomienda tener cuidado y colocar el dewar de tal manera que el asa del recipiente quede hacia el frente, de lo contrario se corre el riesgo de causar un accidente debido al espacio restringido en esa área.



Fig. 7. Dewar utilizado en el área de medición

3.4 Manipulación de la celda de la muestra y limpieza del equipo post análisis

1. Una vez terminada la medición se retira la celda del equipo y se recupera la muestra; la celda vacía se lava con abundante agua destilada y pone a secar en una estufa a aproximadamente 80°C para su posterior uso.
2. Se retira el N₂ líquido del equipo y se seca perfectamente el contenedor. El nitrógeno recuperado es colocado en el recipiente de contención para posteriormente ser reutilizado.
3. Se verifica que todos los empaques y tapones tanto de la parte de desgasificación como del área de análisis de la muestra se encuentren perfectamente bien sellados.

4. Manejo del software

El Autosorb-1 está acoplado a una computadora con los requerimientos necesarios para operar el equipo mediante el uso del software AS1 Win Versión 1.55.

Para ingresar al software es necesario dar doble clic en el ícono Autosorb 1 que se encuentra en el escritorio de la computadora. Una vez que el software ha sido abierto, lo primero que debe hacer el usuario es familiarizarse con el menú principal (Fig. 8), ya que a partir de éste, se establecerá la comunicación con el equipo para que se lleven a cabo los procesos de desgasificación y medición de la muestra, además permitirá el procesamiento de los datos y la generación de reportes.

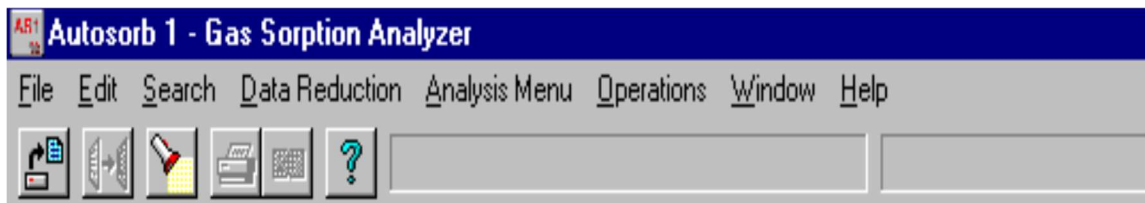


Fig. 8. Menú principal del software

Es importante que el usuario esté consciente de que el software cuenta con muchas otras herramientas que en medida de lo posible deberá evitar manipular, ya que son parámetros que sólo un técnico especializado utiliza para la programación y mantenimiento del equipo.

En el presente manual, se establecen las indicaciones necesarias para que el usuario pueda manipular las funciones básicas del software y llevar a cabo la medición de muestras sólidas y determinar propiedades como el área específica, volumen total de poro, tamaño promedio de poro y distribución de tamaño de poro.

4.1 Manipulación del software para el proceso de desgasificación

Para llevar a cabo la desgasificación de una o dos muestras de forma simultánea, se debe dar clic en el comando "Operations" y seleccionar la opción "Outgasser". Automáticamente aparecerá un cuadro de diálogo en el que se muestran tres comandos básicos (Load, test, y remove), 2 casillas que pueden ser marcadas y que corresponden a las estaciones 1 y 2, así como una casilla en la cual se puede introducir un valor de presión de desgasificación límite, la cual está dada en micrón/minuto, como se observa en la figura 9.

- Load. Al seleccionar las casillas 1, 2 ó ambas y dar clic en load, el equipo comenzará a hacer vacío en las celdas seleccionadas.

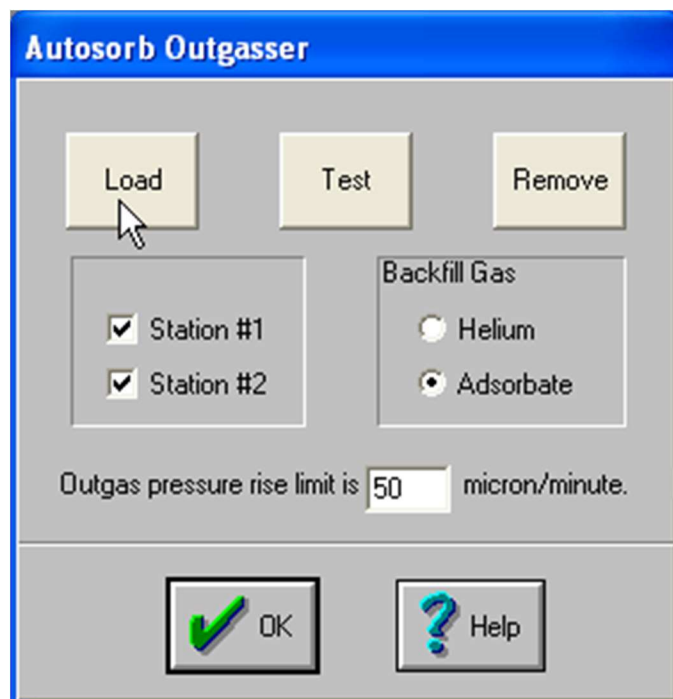


Figura 9. Ventana que permite cargar, monitorear y remover una o ambas celdas en el área de desgasificación

- Test. Permite al usuario monitorear el proceso de desgasificación. Al realizar esta acción, se despliega una ventana donde se observa una serie de datos (tiempo transcurrido y presión). Las muestras que superen el valor de la presión requerida (se recomienda 50 micras/minuto cuando la muestra se calienta y/o 20 micras/minuto cuando está a temperatura ambiente) no pasarán la prueba y entonces aparecerá en el cuadro de diálogo el mensaje Failing (Falla). Es recomendable probar solo una estación a la vez. Una muestra puede considerarse lista para el análisis cuando alcance la presión requerida y por lo tanto aparezca el mensaje "passing". Seleccionar OK para cerrar el cuadro que se despliega (Fig. 10).

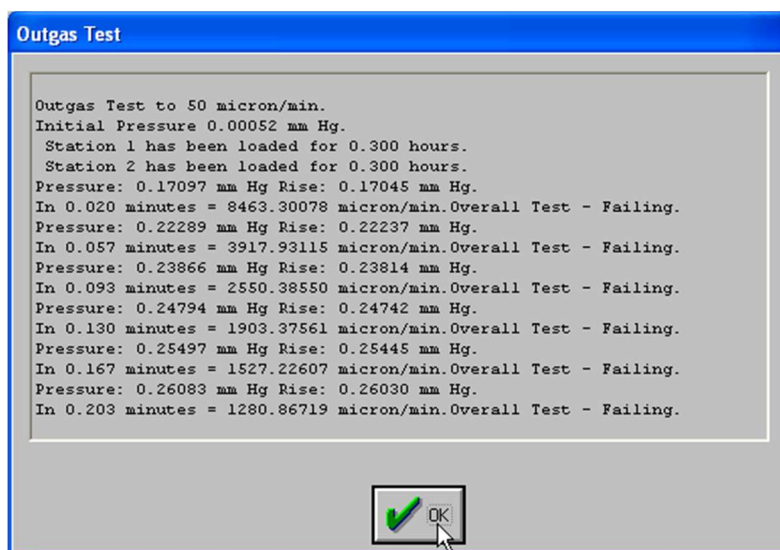


Fig. 10. Ventana que se despliega al seleccionar la opción "Test"

- Remove. Una vez que la muestra cumple con la presión requerida, la celda puede ser removida del sistema seleccionando del cuadro de diálogo la pestaña “Remove” y dar clic en OK. En este momento el equipo dejará de hacer vacío en las celdas y las mantillas dejarán de calentar. La celda no debe quitarse hasta que las entradas y salidas del flujo de proceso estén cerradas, es decir hasta que los leds del diagrama de flujo de proceso estén en color naranja y la temperatura haya disminuido como se muestra en la figura 11.

