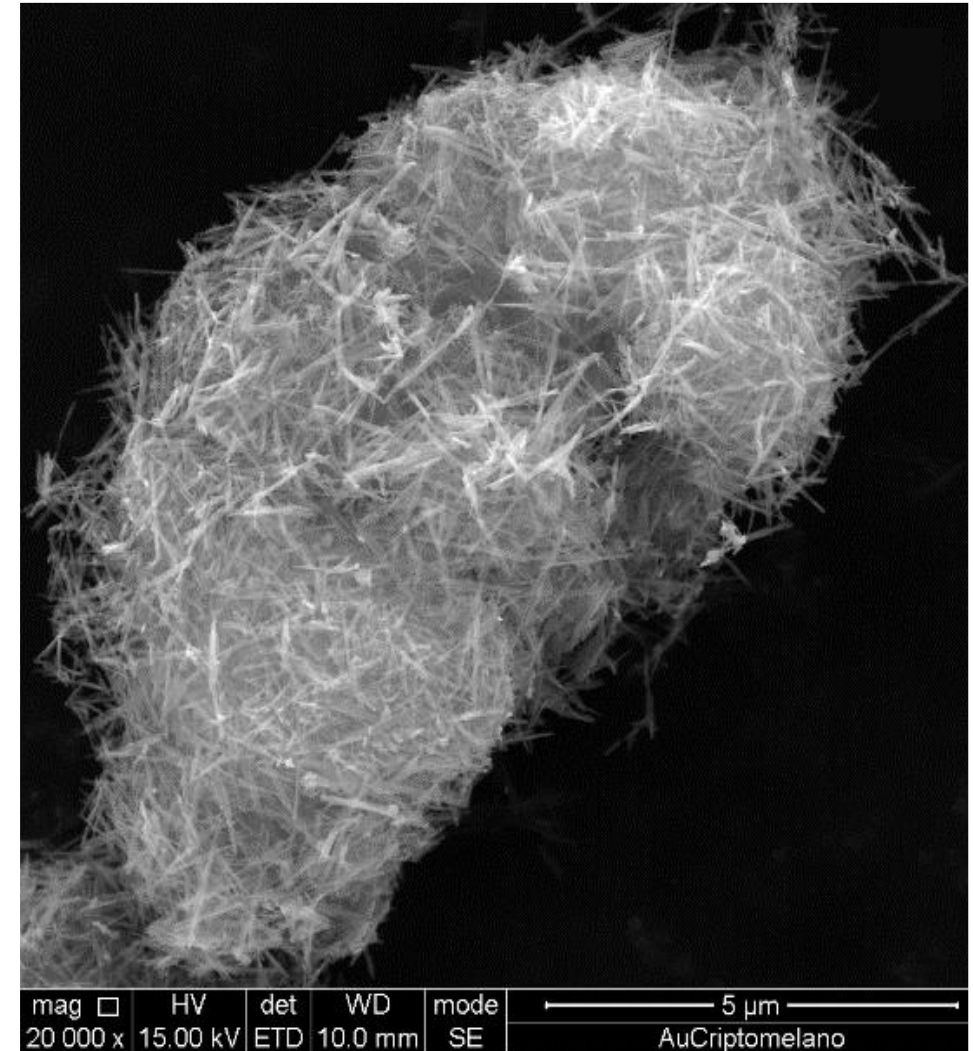


Caracterização da Química de Superfície de Catalisadores Sólidos

Characterization of Surface Chemistry of Solid Catalysts

Exemplos / Examples:

- TPD (dessorção a temperatura programada)
- TPD (Temperature programed desorption)
- TPR (redução a temperatura programada)
- TPR (temperature programed reduction)
- Métodos Espectroscópicos
- Spectroscopic methods
- RMN (ressonância magnética nuclear)
- NMR (nuclear magnetic resonance)

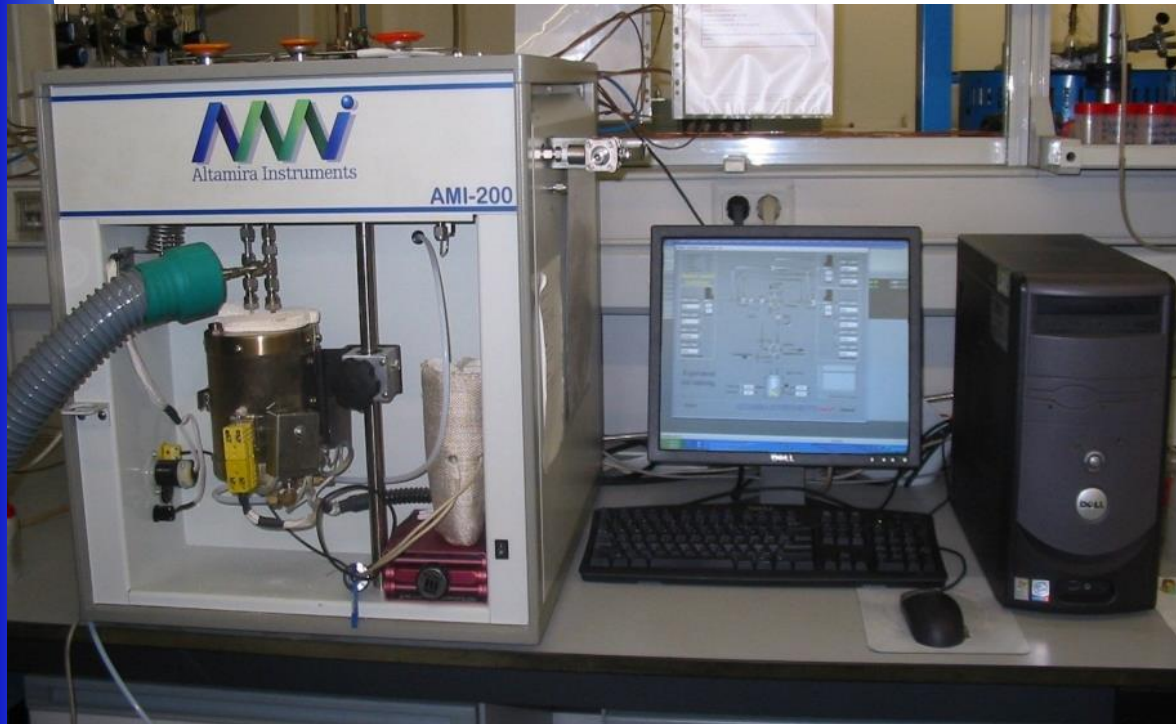


Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

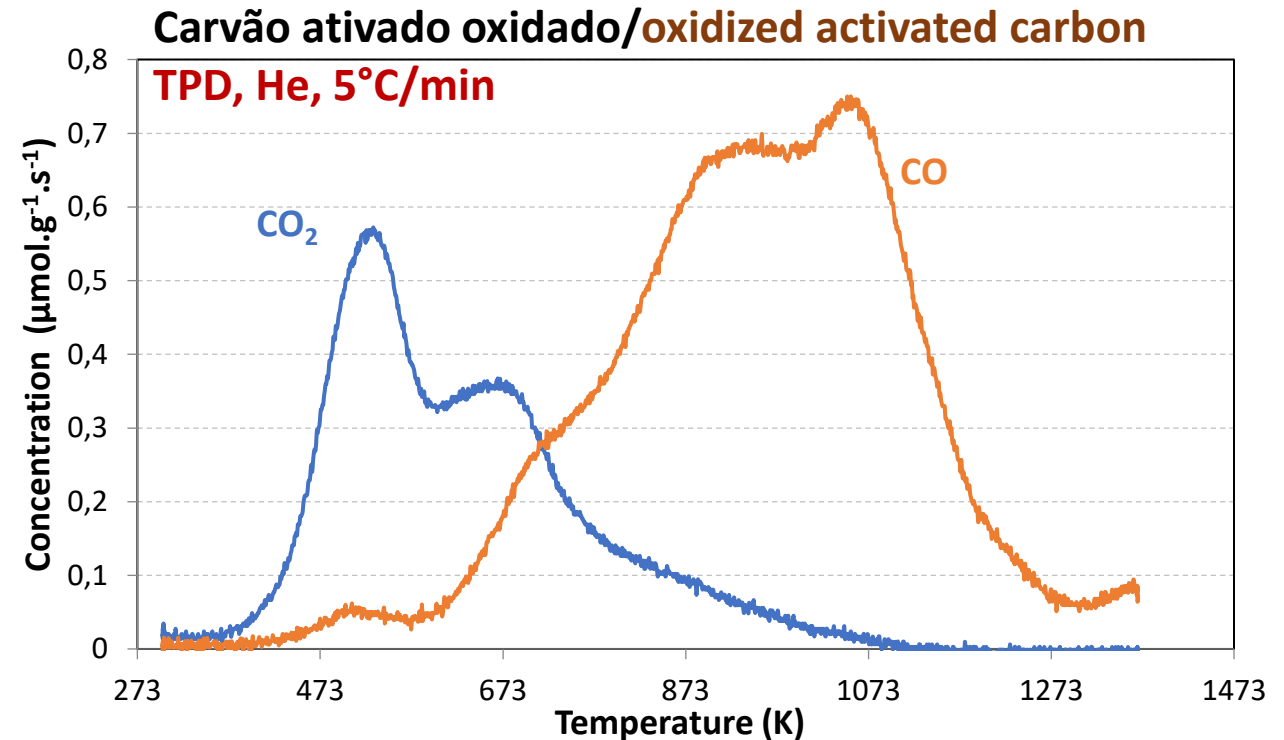
Temperature programmed desorption (TPD)

Aquecimento em **gás inerte** (árgon, hélio, azoto) com **programação da temperatura**, com ou sem **adsorção prévia de uma base** (molécula-sonda), com ligação a um **espetrómetro de massa**

Heating in **inert gas** (argon, helium, nitrogen) with **temperature programming**, with or without **prior adsorption of a base** (probe molecule) with a **mass spectrometer online**

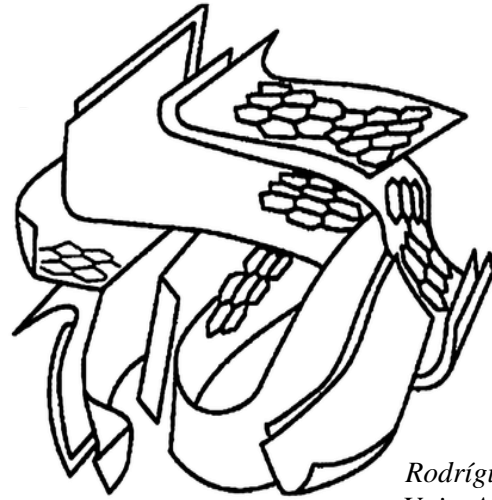


TPD/TPR instrument, Univ. Porto, FEUP, LCM

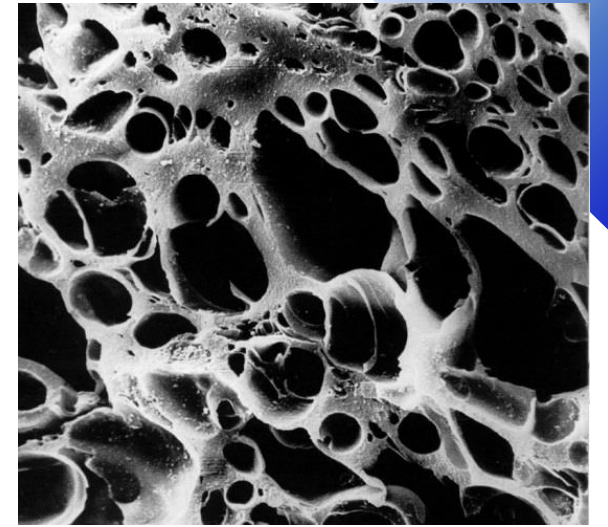
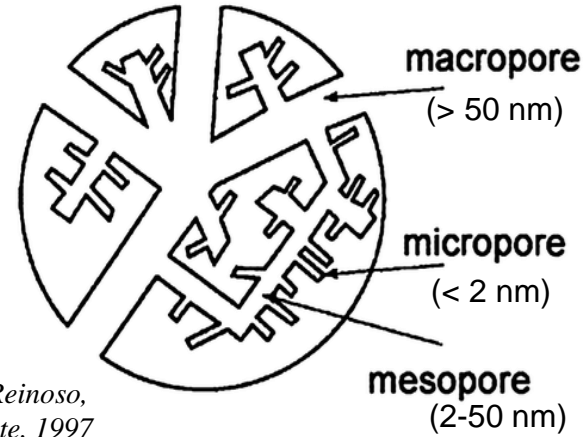