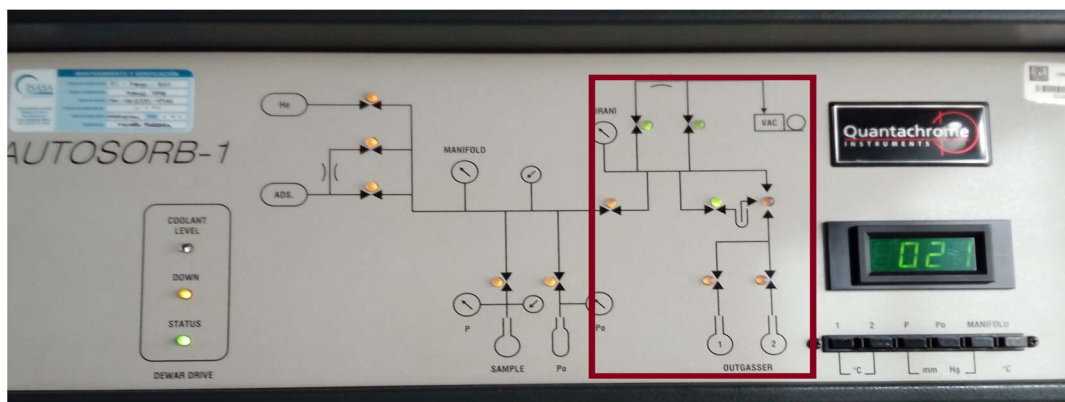


Fig. 11. Esquema que muestra el color de los Leds cuando ningún proceso se está llevando a cabo

4.2 Manipulación del software para la medición de la muestra

En el software, dar clic en “Analysis Menu” y seleccionar “Physisorption Analysis Parameter”. Al seleccionar esta opción, enseguida aparecerá una ventana (Fig. 12), en la cual se deberán establecer los siguientes datos correspondientes a la muestra:

1. Sample ID: Se debe especificar el nombre del archivo que se generará al empezar el análisis.
2. Sample Description: Se refiere a una descripción no mayor a 50 caracteres de la muestra (usualmente se ingresa el nombre de la muestra).
3. Field Id: Se coloca el nombre del archivo generado (simple ID).
4. Weight: Se ingresa el peso real de la muestra obtenido después de la desgasificación.
5. Cell Type: Se selecciona el tamaño de la celda utilizada y si se utilizó varilla o no.
6. Outgas time: Tiempo de desgasificación de la muestra registrado.
7. Outgas Temp.: Temperatura a la que se llevó a cabo la desgasificación.

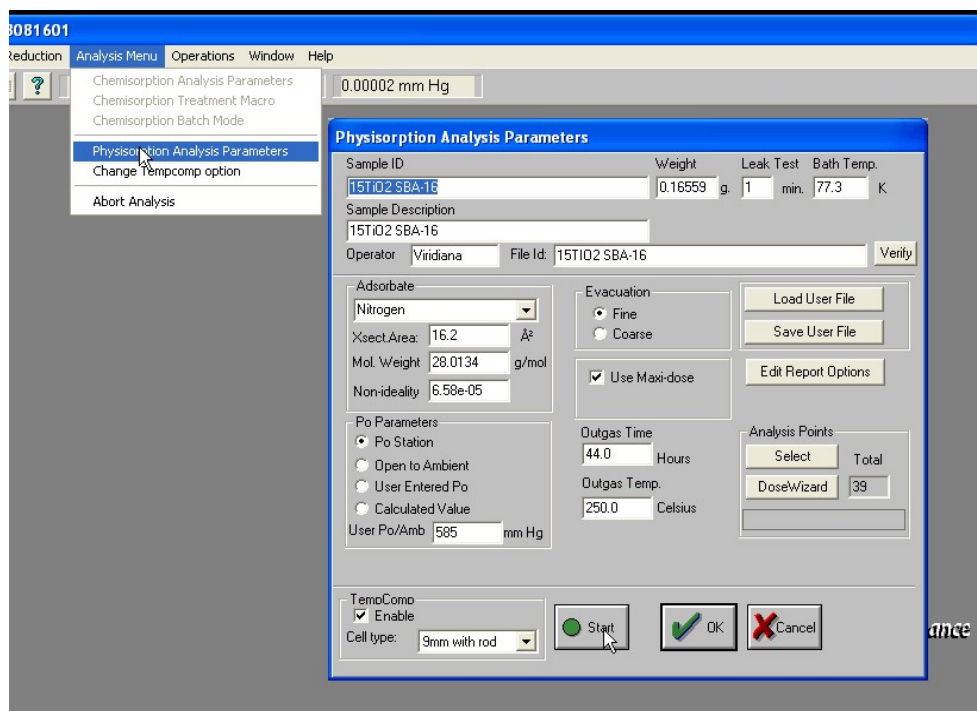


Fig. 12. Ventana para especificar y determinar las condiciones de medición de la muestra

8. Analysis Points: Al dar clic en la opción "Select", se despliega una nueva ventana en la cual el usuario puede establecer los puntos de presión relativa a los cuales se desea llevar a cabo la medición del volumen adsorbido por la muestra (Fig. 13).

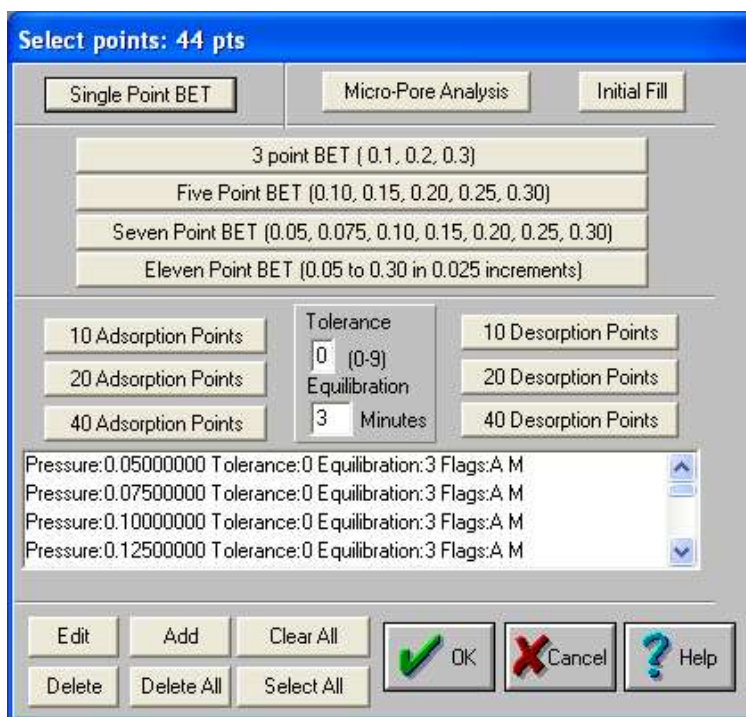


Fig. 13. Ventana para especificar y determinar las condiciones de medición de la muestra

De manera predeterminada, en este apartado aparecen cuatro opciones referentes al número de puntos que pueden utilizarse para calcular el área específica mediante el método BET (3, 5, 7 o 11 puntos) y el número total de puntos de adsorción y desorción con los que va a construirse la isoterma característica de la muestra, por ejemplo, un total de 20 puntos (10 de adsorción y 10 de desorción). Es importante que antes de seleccionar los puntos se establezcan los datos de tolerancia y equilibrio.

- Tolerancia. Se selecciona a presión relativa P/P_0 una tolerancia entre 0 y 9. Un valor de tolerancia de 0 busca la coincidencia más ajustada entre las presiones relativas seleccionadas y las presiones relativas alcanzadas (típicamente 0.001 atm.), mientras que una tolerancia de 9 da lugar a un análisis más rápido con una tolerancia de presión más flexible (por lo regular 0.01 atm.) Una tolerancia de 3 es un buen parámetro en general.
- Equilibrio. Se selecciona un tiempo entre 1 y 99 minutos. Un tiempo de 2 minutos suele ser una buena opción.

De acuerdo a la programación inicial, el equipo define los valores de los puntos de presión relativa a los que se llevará a cabo la adsorción y con los cuales la isoterma será construida, sin embargo, el operador puede agregar, eliminar y editar individualmente o en conjunto estos valores.

Al seleccionar un punto y dar clic en "edit" (Fig. 13), aparecerá una ventana diferente en la cual es posible modificar todos los parámetros de dicho punto (valor de P/P_0 , tolerancia y equilibrio), además se muestran una serie de banderas (adsorption, desorption, multipoint BET, singlepoint BET, statistical thickness, pore volumen, Langmuir, pore size distribution, DR y Fractal), las cuales pueden ser seleccionadas para indicar que tal punto será usado en un cálculo específico (Fig. 14).

Requested Point Editor

P/P₀
0.00005000

Tolerance (0-9)
0

Equilibration
6 Minutes

Flag

- ☒ Adsorption
- ☐ Desorption
- ☒ Multipoint BET
- ☐ Singlepoint BET
- ☐ Statistical Thickness
- ☐ Pore Volume
- ☒ Langmuir
- ☐ Pore Size Distribution
- ☐ DR and Fractal

OK Cancel Help

Fig. 14. Ventana para editar uno o varios puntos

Selección de puntos para el análisis de una muestra con microporos

Cuando se tienen muestras cuya estructura contiene microporos, el análisis debe realizarse a presiones relativas P/P_0 más bajas, por lo cual, una opción sencilla de agregar puntos con valores de hasta 1×10^{-7} es seleccionando la opción "Micro-Pore analysis" en el cuadro mostrado en la figura 13. En este caso, aparecerá una ventana diferente (Fig. 14), en la que será necesario marcar la casilla $10e-7$ o $10e-6$ dependiendo de qué tan bajos son los valores de interés, además es recomendable señalar también la casilla "Use incremental dosing", ya que esta opción reduce significativamente el tiempo de análisis para una muestra microporosa. Una vez que se han modificado los parámetros, seleccionar "OK" para que los cambios sean guardados y regresar al menú inicial.

Fig. 14 Selección de las condiciones para medir una muestra con microporos

9. Después de establecer todos los parámetros en la ventana "physisorption analysis parameters", el usuario deberá guardar estos datos, por lo cual será necesario dar clic en la casilla "Save User File" y seleccionar el directorio deseado. El archivo debe ser guardado con el nombre ID (Fig. 15).
10. Seleccionar "Load User File", permite buscar el nombre del archivo guardado previamente.
11. La medición inicia al presionar la opción "Start".
12. En caso de ser necesario, el usuario puede detener la medición seleccionando del menú principal la opción "Analysis menú" y dando clic en la opción "abort analysis".

13. Al seleccionar en la PC, "F8", aparece una ventana en la cual se muestra el estatus del sistema. Se recomienda utilizar esta opción antes de retirar una celda del equipo para corroborar que todas las válvulas están cerradas.

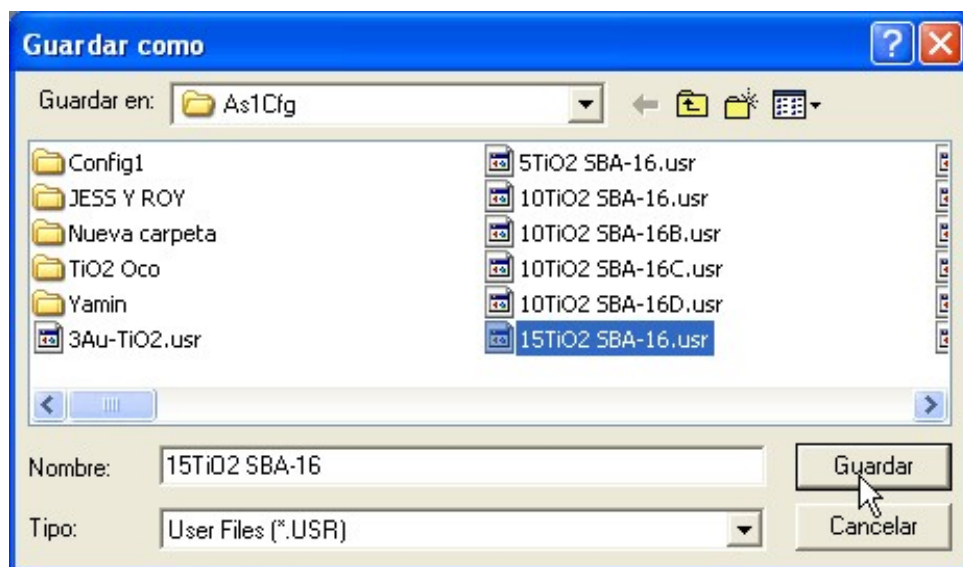


Fig. 15. Archivo creado y guardado para la medición de una muestra

5. Presentación y procesamiento de datos

Durante la medición se obtienen valores de presión relativa P/P_0 vs volumen adsorbido (usualmente la cantidad adsorbida se exprese en moles por gramo de adsorbente desgasificado), de tal manera que al finalizar la medición se obtiene una isoterma, cuya forma dependerá de las características de la muestra. En general, la mayoría de las isotermas pueden ser agrupadas dentro de 6 tipos, sin embargo, en los últimos 30 años se han encontrado isotermas nuevas, cuya forma se encuentra estrechamente relacionada con estructuras de poros particulares. La clasificación actualizada propuesta se muestra en la figura 16 [Thommes et al, 2015].