S.A.C. Carabineiro et al., Water Res. 2011, 45, 4583

Carvão ativado



Rodríguez-Reinoso,
Univ. Alicante, 1997



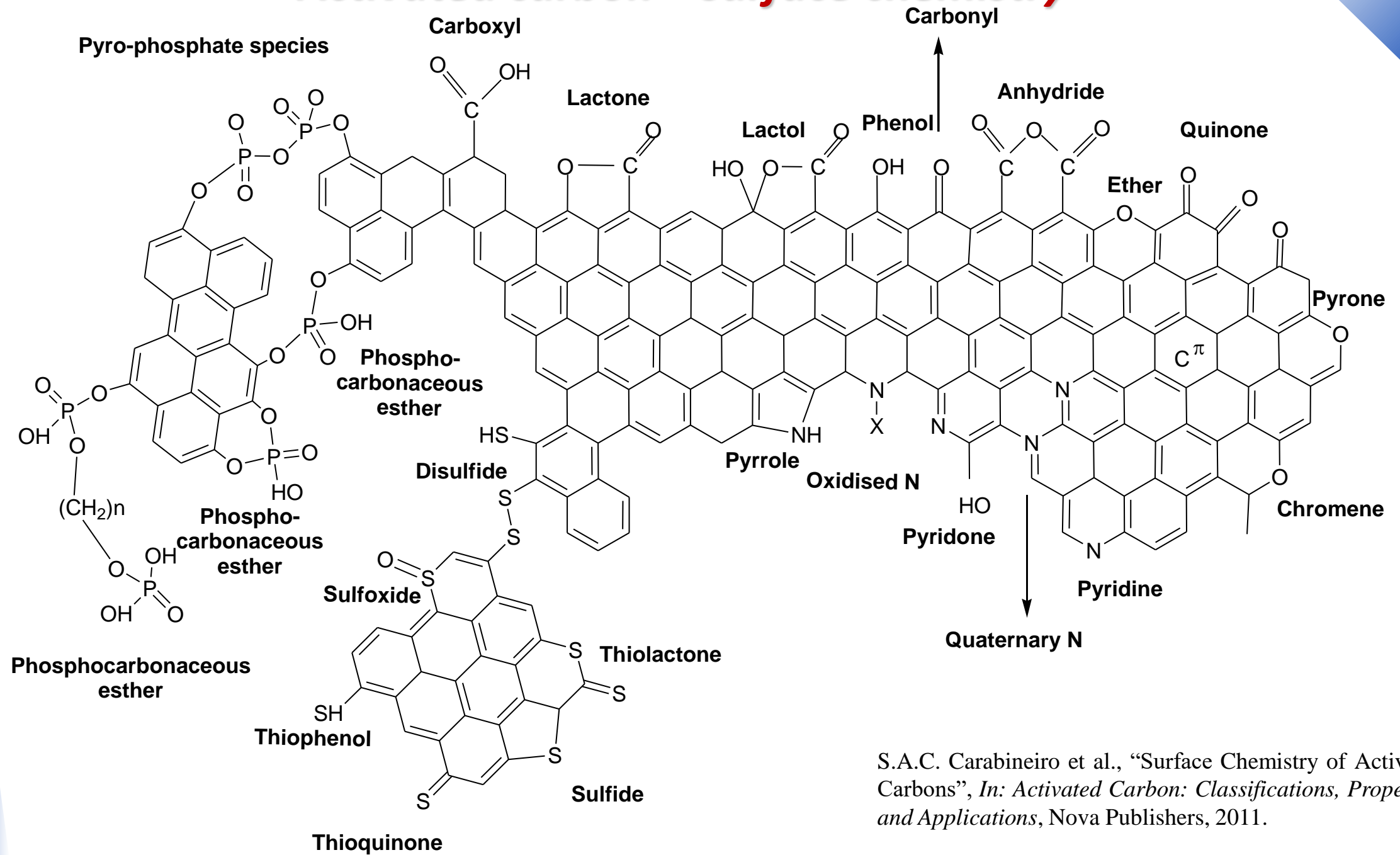
Área superficial: $\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$



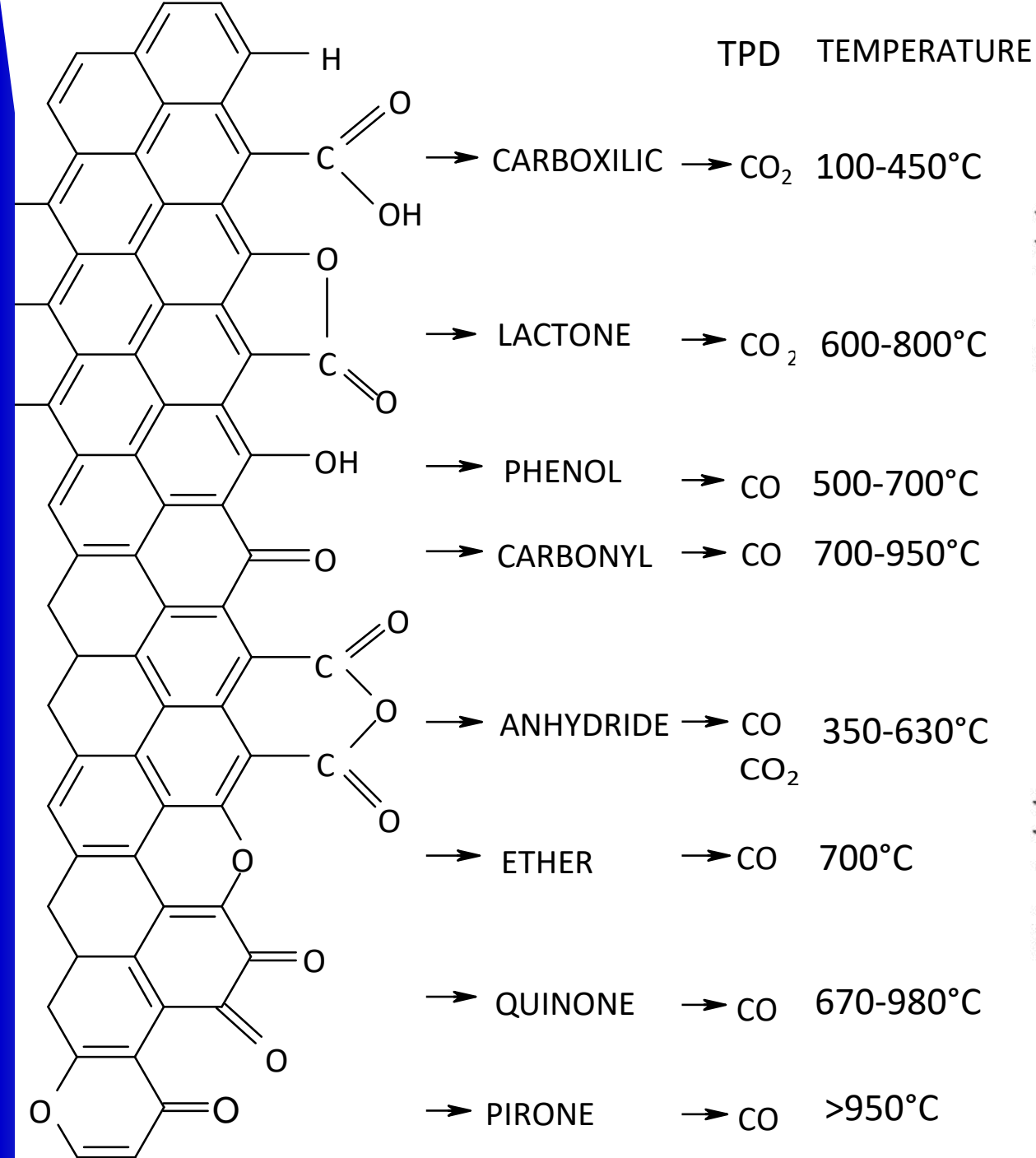
**7 g de carvão ativado têm a
mesma área superficial
que um estádio de futebol!**



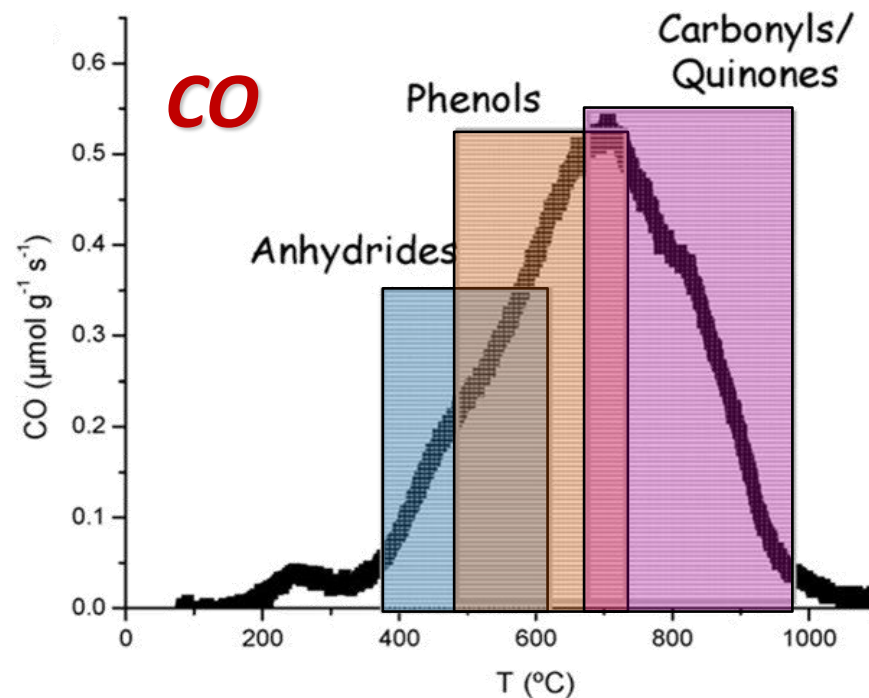
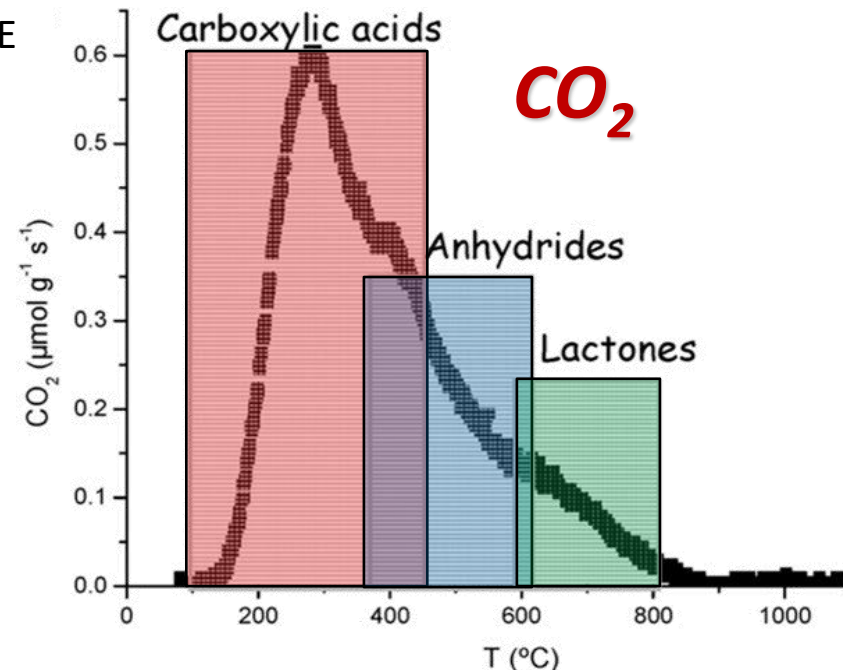
Activated carbon – surface chemistry