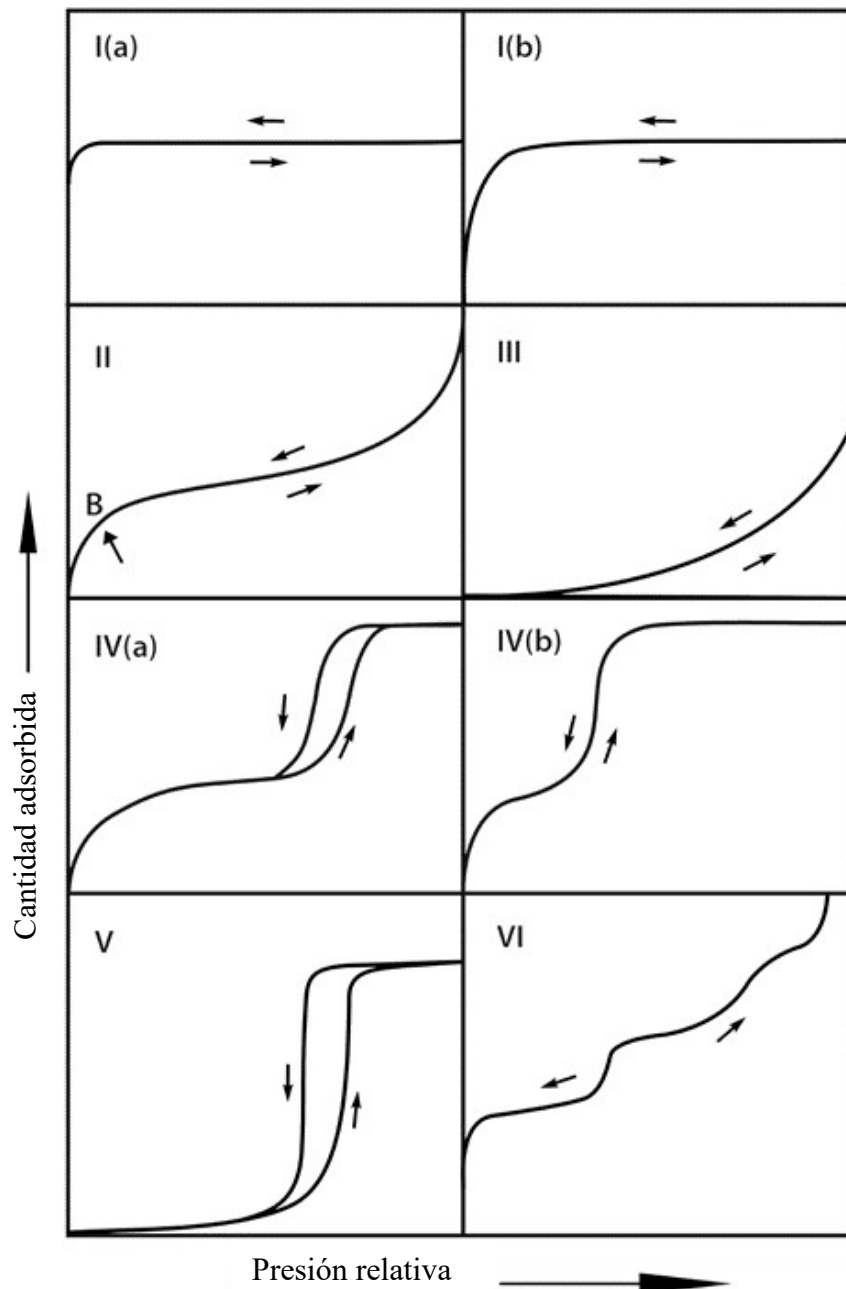


Fig. 16. Clasificación de los tipos de isotermas

- **Isoterma reversible tipo I.** Es cóncava al eje P/P_0 y se caracteriza porque la adsorción se lleva a cabo a presiones bajas, siendo limitada por el volumen de poro accesible en lugar de por el área de superficie interna. Este tipo de isoterma la presentan los sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas, por ejemplo, los carbones activados, las zeolitas y algunos óxidos porosos.
 - **Isoterma tipo Ia.** Para la adsorción de nitrógeno y argón a 77 K y 87 K respectivamente, este tipo de isoterma se observan en materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (de ancho $< \sim 1$ nm).
 - **Isoterma tipo Ib.** Este tipo de isoterma se encuentran en materiales que tienen distribuciones de tamaño en un rango más amplio que incluyen microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2.5$ nm).
- **Isoterma reversible tipo II.** Es característica de sólidos no porosos o macroporosos, por ejemplo, los negros de carbono. Su forma es resultado de una adsorción monocapa-multicapa sin restricciones hasta valores altos de presión relativa P/P_0 . En este tipo de isoterma se observa una curvatura definida al inicio de la sección media casi lineal (Punto B indicado para la isoterma tipo II, en la figura 16), la cual corresponde a la finalización de la monocapa. Una curvatura menos definida es indicación de una cantidad significativa de solapamiento de la cobertura de la monocapa y el inicio de la adsorción de multicapas. El grosor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando la presión relativa $P/P_0 = 1$.
- **Isoterma tipo III.** Este tipo de isoterma es convexa al eje P/P_0 y no es muy común. No se nota una curvatura a diferencia de la isoterma tipo II y por lo tanto no se identifica la formación de la monocapa; las interacciones adsorbato – adsorbente son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso.
- **Isoterma tipo IV.** Es característica de los sólidos mesoporosos. En este caso, la adsorción inicial monocapa – multicapa ocurre en las paredes de los mesoporos y es seguida de una condensación capilar. Una característica importante de este tipo de isoterma es una meseta de saturación final, cuya longitud es variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión).
 - **Isoterma tipo IVa.** La condensación va acompañada de una histéresis bien marcada y esto ocurre cuando el ancho del poro excede un tamaño crítico, por ejemplo para la adsorción de N_2 a 77 K, la histéresis empieza a ocurrir en poros más anchos que ~ 4 nm.
 - **Isoterma tipo IVb.** En principio, este tipo de isoterma es completamente reversible y se presenta en mesoporos cónicos y cilíndricos que se cierran en el extremo cónico.
- **Isoterma tipo V.** A presiones relativa P/P_0 , su forma es muy similar a la isoterma tipo III y esto puede ser atribuido a interacciones adsorbente – adsorbato débiles, sin embargo a diferencia de la isoterma tipo III, en la tipo V el tramo final es asintótico. La adsorción de agua sobre adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos es un ejemplo de este tipo de isoterma.
- **Isoterma tipo VI.** No es común y se caracteriza por presentar escalones (adsorción capa por capa). Ocurre solo en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Entre los mejores ejemplos de isoterma tipo VI se encuentran los obtenidos con la adsorción de argón o criptón a baja temperatura en negros de carbón grafitado.

La adsorción de un gas también permite relacionar los ciclos de histéresis de una isoterma con estructuras específicas de poros, los cuales como se ha mencionado previamente se clasifican como microporosos (poros menores a 20 Å), mesoporosos (20 Å - 500 Å) y macroporosos (poros mayores a 500 Å). Aunque son varios los factores que podrían afectar, los ciclos de histéresis se asocian al mecanismo de llenado de los poros y se atribuye a la metaestabilidad de adsorción y/o efectos de red. De acuerdo a la clasificación dada por la IUPAC en el 2015, los ciclos de histéresis pueden clasificarse como se muestra en la figura 17.

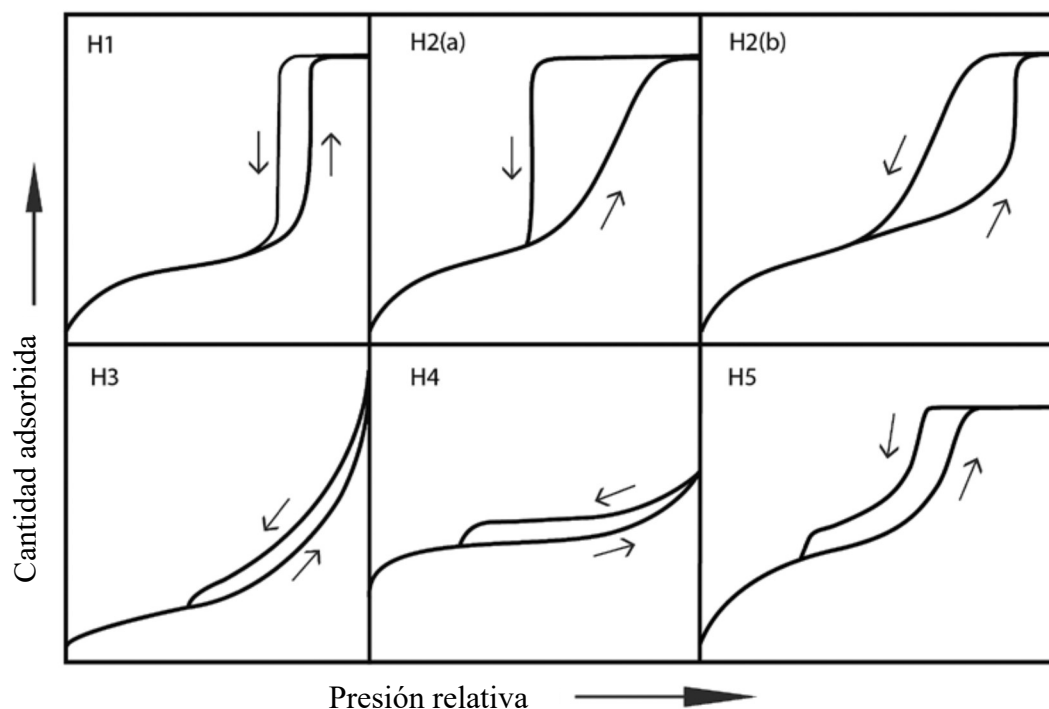


Fig. 17. Clasificación de los ciclos de histéresis

- H1. Este tipo de histéresis se presenta en materiales que tiene un rango estrecho de mesoporos uniformes, por ejemplo, sílices templadas, carbonos mesoporosos y algunos vidrios porosos ordenados (poros cilíndricos abiertos y cerrados). Por lo general los efectos de red son mínimos y el ciclo estrecho y empinado es señal de condensación retardada en la isoterma de adsorción.
- H2. Una rama de desorción muy empinada es característica del ciclo H2(a) y suele atribuirse ya sea a la obstrucción / percolación en una estrecha gama de cuellos de poro o a la evaporación inducida por cavitación (se observa en geles de sílice, algunos vidrios porosos y materiales mesoporosos ordenados como el SBA-16), mientras que una histéresis H2(b) se asocia con el bloqueo de los poros, pero la distribución del ancho del cuello de poros es más grande.
- H3. Este tipo de histéresis se asocia a poros en forma de hendidura. Se caracteriza porque no presenta ninguna adsorción limitante a altas presiones relativas P/P_0 . Se da en agregados no rígidos de partículas similares a placas (por ejemplo, ciertas arcillas).
- H4. El ciclo de histéresis es muy similar al tipo H3, también se asocia a poros en forma de hendidura. Se presenta en cristales agregados de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbonos micro – mesoporosos. En este caso, el carácter de isoterma tipo I es indicativo de microporosidad.
- H5. Es inusual, su forma distintiva es asociada con ciertas estructuras de poro que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

Es importante tener presente la clasificación e identificar el tipo de isoterma obtenido después de la medición, ya que el usuario deberá especificar qué puntos de la isoterma (valores de P/P_0 vs volumen adsorbido) serán utilizados para llevar a cabo el análisis, ya que de éstos dependerá el valor calculado por el software a través de aproximaciones y modelos ya estudiados.