S.A.C. Carabineiro et al., "Surface Chemistry of Activated Carbons", In: *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*, Nova Publishers, 2011.



Figueiredo et al, Carbon 37 (1999) 1379



Decomposição de grupos oxigenados por TPD (sob a forma de CO_2 e CO) e respetiva identificação

Decomposition of oxygenated surface groups by TPD (as CO_2 and CO) and respective identification

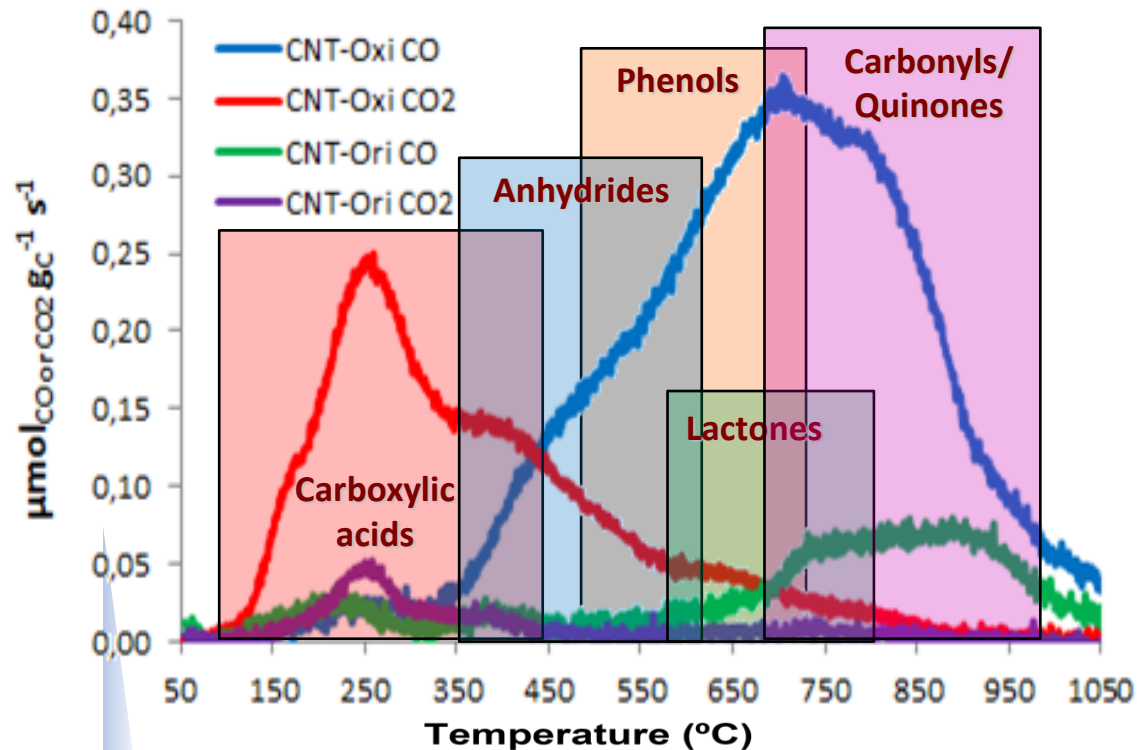
Carvão ativado oxidado
Oxidized activated carbon
M. Sutradhar, L.M.D.R.S.
Martins, S.A.C. Carabineiro
et al, ChemCatChem 2016,
8, 2254

Quantificação dos grupos oxigenados por desconvolução das curvas de TPD

Quantification of oxygenated groups by deconvolution of TPD curves

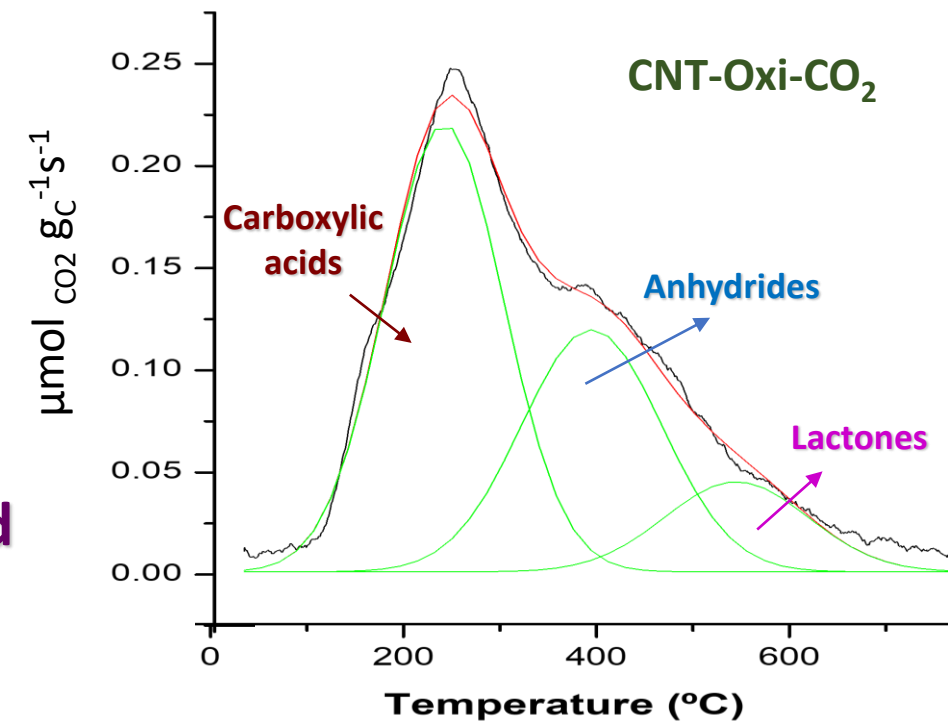
Para se quantificar a quantidade dos vários grupos é necessário **decompor** cada curva de TPD em **várias sub-curvas**. A **área** de cada sub-curva é proporcional à quantidade de cada um dos grupos.

To quantify the amount of various groups, it is necessary to decompose each TPD curve into **several sub-curves**. The **area** under each sub-curve is proportional to the quantity of each group



Nanotubos de carbono (originais e oxidados)

Carbon nanotubes (pristine and oxidated)

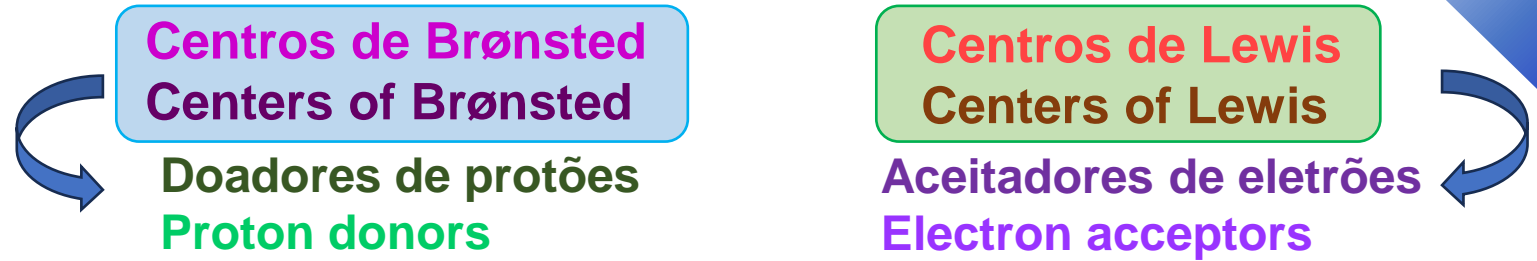


Características Ácidas de um Catalisador

Acid characteristics of a catalyst

Natureza dos centros ácidos:

Nature of acid centres:



Força dos centros ácidos: • Relacionada com a **energia de ligação adsorvato-adsorvente**

Strength of acid centres: • A força dos centros de Brønsted medida através da **capacidade de retenção de uma base a altas temperaturas**



• **Atividade do catalisador diretamente proporcional à força dos centros ácidos** (maior força ácida significa maior actividade catalítica)

• Related to the **adsorbate-adsorbent binding energy**

• The strength of Brønsted centers measured through the **retention capacity of a base at high temperatures**

• **Catalyst activity directly proportional to the strength of acidic centers** (greater acidic strength means higher catalytic activity)

Número de centros ácidos:

Number of acid centers:

Relacionado com a sua quantidade

Related to its amount

TPD após adsorção de molécula-sonda

Permite quantificar e determinar a **força dos centros ácidos** existentes na superfície (distribuição de centros ácidos)

Faz-se aquecimento com programação da temperatura de modo a **dessorver** uma dada quantidade de base (NH_3 , piridina, etc), previamente adsorvida

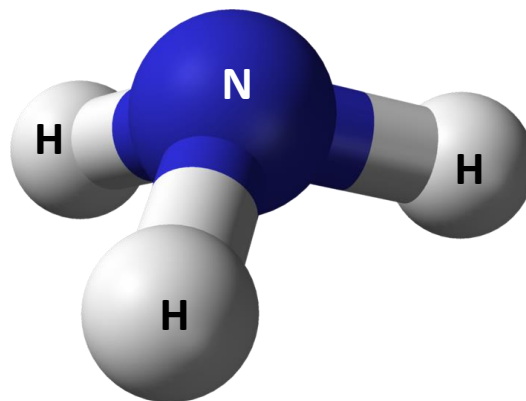
NH_3 é uma molécula pequena, o que lhe permite ter **acesso a toda a superfície** do catalisador, conseguindo chegar a todos os centros ácidos protónicos, mesmo os que se encontram em pequenas cavidades.