5.1 Evaluación del área específica y porosidad

Dentro de los métodos y aproximaciones que utiliza el software AS1 Win, se encuentra el método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller. Este método, a pesar de sus deficiencias conocidas, continúa siendo el procedimiento más empleado para la determinación del área específica de materiales porosos y finamente divididos (isotermas tipo II o tipo IV correspondientes a sólidos no porosos, mesoporosos o macroporosos) mediante la adsorción de un gas [Thommes y Cychosz, 2014]. La ecuación de BET usualmente se aplica en forma lineal:

$$\frac{P}{n^a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{n_m^a \cdot C(P_0)} \quad (1)$$

Donde n^a es la cantidad adsorbida a la presión relativa P/P_0 y n_m^a es la capacidad de la monocapa. El término C está relacionado exponencialmente a la entalpía (calor) de adsorción en la primera capa adsorbida y aunque no proporciona una medida cuantitativa de esta propiedad, si es usado para caracterizar la forma de la isoterma y da una indicación de la magnitud de las energías de interacción adsorbente – adsorbato. Un valor alto de C (~ 100) se asocia a una inflexión bien definida en la isoterma (punto B), que usualmente concuerda con la derivada de n^a en la ecuación de BET. Por otro lado, si el valor de C es bajo (< 20), el punto B no se observa claramente. La linealidad en la ecuación de BET está limitada a un rango de presión relativa P/P_0 de 0.05 – 0.3.

La aplicación del método BET en materiales que únicamente contienen microporos no es sencilla porque es imposible separar los procesos de adsorción monocapa – multicapa y el llenado de los microporos. Con los adsorbentes microporosos, el rango lineal de la gráfica BET, es decir, el rango de presiones relativas donde se debe aplicar la ecuación BET, es a menudo estrecho y puede ser difícil de localizar. Dentro del modelo, si el valor de la constante “ C ” dado en el cálculo es negativo, esto será un indicio que los puntos no se ajustan de manera adecuada y por lo tanto se deberá considerar el uso de otros métodos para el análisis de resultados. Una muestra que contiene microporos usualmente es tratada usando el modelo de Langmuir (ahora denominado “adsorción de monocapa localizada ideal”), en el que se considera que la adsorción en la meseta de una isoterma tipo I corresponde a la cobertura completa de monocapas [Sing, 2001].

Los datos de una muestra que contenga en su estructura tanto mesoporos como microporos pueden ser analizados utilizando aproximaciones diferentes a las ya mencionadas, por ejemplo, el método T de Halsey. Esta técnica implica la medida de nitrógeno adsorbido por la muestra a diversos valores bajos de presión. Es el mismo procedimiento que el empleado para BET pero se extiende a un rango de presiones mayores para permitir el cálculo del área superficial externa, es decir, lo que no es microporoso. Una gráfica “ t ” es una gráfica de volumen de gas adsorbido vs “ t ”, el espesor estático de una película adsorbida. Los valores de “ t ” son calculados como una función de la presión relativa. El rango lineal de la gráfica “ t ” se encuentra a presiones relativas más altas y es dependiente de la distribución de tamaño de los microporos. El área superficial de los microporos, entonces es la diferencia entre el área superficial BET y el área externa de la gráfica “ t ”.

$$S_{MP} = S_{BET} - S_t \quad (2)$$

Donde, S_{MP} es el área dada por los microporos y S_t el área superficial externa.

El análisis de tamaño de poro depende explícitamente de la elección del modelo de poro. El uso de la adsorción de nitrógeno para el análisis de tamaño de poro data de finales de la década de 1940 y se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin, con una corrección para el espesor de multicapas en las paredes de los poros. La distribución del volumen de poro con respecto al tamaño de poro es llamado distribución de poro y generalmente se acepta que la isoterma de desorción es más

apropiada que la isoterma de adsorción para evaluar la distribución de tamaño de poro de un adsorbente.

El software AS1 WIN ofrece un amplio rango de opciones para determinar dicha distribución, entre ellos, los métodos BJH y DFT son de los más usados, sin embargo el ideado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) en 1951 sigue siendo la forma más popular de derivar la distribución del tamaño de poro de una isoterma de nitrógeno adecuada. No obstante, actualmente los métodos de análisis basados en DFT también son ampliamente utilizados. Éstos se basan en la mecánica estadística de las nanofases y describen la configuración del líquido adsorbido (adsorbato) a nivel molecular [Thommes y Cychosz, 2014].

Cuando un material ha sido medido con el equipo Autosorb-1 y se ha obtenido una isoterma característica, el procedimiento para procesar los datos haciendo uso del software AS1 WIN es el siguiente:

1. Posicionarse sobre la isoterma obtenida, dar clic derecho con el mouse y seleccionar la opción "Edit Raw Data and Tags". En automático aparecerá una ventana en la que se muestran del lado izquierdo los datos con los que fue construida la isoterma y del lado derecho una serie de parámetros que pueden ser activados o desactivados (switch: on y off).

Los parámetros son:

- | | |
|---|---|
| A | Aparece para especificar que el punto se usa en los cálculos de la isoterma de adsorción. |
| D | Aparece para especificar que el punto se usa en los cálculos de la isoterma de desorción. |
| M | Aparece para especificar que el punto se usa para calcular el área específica por el método BET. |
| S | Aparece para especificar un solo punto con el cual se calcula el área por el método BET. |
| T | Aparece para especificar que el punto se usa en el cálculo del espesor estadístico para microporosidad. |
| V | Aparece para especificar que el punto se usa para calcular el volumen total de poro. |
| L | Aparece para especificar que el punto se usa para calcular el área por Langmuir. |
| P | Aparece para especificar que el punto se usa para los cálculos de distribución de tamaño de poro. |
| R | Aparece para especificar que el punto se usa para el análisis Dubinin–Radushkevich y análisis Fractal. |
2. Seleccionar uno o varios puntos de la gráfica a los cuales se les desea atribuir un determinado parámetro.
 3. Indicar la propiedad que se desea adjudicar a los puntos seleccionados, marcando la casilla correspondiente (switch On) y presionar "set selected", de esta manera, inmediatamente aparecerá una letra enfrente de los datos de presión relativa P/P_0 y volumen, indicando que el punto será utilizado para un cálculo específico (Fig.18).
 4. Para dejar de utilizar uno o varios puntos para el cálculo de alguna propiedad, seleccionar dichos puntos, marcar la casilla correspondiente (switch Off) y preseionar "set selected".

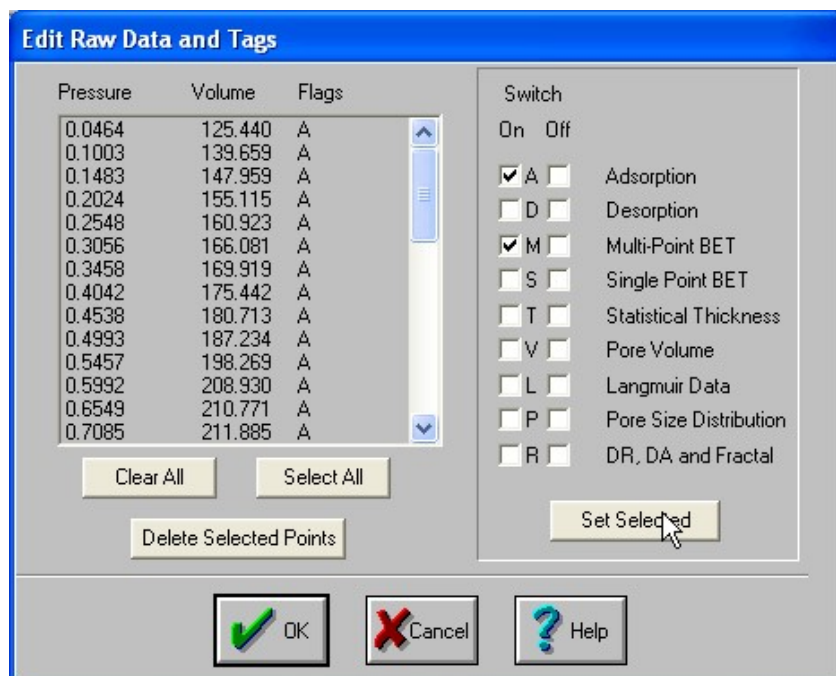


Fig. 18. Selección de los parámetros que se desea atribuir a uno o varios puntos de la isoterma para un determinado cálculo

5. Dar OK para guardar y cerrar la ventana.

Los puntos que se sugiere marcar de acuerdo al modelo de cálculo utilizado, se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Parámetros de análisis: "points"

Rango P/P0	Modelo de cálculo	Etiqueta
0.3	BET single point	S
0.05 - 0.3	BET Multi-point	M
0.2 – 0.5	t-plot	T
>0.15	Método alpha-s	
>0.15	Método MP	
0.05 – 0.3	Área superficial Langmuir	L
El último punto de la isoterma de adsorción	Volumen total de poro	V
	Tamaño promedio de poro	V, M
Puntos de la isoterma de desorción	Distribución de tamaño de poro	P

Ya que se han seleccionado los puntos y las propiedades que serán calculadas a partir de ellos, el usuario puede obtener de manera concreta la determinación del área específica, el volumen total de poro, el volumen promedio de poro, así como su distribución, mediante los diferentes modelos. Para obtener los datos y gráficas deseadas, el usuario deberá dar clic derecho sobre la gráfica y seleccionar "Grafic Plots" o "Tabular Data" respectivamente como se muestra en la figura 19.

Al seleccionar “Tabular Data”, consultar los datos obtenidos en la ventana desplegada y asegurarse de que el valor del ajuste lineal sea mayor a 0.998, de lo contrario realizar la elección adecuada de datos para lograr el mejor ajuste del método.

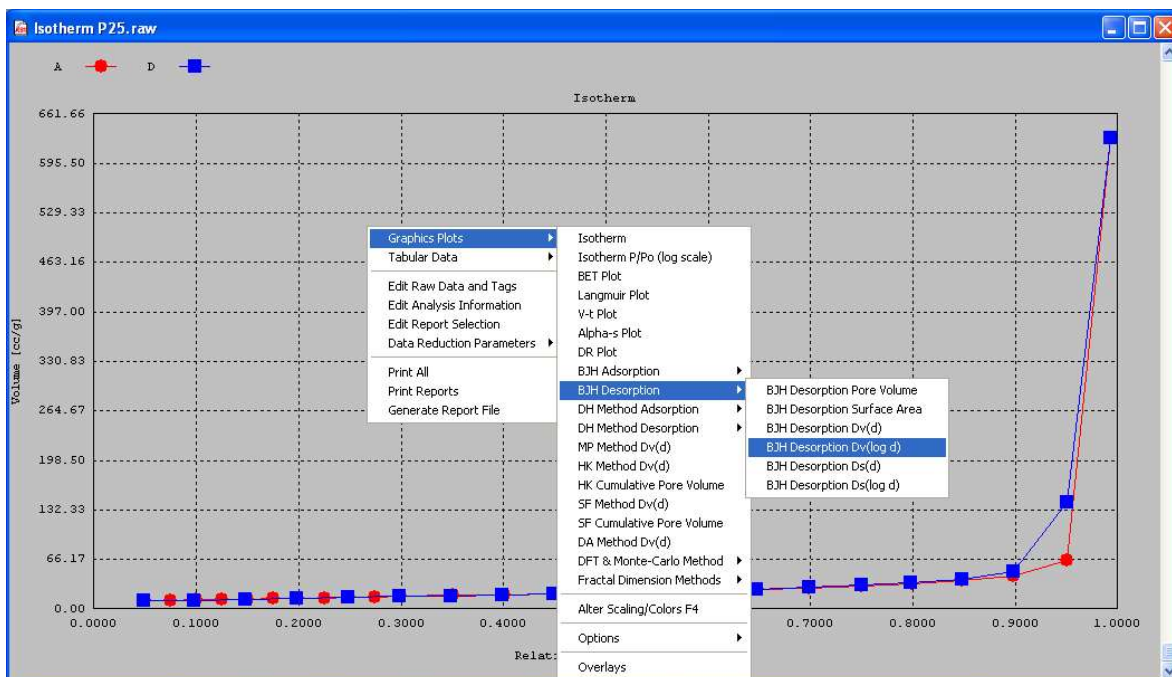


Fig. 19. Ventana que permite seleccionar las gráficas y tablas que se desea estén contenidas en el

Aunque el usuario puede visualizar de manera rápida los resultados obtenidos mediante la computadora del equipo, es conveniente elaborar un reporte, el cual tendrá como finalidad contener todos los datos de interés, acceder y trabajar con ellos en cualquier otra computadora. Los pasos para elaborar un reporte son:

1. Dar clic derecho sobre la isoterma obtenida y elegir “Report Options”. Enseguida aparecerá un recuadro que presenta del lado izquierdo las opciones de lo que se desea que contenga el reporte (gráficas y tablas).
2. Las gráficas y tablas de los valores que se desea incluir en el reporte deberán ser seleccionados de la lista del lado izquierdo, ser transferidos al lado derecho y posteriormente dar OK. En la figura 20 se ejemplifica la elaboración de un reporte, el cual no incluirá gráficas, pero sí los datos que permiten graficar la isoterma, los valores usados para calcular el área específica por el método multipunto BET, el volumen total y tamaño promedio de tamaño de poro, los datos para graficar y obtener la distribución de poro por el método BJH y DFT, así como un resumen de los valores de área, volumen y tamaño de poro obtenidos.

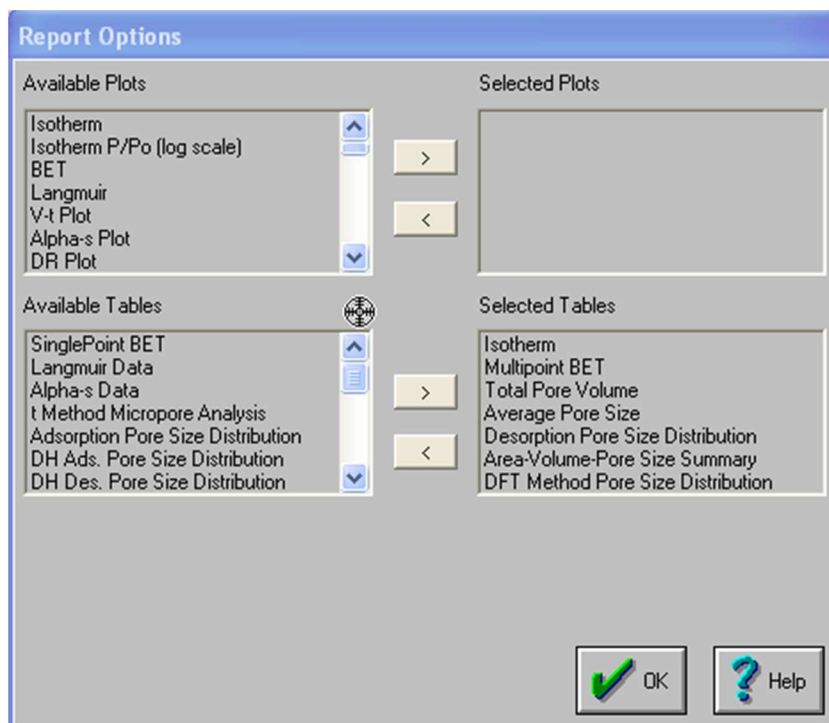


Fig. 20. Ventana que permite seleccionar las gráficas y tablas que se desea estén contenidas en el reporte