NH_3 também é uma **base forte**, o que garante a adsorção mesmo no caso dos centros mais fracos, permitindo a construção de uma **boa escala de acidez**, baseada na **energia da quimissorção**.

TPD after adsorption of probe molecule

Allows the quantification and determination of the **strength of acidic centers** present on the surface (distribution of acidic centers).

Heating is performed with temperature programming to **desorb** a certain amount of a base (NH_3 , pyridine, etc.) previously adsorbed.



NH_3 is a small molecule, allowing **easy access to the entire surface** of the catalyst, reaching all protonic acid centers, even those located in small cavities.

NH_3 is also a **strong base**, ensuring adsorption even in the case of weaker centers, allowing the construction of a **good acidity scale** based on **chemisorption energy**.

Dessorção a Temperatura Programada (TPD) Temperature programmed desorption

Além de NH_3 , também se pode usar **piridina** e **CO**, mas é menos frequente. A piridina é uma **base mais forte** que NH_3 mas a **molécula é maior**. Outras moléculas podem ser **mais pequenas**, mas são **bases mais fracas** que NH_3 .

Obtém-se uma curva de TPD com a temperatura, a **área** sob essa curva é **proporcional à quantidade de centros protónicos**.

Para se quantificar a distribuição de acidez dos centros é necessário **decompor** a curva de TPD em **várias sub-curvas** (**desconvolução**). A área de cada sub-curva é **proporcional à quantidade dos centros ácidos protónicos correspondente**.

In addition to NH_3 , **pyridine** and **CO** can also be used, but it is less common. Pyridine is a **stronger base** than NH_3 , but the **molecule is larger**. Other molecules may be **smaller**, but they are **weaker bases** than NH_3 .

A TPD curve is obtained with temperature, and the **area** under this curve is **proportional to the quantity of protonic centers**.

To quantify the acidity distribution of centers, the TPD curve is **decomposed into various sub-curves** (**deconvolution**). The area under each sub-curve is **proportional to the quantity of corresponding protonic acid centers**.

TPD após adsorção de molécula-sonda

A adsorção da base (molécula sonda gasosa) é efetuada a uma **temperatura entre 120°C e 150°C**, a fim de evitar a presença de água adsorvida.

O sólido é **limpo** com **gás inerte**.

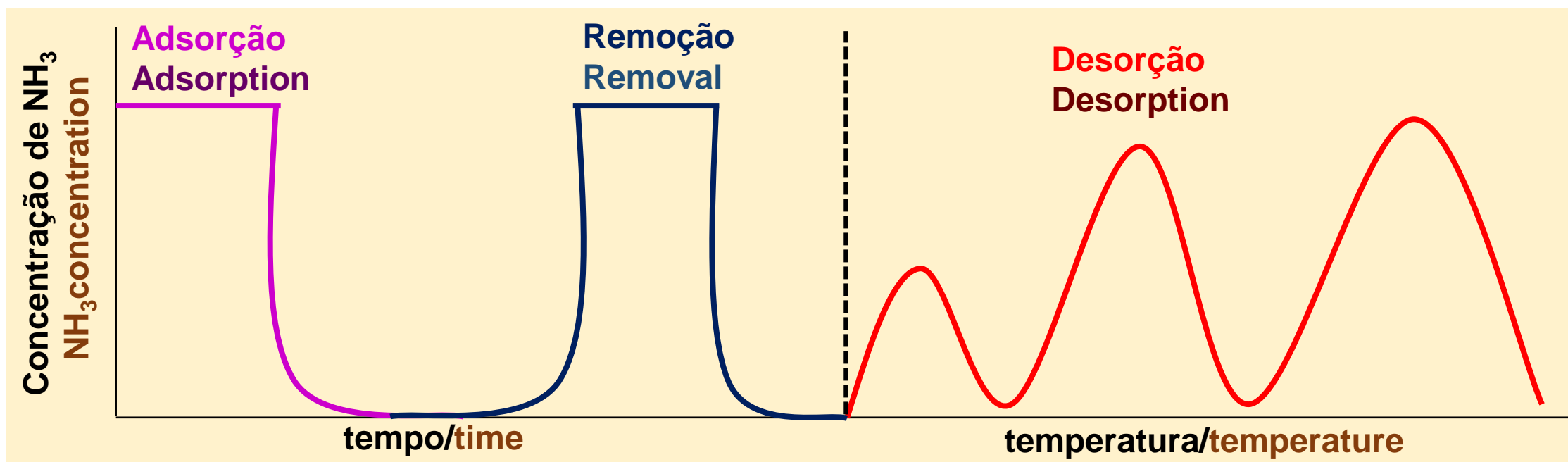
A **temperatura** é aumentada de forma **programada** e linear (velocidade de aquecimento de 5 ou 10°C/min) até que todas as moléculas sonda sejam desorvidas.

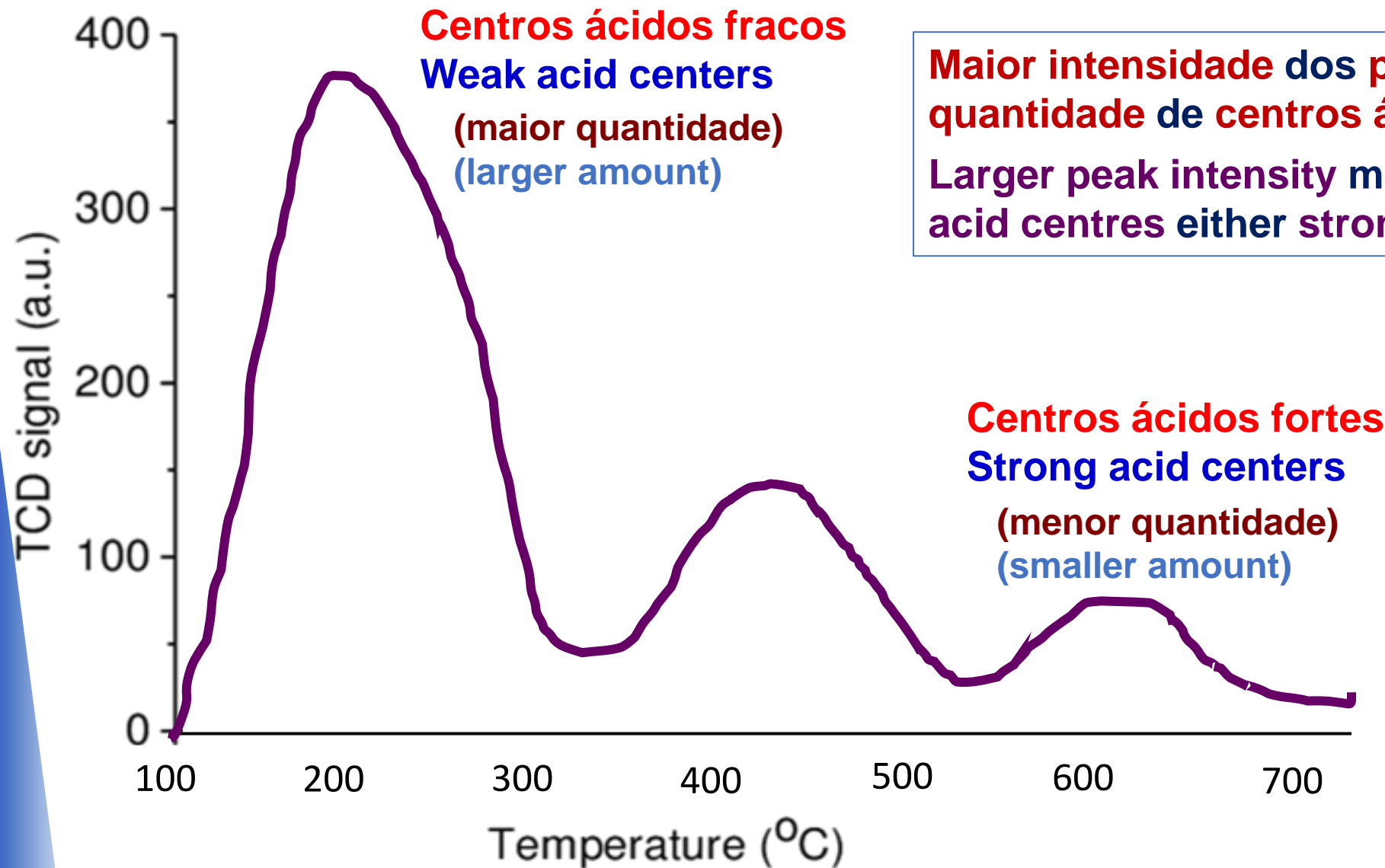
TPD after adsorption of probe molecule

The adsorption of the base (gas probe molecule) is carried out at a **temperature between 120°C and 150°C** to avoid the presence of adsorbed water.

The solid is **cleansed** with **inert gas**.

The **temperature** is increased in a **programmed** manner (heating rate of 5 or 10°C/min) until all probe molecules are desorbed.





Maior intensidade dos picos significa maior quantidade de centros ácidos fortes ou fracos
Larger peak intensity means larger amount of acid centres either strong or weak

Exemplo de perfil de TPD após adsorção de NH_3

Example of TPD profile after adsorption of NH_3

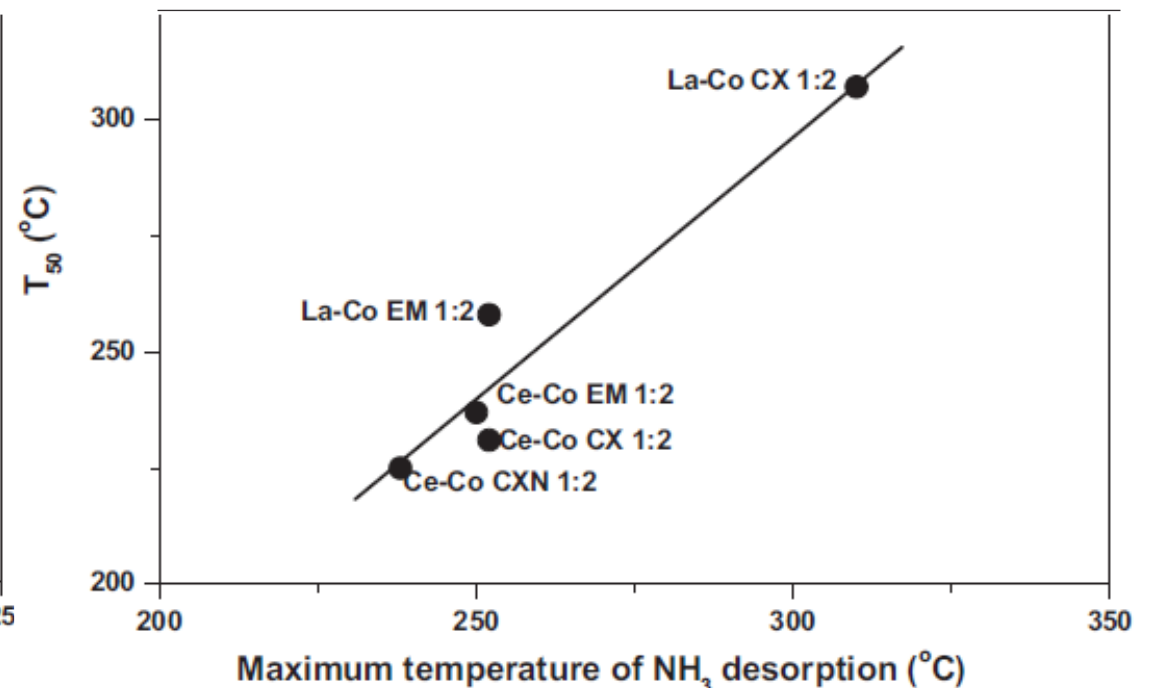
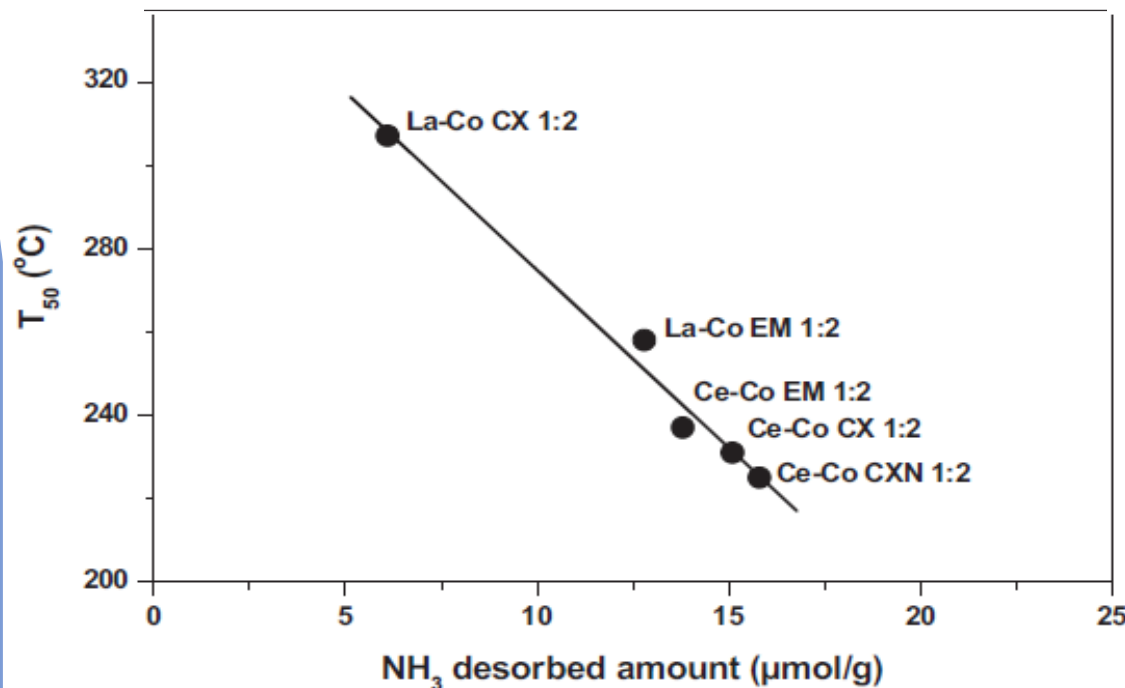
Aumento da força dos centros ácidos
Increase in the strenght of the acid centers

NH₃-TPD permite relacionar a atividade catalítica com a acidez

NH₃-TPD allows to relate the catalytic activity with acidity

Correlação da **acidez** de óxidos mistos (La-Co e Ce-Co) com a **atividade catalítica** para **oxidação de tolueno** (temperatura de 50% de conversão, **T₅₀**): a atividade é inversamente relacionada com a força dos centros ácidos; a presença de centros ácidos fracos é favorável.

Correlation of the **acidity** of (La-Co and Ce-Co) mixed oxides with the **catalytic activity** for **toluene oxidation** (temperature at which the conversion is 50%, **T₅₀**): in this case, the activity is inversely related to the strength of acid sites; the presence of weak acid sites is favourable)



TPD após adsorção de molécula-sonda

TPD after adsorption of probe molecule



Vantagens:

- Permite determinar a distribuição das “forças ácidas” através das temperaturas e energias de ativação de dessorção
- Possibilita determinar o número total de centros ácidos protônicos, pois a área sob cada curva é proporcional ao número de centros ácidos
- Relaciona a atividade com a acidez



Advantages:

- Allows determining the distribution of “acidic forces” through the temperatures and desorption activation energies
- Enables determination of the total number of protonic acidic centers, as the area under each curve is proportional to the number of acidic centers
- Allows relating activity to acidity



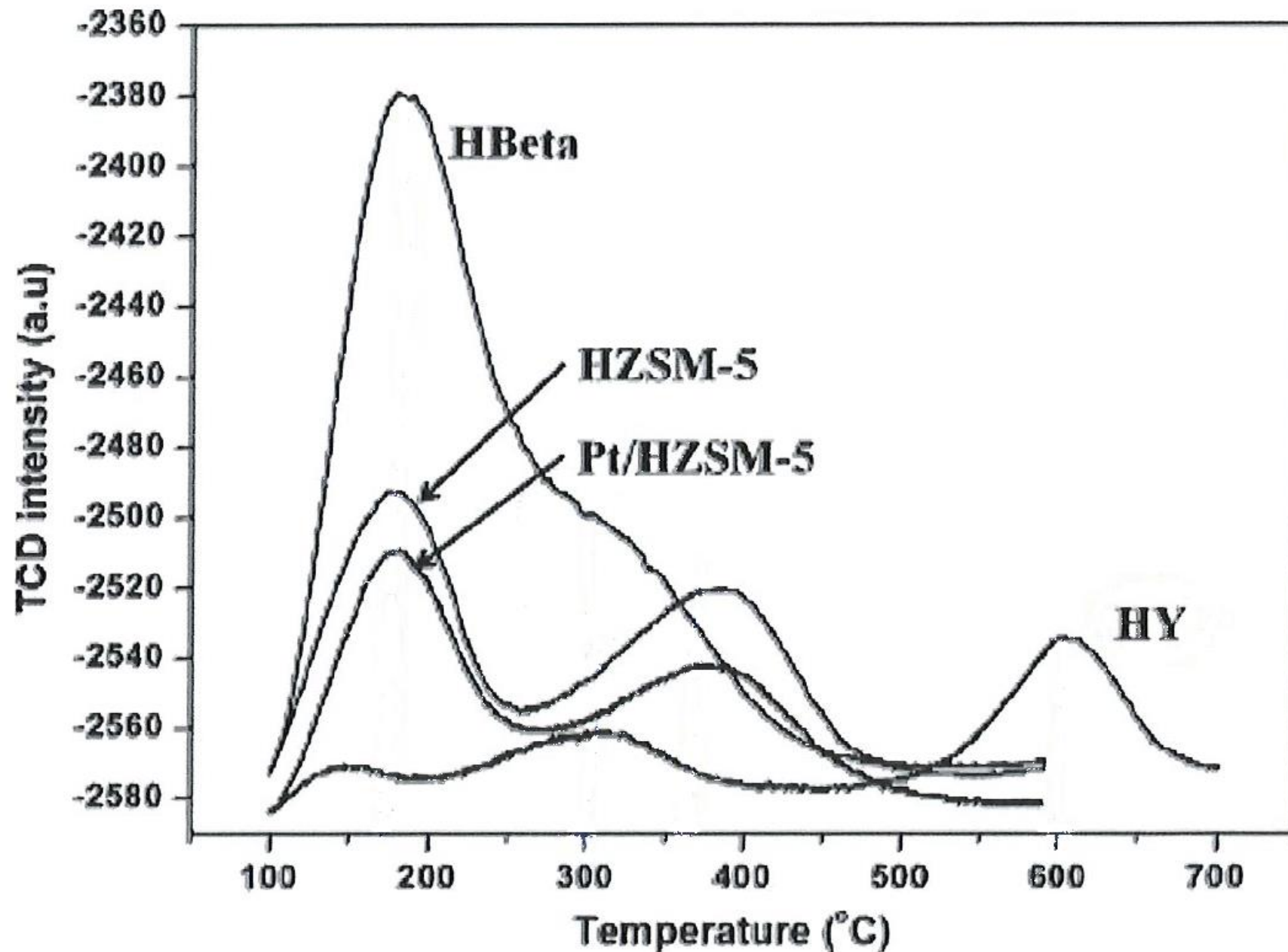
Desvantagem:

- A natureza dos centros ácidos (Lewis ou Brønsted) não pode ser determinada por este método



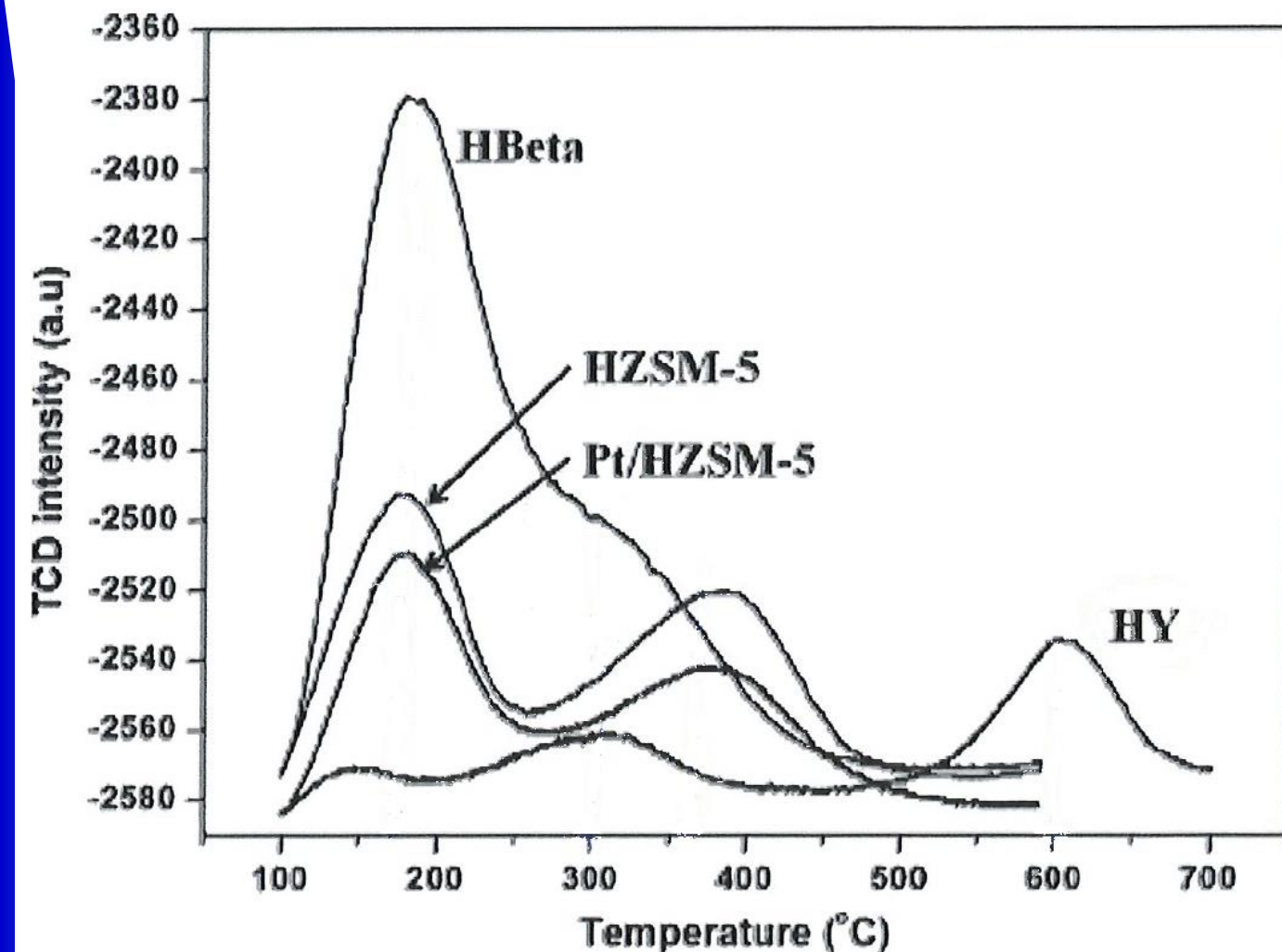
Disadvantage:

- The nature of acidic centers (Lewis or Brønsted) cannot be determined by this method



2) Considere os dados obtidos para a dessorção a temperatura programada de NH₃ para os zeólitos Beta, ZSM5, Pt ZSM5 e NaY nas suas formas ácidas ao lado. Interprete a figura relativamente às suas características ácidas, comparando os catalisadores.