3. Para salvar el reporte dar clic derecho en la gráfica y seleccionar "generate report".
4. El usuario puede recuperar su reporte seleccionando file→open y en la ventana que se despliegue cambiar la extensión "RAW Data Files (*.raw)" por la extensión "Report files (*.rpt)" y dirigirse a la dirección "Mi PC→disco local C→Qdata→PhysData→Reportes".
5. El archivo generando tiene la extensión *.rpt, por lo cual se sugiere copiar y pegar toda la información en un block de notas. Los reportes pueden ser obtenidos grabando la información en un CD grabable.

De manera predeterminada, el reporte incluye la información básica de la muestra, las características del adsorbato, así como las condiciones de medición. En el anexo A, se muestra un ejemplo del contenido de un reporte.

6. Conclusiones

Este manual proporciona la información básica que el usuario necesita para utilizar de forma adecuada el equipo Autosorb-1, permitiéndole relacionarse con los principales componentes del equipo y entender de manera general su funcionamiento. Por otra parte, facilita una metodología bien establecida que permite llevar a cabo la correcta manipulación y medición de las muestras que se requiera caracterizar. Una vez concluida la prueba, también ofrece una guía para el apropiado manejo e interpretación de los datos obtenidos, de tal forma que el usuario podrá obtener valores precisos de área específica, volumen total de poro, tamaño promedio y distribución de tamaño de poros de cada una de sus muestras.

Anexo A. Ejemplo del reporte elaborado para una muestra de óxido de titanio Degussa P25

03/23/2016

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.55

File name: C:\QCdata\PhysData\Viridiana\Celina\Alejandro\P25.raw
Sample ID: P25 Description: P25
Comments:
Operator: Viridiana Sample weight: 0.192 g
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30
Outgas Temp: 20.0 °C Outgas Time: 20.0 hrs Analysis Time: 937.2 min
P/Po tolerance: 0 Equil. time: 3 End of run: 03/05/2016 03:21
Station #: 1 PC sw. version: 1.55 TempComp: On

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
5.0870e-02	10.7671	5.5190e-01	22.8641	6.9930e-01	29.0367
7.5858e-02	11.4182	6.0115e-01	24.2292	6.4805e-01	26.7699
1.0113e-01	11.9942	6.4911e-01	26.1180	5.9997e-01	25.2730
1.2620e-01	12.5359	6.9906e-01	28.0096	5.5087e-01	23.6586
1.5118e-01	13.0890	7.5129e-01	30.3568	5.0074e-01	22.1066
1.7619e-01	13.5767	7.9986e-01	33.1497	4.5034e-01	20.6406
2.0060e-01	14.2537	8.4948e-01	37.5609	3.9935e-01	19.3088
2.2612e-01	14.7999	8.9909e-01	44.4447	3.4986e-01	17.8802
2.5071e-01	15.4359	9.5130e-01	65.1292	2.9971e-01	16.4843
2.7589e-01	15.9944	9.9393e-01	630.1562	2.4965e-01	15.0952
3.0051e-01	16.6246	9.5101e-01	142.2380	1.9938e-01	13.6880
3.5172e-01	17.9496	8.9915e-01	49.5403	1.4888e-01	12.3954
4.0232e-01	19.1869	8.4895e-01	39.8459	9.8921e-02	11.5042
4.5205e-01	20.4432	7.9908e-01	35.0757	5.0067e-02	10.5054
5.0224e-01	21.5827	7.5046e-01	31.7638		

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.0870e-02	10.7671	3.983E+00
7.5858e-02	11.4182	5.752E+00
1.0113e-01	11.9942	7.505E+00
1.2620e-01	12.5359	9.218E+00
1.5118e-01	13.0890	1.089E+01
1.7619e-01	13.5767	1.260E+01
2.0060e-01	14.2537	1.409E+01
2.2612e-01	14.7999	1.580E+01
2.5071e-01	15.4359	1.734E+01
2.7589e-01	15.9944	1.906E+01

3.0051e-01 16.6246 2.068E+01

Area = 5.180E+01 m²/g

Slope = 6.648E+01

Y - Intercept = 7.506E-01

Correlation Coefficient = 0.999888

C = 8.957E+01

TOTAL PORE VOLUME

Total pore volume = 1.629E-02 cc/g for

pores smaller than 12.9 Å (Diameter),

at P/Po = 0.05007

AVERAGE PORE SIZE

Average Pore Diameter = 1.258E+01 Å

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/g]	Ds(d) [m ² /g]	Dv(log d)	Ds(log d)
14.24	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
16.86	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
19.35	6.844E-04	1.415E+00	2.751E-04	5.686E-01	1.224E-02	2.530E+01
21.88	2.166E-03	4.125E+00	5.772E-04	1.055E+00	2.904E-02	5.310E+01
24.53	3.645E-03	6.535E+00	5.401E-04	8.808E-01	3.048E-02	4.970E+01
27.40	5.082E-03	8.634E+00	4.786E-04	6.987E-01	3.017E-02	4.404E+01
30.56	6.558E-03	1.056E+01	4.453E-04	5.830E-01	3.131E-02	4.098E+01
34.16	7.336E-03	1.148E+01	1.997E-04	2.339E-01	1.569E-02	1.838E+01
38.35	8.335E-03	1.252E+01	2.227E-04	2.322E-01	1.964E-02	2.049E+01
43.25	9.277E-03	1.339E+01	1.775E-04	1.641E-01	1.765E-02	1.633E+01
49.07	1.006E-02	1.403E+01	1.243E-04	1.013E-01	1.402E-02	1.143E+01
56.10	1.007E-02	1.403E+01	3.035E-07	2.164E-04	3.914E-05	2.791E-02
65.32	1.127E-02	1.477E+01	1.125E-04	6.888E-02	1.688E-02	1.034E+01
78.05	1.278E-02	1.554E+01	1.022E-04	5.238E-02	1.831E-02	9.385E+00
95.68	1.486E-02	1.641E+01	1.017E-04	4.250E-02	2.231E-02	9.327E+00
122.91	1.858E-02	1.762E+01	1.093E-04	3.556E-02	3.073E-02	1.000E+01
173.14	3.034E-02	2.034E+01	1.770E-04	4.088E-02	6.968E-02	1.610E+01
309.46	1.968E-01	4.186E+01	8.074E-04	1.044E-01	5.534E-01	7.153E+01
1796.65	9.808E-01	5.931E+01	2.832E-04	6.305E-03	8.838E-01	1.968E+01

DFT Method Pore Size Distribution

Pore Width [Å]	Cumul. Pore Volume [cc/g]	Cumul. Surface Area [m ² /g]	dV(w) [cc/Å/g]	dS(w) [m ² /Å/g]
16.87939	1.02715E-03	2.14606E+00	5.14743E-05	6.09907E-02
17.65631	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00