2) Consider the data obtained for the programmed temperature desorption of NH₃ for the Beta, ZSM5, Pt ZSM5, and NaY zeolites in their acidic forms on the side. Interpret the figure in relation to their acidic characteristics, comparing the catalysts.



Centros ácidos fracos
Weak acid centres

Centros ácidos fortes
Strong acid centers

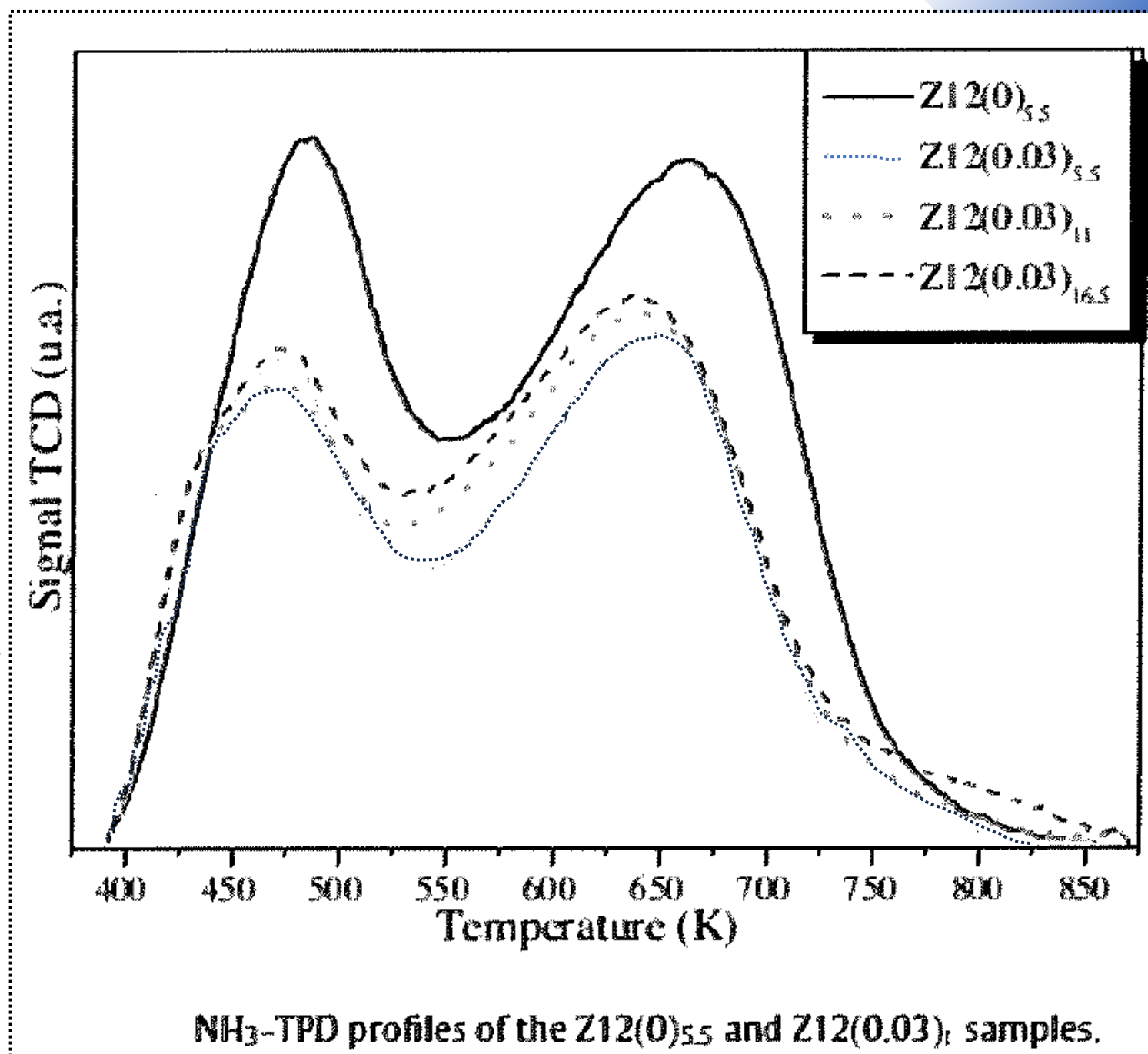
Aumento da força dos centros ácidos
Increase in the strenght of the acid centers

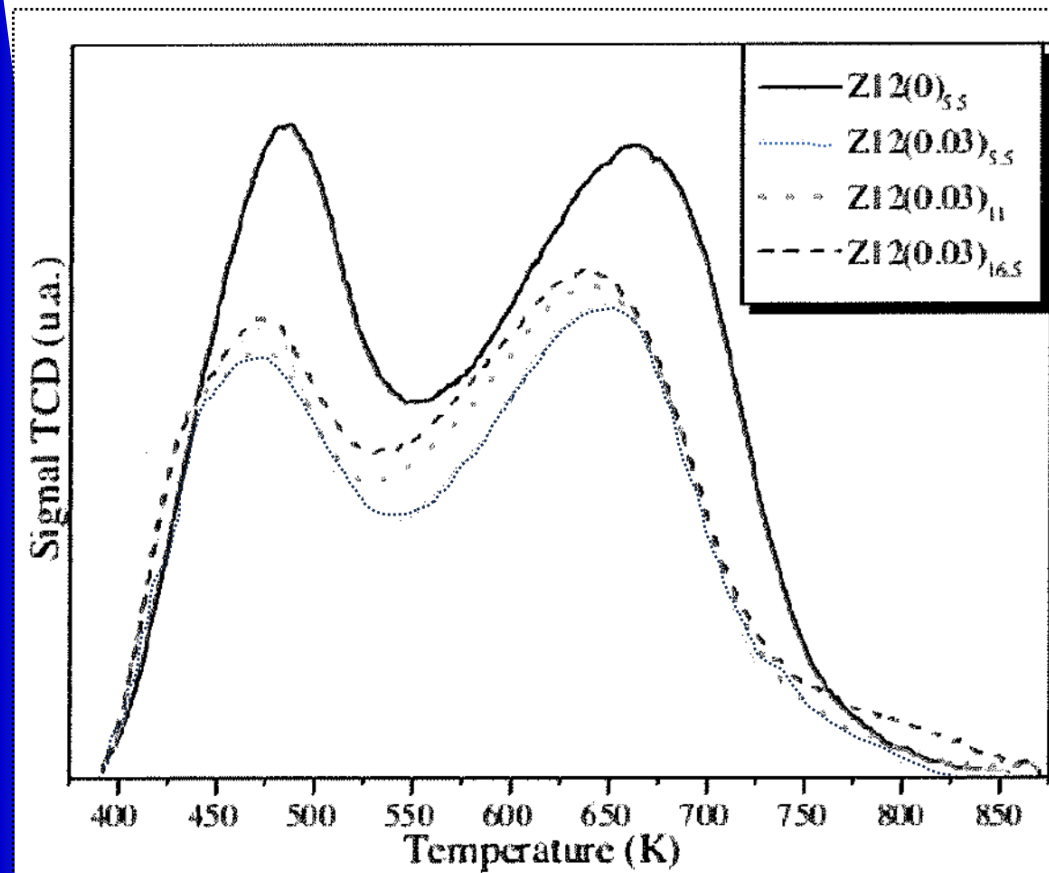
O zeólito beta tem uma distribuição larga de centros ácidos a partir de 250°C e tem maior número de centros fracos ($T_1 \approx 190^\circ\text{C}$). Os zeólitos HZSM-5 e Pt/HZSM-5 têm centros ácidos fracos e mais fortes que HBeta ($T_1 \approx 190^\circ\text{C}$ e $T_2 \approx 390^\circ\text{C}$). A adição de Pt reduz o número de centros ácidos (fortes e fracos). O zeólito HY tem muito menos quantidade de centros fracos e tem centros ácidos mais fortes $T_4 \approx 610^\circ\text{C}$ que os outros zeólitos.

The beta zeolite has a broad distribution of acid centers starting at 250°C and has a higher number of weak centers ($T_1 \approx 190^\circ\text{C}$). The HZSM-5 and Pt/HZSM-5 zeolites have weak and strong acid centers compared to HBeta ($T_1 \approx 190^\circ\text{C}$ and $T_2 \approx 390^\circ\text{C}$). The addition of Pt reduces the number of acid centers (both weak and strong). The HY zeolite has a much smaller quantity of weak centers and has stronger acid centers, $T_4 \approx 610^\circ\text{C}$, compared to the other zeolites.

A Figura representa os dados obtidos para a dessorção a temperatura programada de NH_3 para um zeólito ZSM12 (Z12) ao qual foi adicionado um aditivo (0.03) para modificar as propriedades ácidas. Estes materiais foram sintetizados durante 5.5 h, 11 h e 16.5 h. Interprete a figura relativamente às suas características ácidas, comparando os catalisadores, tendo em consideração o tempo de síntese.

Figure represents the TPD data obtained for the desorption of NH_3 for a ZSM12 zeolite (Z12) to which an additive (0.03) was added to modify the acidic properties. These materials were synthesized for 5.5 h, 11 h and 16.5 h. Interpret the figure with respect to the two acidic characteristics, comparing the catalysts, taking into account the synthesis time.





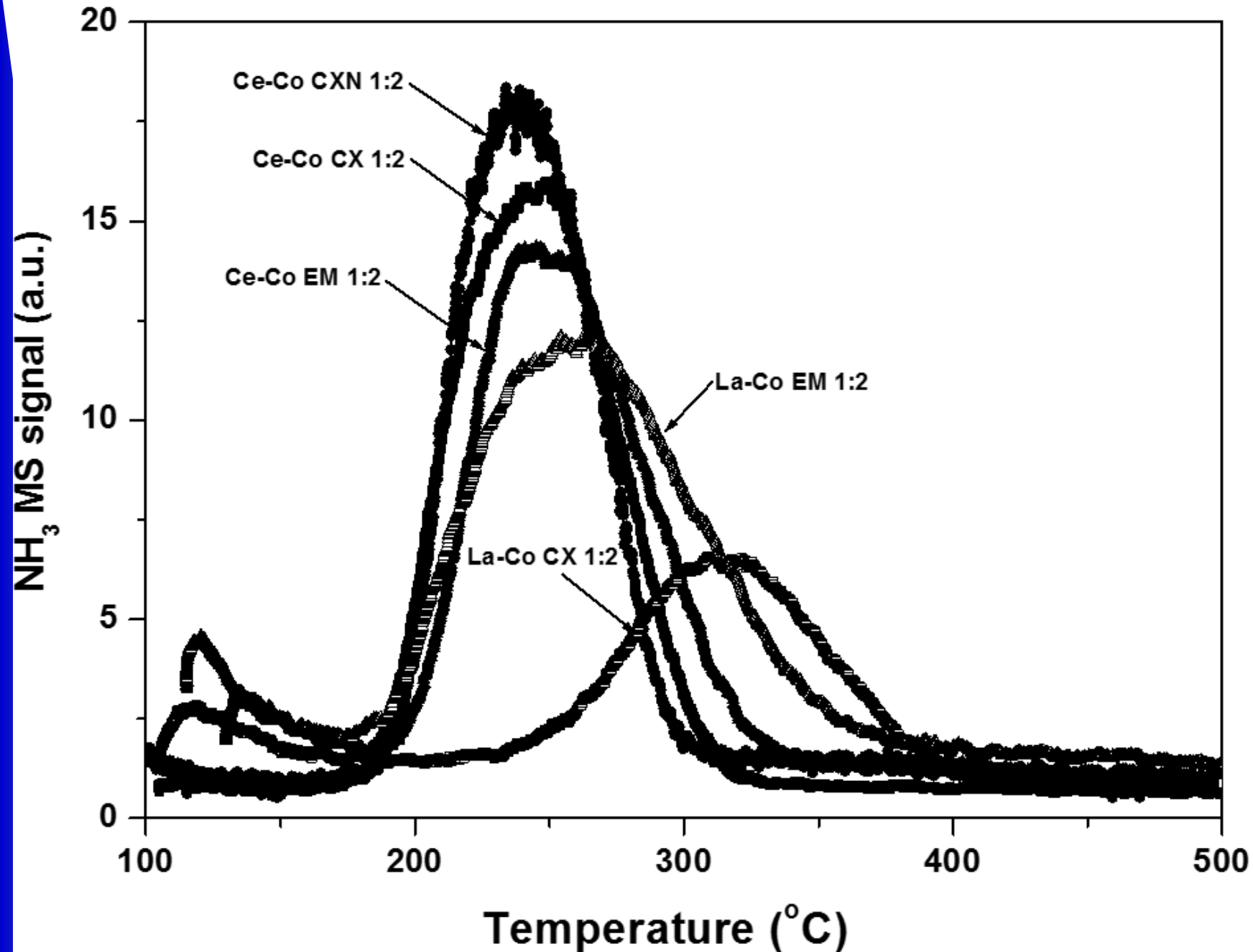
O zeólito Z12(O)5.5 tem 2 tipos de centros ácidos:

T = 475K – centros ácidos fracos

T = 675 K – centros ácidos fortes

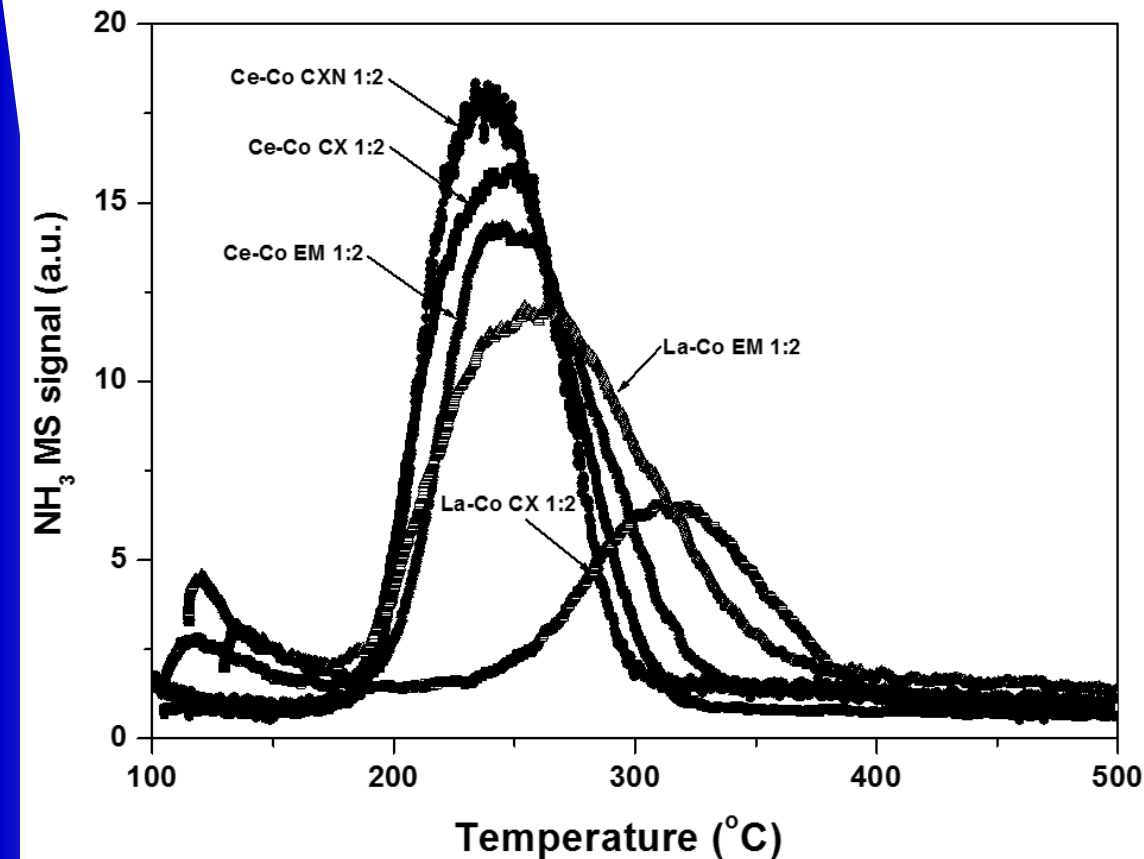
A adição de aditivos (0.03) faz diminuir o número de centros ácidos (fracos e fortes) e verifica-se um deslocamento do pico de dessorção 675 K para temperaturas ligeiramente mais baixas ≈ 650 K, sugerindo uma diminuição da força ácida dos ácidos mais fortes. O zeólito Z12(O)5.5 tem maior quantidade de centros ácidos fracos e fortes que as amostras com aditivos. O tempo de síntese 11 e 16.5 não tem praticamente influência no número e força dos centros ácidos fracos e fortes. No entanto para a amostra 5.5, apesar de haver diminuição do número de centros ácidos (fortes), a sua força quase não é alterada.

The zeolite Z12(O)5.5 has 2 types of acidic centers: T = 475K - weak acidic centers and T = 675 K - strong acidic centers. The addition of additives (0.03) reduces the number of acidic centers (weak and strong), and a shift of the desorption peak from 675 K to slightly lower temperatures ≈ 650 K is observed, suggesting a decrease in the acidity strength of the stronger acids. This zeolite has a higher quantity of weak and strong acidic centers than the samples with additives. The synthesis times of 11 and 16.5 have practically no influence on the number and strength of weak and strong acidic centers. However, for the 5.5, despite a decrease in the number of (strong) acidic centers, their strength is almost unchanged.



A Figura representa os dados obtidos para a dessorção a temperatura programada de NH_3 para vários óxidos mistos de Ce-Ce e La-Co preparados de diferentes maneiras (CXN, CX ou EM). Interprete a figura relativamente às suas características ácidas, comparando as amostras.

The figure represents the data obtained for the temperature-programmed desorption of NH_3 for various mixed oxides of Ce-Ce and La-Co prepared in different ways (CXN, CX, or EM). Interpret the figure in terms of their acidic characteristics, comparing the samples.



S.A.C. Carabineiro et al, Catal. Today 2015, 244, 161

A área sob a curva TPD reflete a quantidade amônia adsorvida nos centros ácidos, enquanto a temperatura de máxima dessorção reflete a força relativa dos centros ácidos. As amostras de Ce-Co apresentam um pico de dessorção acentuado a baixas temperaturas (240-250°C) e têm a maior concentração de centros ácidos, especialmente Ce-Co-CXN. A quantidade de NH₃ dessorvida da amostra Ce-Co CX é muito maior em comparação com a amostra La-Co CX. Características ácidas semelhantes foram obtidas para Ce-Co CX e Ce-Co EM. La-Co CX originou um pico de intensidade mais baixa a temperaturas mais elevadas (max. 310 °C). No entanto, La-Co EM tem características semelhantes às amostras de Ce-Co.

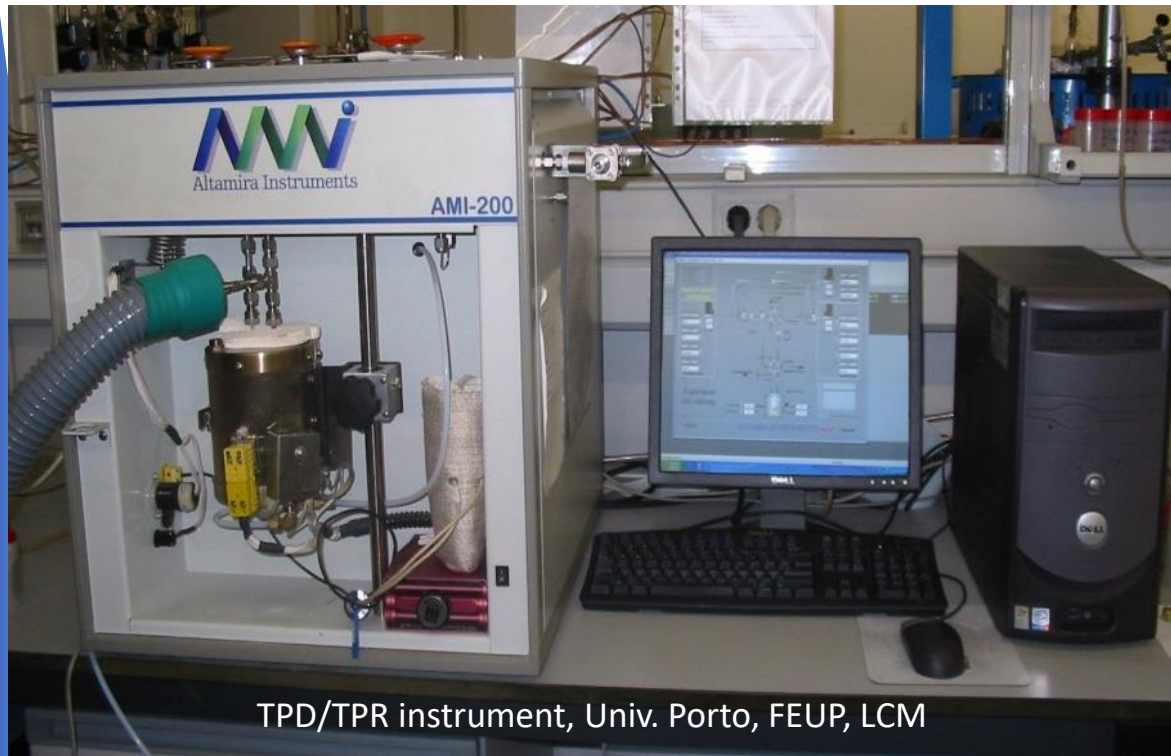
The area under the TPD curve reflects the adsorbed ammonia on acid sites, whereas the temperature of maximum desorption reflects the relative strength of the acid sites. The Ce-Co samples show a sharp desorption peak in the low temperature range (240-250°C) and present the highest concentration of acidic sites, particularly Ce-Co-CXN. The amount of NH₃ desorbed from the Ce-Co CX sample is much larger compared to that of La-Co CX sample. Similar acidic characteristics were demonstrated for Ce-Co CX and Ce-Co EM. La-Co CX originated a lower intensity peak at higher temperatures (max. 310 °C). However, the La-Co EM has similar characteristics to the Ce-Co samples.