18.46899	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
19.31908	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
20.20830	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
21.13844	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
22.11140	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
23.12914	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
24.19373	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
25.30731	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
26.47215	1.02715E-03	2.14606E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
27.69061	1.07125E-03	2.17791E+00	3.61934E-05	2.61415E-02
28.96515	1.48674E-03	2.46481E+00	3.25995E-04	2.25095E-01
30.29835	2.09109E-03	2.86374E+00	4.53304E-04	2.99227E-01
31.69292	2.77257E-03	3.29379E+00	4.88669E-04	3.08377E-01
33.15168	3.29739E-03	3.61041E+00	3.59772E-04	2.17046E-01
34.67758	3.31592E-03	3.62109E+00	1.21397E-05	7.00147E-03
36.27372	3.31592E-03	3.62109E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
37.94332	3.31592E-03	3.62109E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
39.68977	3.31592E-03	3.62109E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
41.51660	3.31592E-03	3.62109E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
43.42752	3.31592E-03	3.62109E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
45.42640	3.31592E-03	3.62109E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
47.51728	3.48461E-03	3.69210E+00	8.06828E-05	3.39594E-02
49.70440	3.90152E-03	3.85985E+00	1.90620E-04	7.67015E-02
51.99218	4.47506E-03	4.08048E+00	2.50697E-04	9.64362E-02
54.38527	5.17727E-03	4.33871E+00	2.93431E-04	1.07908E-01
56.88851	5.71551E-03	4.52794E+00	2.15018E-04	7.55927E-02
59.50697	5.71551E-03	4.52794E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
62.24594	5.71551E-03	4.52794E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
65.11099	5.71551E-03	4.52794E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
68.10791	5.71551E-03	4.52794E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
71.24277	5.71551E-03	4.52794E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
74.52193	5.81444E-03	4.55449E+00	3.01685E-05	8.09655E-03
77.95201	6.70665E-03	4.78340E+00	2.60113E-04	6.67367E-02
81.53997	7.82139E-03	5.05682E+00	3.10691E-04	7.62059E-02
85.29308	9.09568E-03	5.35563E+00	3.39529E-04	7.96147E-02
89.21894	1.03545E-02	5.63782E+00	3.20658E-04	7.18811E-02
93.32550	1.14678E-02	5.87639E+00	2.71089E-04	5.80955E-02
97.62107	1.22199E-02	6.03049E+00	1.75100E-04	3.58733E-02
102.11436	1.29101E-02	6.16567E+00	1.53606E-04	3.00851E-02
106.81447	1.37562E-02	6.32409E+00	1.80012E-04	3.37055E-02
111.73090	1.40339E-02	6.37380E+00	5.64882E-05	1.01115E-02
116.87364	1.50941E-02	6.55523E+00	2.06155E-04	3.52782E-02
122.25308	1.66299E-02	6.80648E+00	2.85491E-04	4.67049E-02
127.88013	1.83681E-02	7.07832E+00	3.08901E-04	4.83109E-02
133.76617	2.03400E-02	7.37314E+00	3.35003E-04	5.00879E-02
139.92316	2.41232E-02	7.91391E+00	6.14471E-04	8.78298E-02
146.36351	3.56901E-02	9.49447E+00	1.79599E-03	2.45415E-01
153.10031	4.93709E-02	1.12816E+01	2.03076E-03	2.65285E-01
160.14720	6.30275E-02	1.29871E+01	1.93796E-03	2.42023E-01
167.51843	7.65461E-02	1.46011E+01	1.83397E-03	2.18957E-01
175.22894	8.98394E-02	1.61184E+01	1.72406E-03	1.96778E-01
183.29436	1.02691E-01	1.75207E+01	1.59340E-03	1.73862E-01
191.73100	1.14807E-01	1.87845E+01	1.43612E-03	1.49805E-01
200.55597	1.26178E-01	1.99185E+01	1.28855E-03	1.28498E-01
209.78712	1.35953E-01	2.08504E+01	1.05893E-03	1.00953E-01
219.44319	1.45614E-01	2.17309E+01	1.00049E-03	9.11843E-02

229.54369	1.55338E-01	2.25781E+01	9.62656E-04	8.38756E-02
240.10909	1.64891E-01	2.33738E+01	9.04198E-04	7.53157E-02
251.16080	1.72062E-01	2.39449E+01	6.48861E-04	5.16689E-02
262.72119	1.77063E-01	2.43255E+01	4.32583E-04	3.29310E-02
274.81369	1.84375E-01	2.48577E+01	6.04698E-04	4.40077E-02
287.46277	2.06852E-01	2.64215E+01	1.77697E-03	1.23631E-01
300.69406	2.51632E-01	2.94000E+01	3.38442E-03	2.25107E-01
314.53436	2.82651E-01	3.13723E+01	2.24116E-03	1.42507E-01
329.01172	3.13060E-01	3.32208E+01	2.10046E-03	1.27683E-01
344.15543	3.43967E-01	3.50170E+01	2.04094E-03	1.18606E-01
359.99615	4.02905E-01	3.82913E+01	3.72067E-03	2.06706E-01

DFT Kernel Used : N2 at 77 K on carbon
(slit pore, NLDFT equilibrium model)

DFT Kernel File : N2_carb1.gai

Pore Volume = 0.4029 cc/g

Lower Confidence Limit = 16.879 Å

Actual Fitting Error = 3.240 %

Min. Relative Pressure = 5.4953E-02

Max. Relative Pressure = 9.6400E-01

Pore Width (Mode) = 3.6000E+02 Å

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	5.180E+01	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	5.931E+01	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	5.987E+01	m ² /g
NLDFT Method Cumulative Surface Area.....	3.829E+01	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 12.9 Å at P/Po = 0.05007.....		
	1.629E-02	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	9.808E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....		
	9.808E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	9.456E-01	cc/g
NLDFT Method Cumulative Pore Volume.....	4.029E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	1.258E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	3.095E+02	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	3.095E+02	Å
NLDFT method Pore Diameter (Mode).....	3.600E+02	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : ON
Effective Molecule Diameter (D) 4.0000 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 1.0000 mm
Last Po Acquired 624.68 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1
Thickness method : DeBoer

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

ADSORBATE MODEL PARAMETERS

Adsorbate Type = Nitrogen
Adsorbate Temp. = 77.3500 K
Molecular Weight = 28.0134 g/mol
Cross-Sect. Area = 16.2000 Å²/molecule
Liquid Density = 0.8060 g/cc
Critical Temp. = 126.2000 K
Critical Pressure = 33.5000 atm
Average Diameter = 0.3000 nm
Polarizability = 1.4600 (cc/molec) x 1e-24
Magnetic Suscept. = 2.0000 (cc/molec) x 1e-29
Molecular Density = 6.7000 (molec/cm²) x 1e14
Surface Tension = 8.8500 erg/cm²
Contact Angle = 0.0000 degrees
Supercritical Ads. Constant K = 1.0000

ADSORBENT MODEL PARAMETERS

Adsorbent Type = Carbon
Atom Diameter = 0.3400 nm
Polarizability = 1.0200 (cc/molecule) x 1e-24
Magnetic Suscept. = 13.5000 (cc/molecule) x 1e-29
Surface Atom Density = 38.4500 (molec/cm²) x 1e14
Adsorbent Density = 2.2460 g/cc
DR exponent (n) = 2.0000

Referencias Bibliográficas

- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, (1985), **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special reference to the determination of Surface área and porosity**, Pure and Applied Chemistry, 57(4), p. 603-619.
- Kenneth Sing, (2001), **The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 187-188, p. 3-9
- Matthias Thommes, Katie A. Cychosz, (2014), **Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges**, 20(2,3), p. 233-250.
- Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Oliver, Francisco Rodríguez-Reinoso, Jean Rouquerol, Kenneth S. W. Sing, (2015), **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface área and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**, Pure and Applied Chemistry, 87(9-10), p. 1051-1069.
- Quantachrome Instruments (2013-2017), **Characterizing Today's Materials – Discovering Tomorrow's** [internet], Boynton Beach Florida, <http://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq.html> [Revisado 11 de septiembre 2017].
- Quantachrome Instruments (2007), **Autosorb-1 Series** [internet], Boynton Beach Florida, <<http://www.umich.edu/~techserv/gasAdsorp/Autosorb-1.pdf>> [Revisado 11 de septiembre 2017].