Redução a Temperatura Programada (TPR)

Temperature programmed reduction (TPR)

Este método baseia-se nos consumos de H_2 associados à redução de espécies oxidadas presentes na amostra ($\text{MO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{M}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$), quando esta é submetida a um aquecimento a temperatura programada

A técnica de TPR permite a caracterização da distribuição dos centros ativos e também a determinação do mecanismo de redução



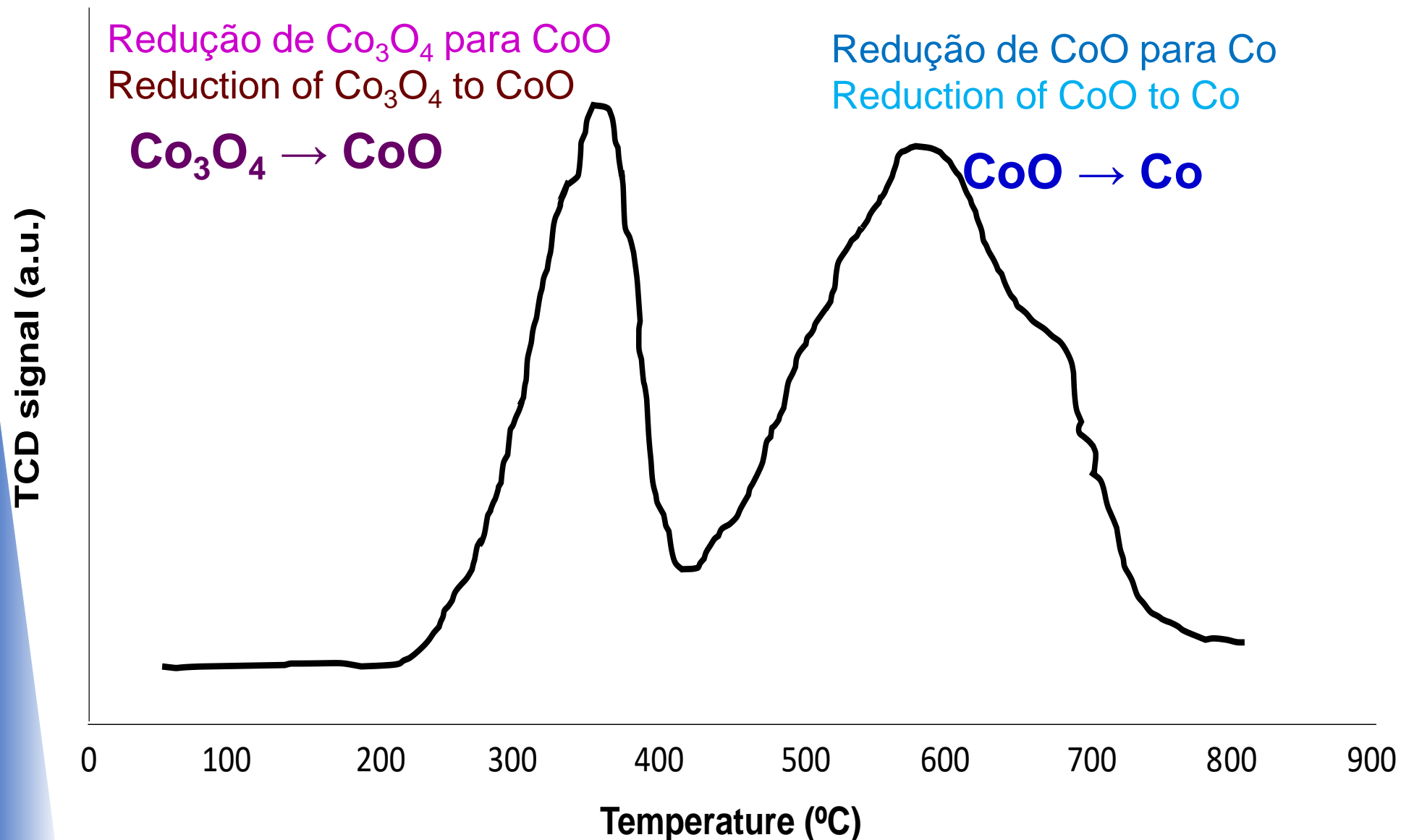
TPD/TPR instrument, Univ. Porto, FEUP, LCM

This method is based on H_2 consumption associated with the reduction of oxidized species present in the sample ($\text{MO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{M}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$) when it is subjected to programmed temperature heating.

The TPR technique allows the characterization of the distribution of active centers and also the determination of the reduction mechanism

TPR de uma amostra de óxido de cobalto (Co_3O_4)

TPR of a cobalt oxide sample (Co_3O_4)



O consumo de H_2 em função da temperatura permite obter o **gráfico de TPR**

The hydrogen consumption as a function of temperature allows obtaining the **TPR graphic**

Redução a Temperatura Programada (TPR) Temperature programmed reduction

Esta técnica dá informação sobre as espécies ativas do catalisador.

A quantidade de H_2 consumido permite determinar a quantidade de espécies que se reduzem (também é possível fazer desconvolução dos picos).

A temperatura a que ocorre a redução está relacionada com as diferentes espécies presentes e depende da interação óxido-óxido ou com óxido do suporte (maior interação implica maior temperatura de redução).

CO-TPR pode ser usado para estudar a presença de grupos de oxigénio reativos e grupos hidroxilo na superfície.

This technique provides information about the active species of the catalyst.

The amount of consumed hydrogen allows determining the quantity of species that undergo reduction (it is also possible to deconvolute the peaks).

The temperature at which reduction occurs is related to the different species present and depends on the oxide-oxide or oxide-support interaction (greater interaction implies a higher reduction temperature).

CO-TPR can be used to study the presence of reactive oxygen and hydroxyl groups present on the surface.

As diferentes temperaturas de calcinação influenciam a distribuição dos centros ativos no suporte

The different calcination temperatures influence the distribution of active centers on the support

Espinela $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel

Estrutura em que um tipo de catião metálico (A) é está em coordenação tetraédrica, e o outro tipo (B) em coordenação octaédrica. Os átomos de oxigénio formam um arranjo compacto ao redor dos cátions metálicos.

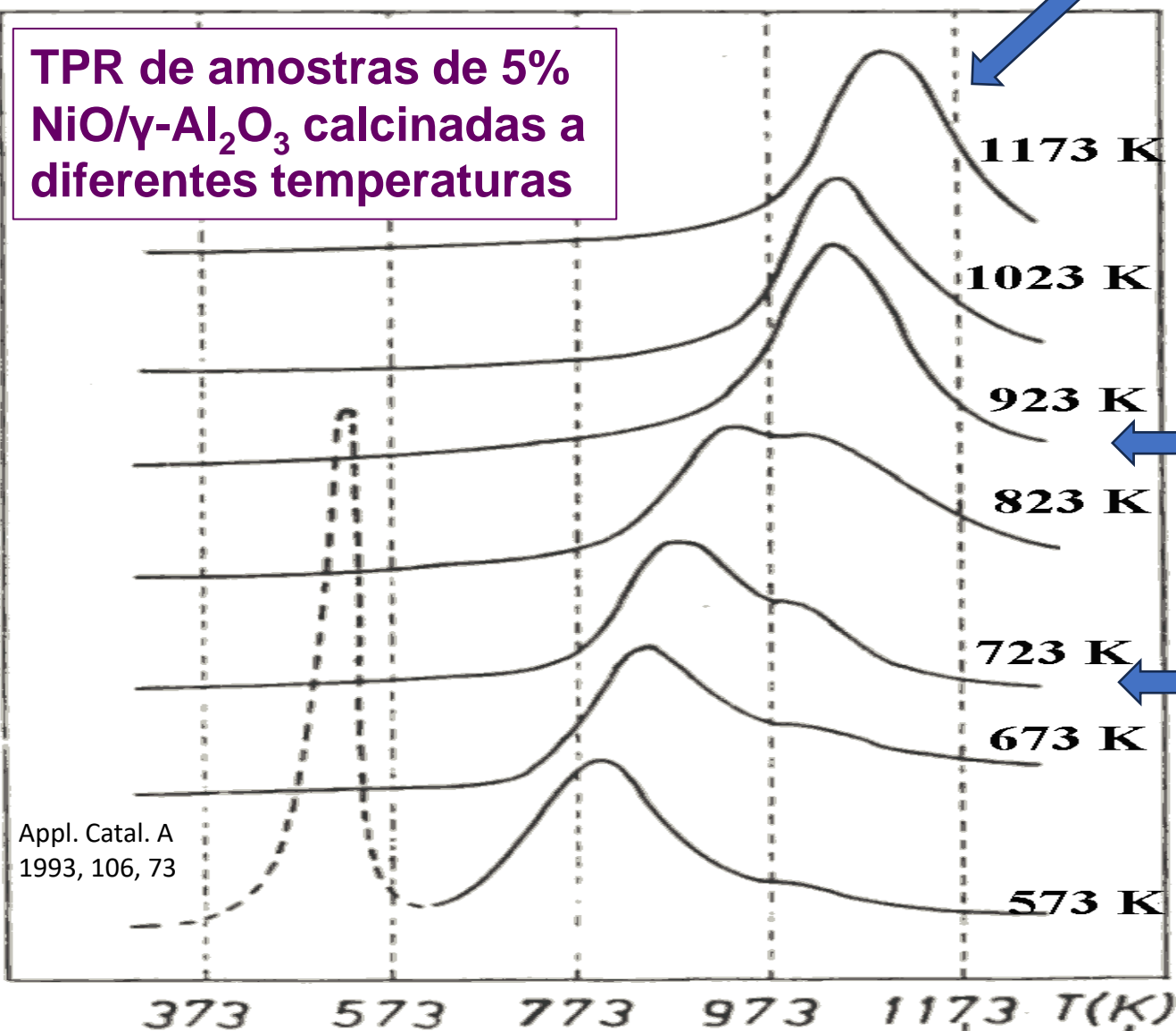
Type of structure in which a metal cation (A) is typically found in tetrahedral coordination, and the other type (B) is found in octahedral coordination. The oxygen atoms form a close-packed arrangement around the metal cations.

Fase de transição entre espécies com pouca interação com o suporte e espinelas
Transition phase between species with little interaction with the support and spinels

Presença do precursor: nitrato de Ni (não foi reduzido na calcinação a 573K)

Presence of the precursor: Ni nitrate (it was not reduced in the calcination at 573 K)

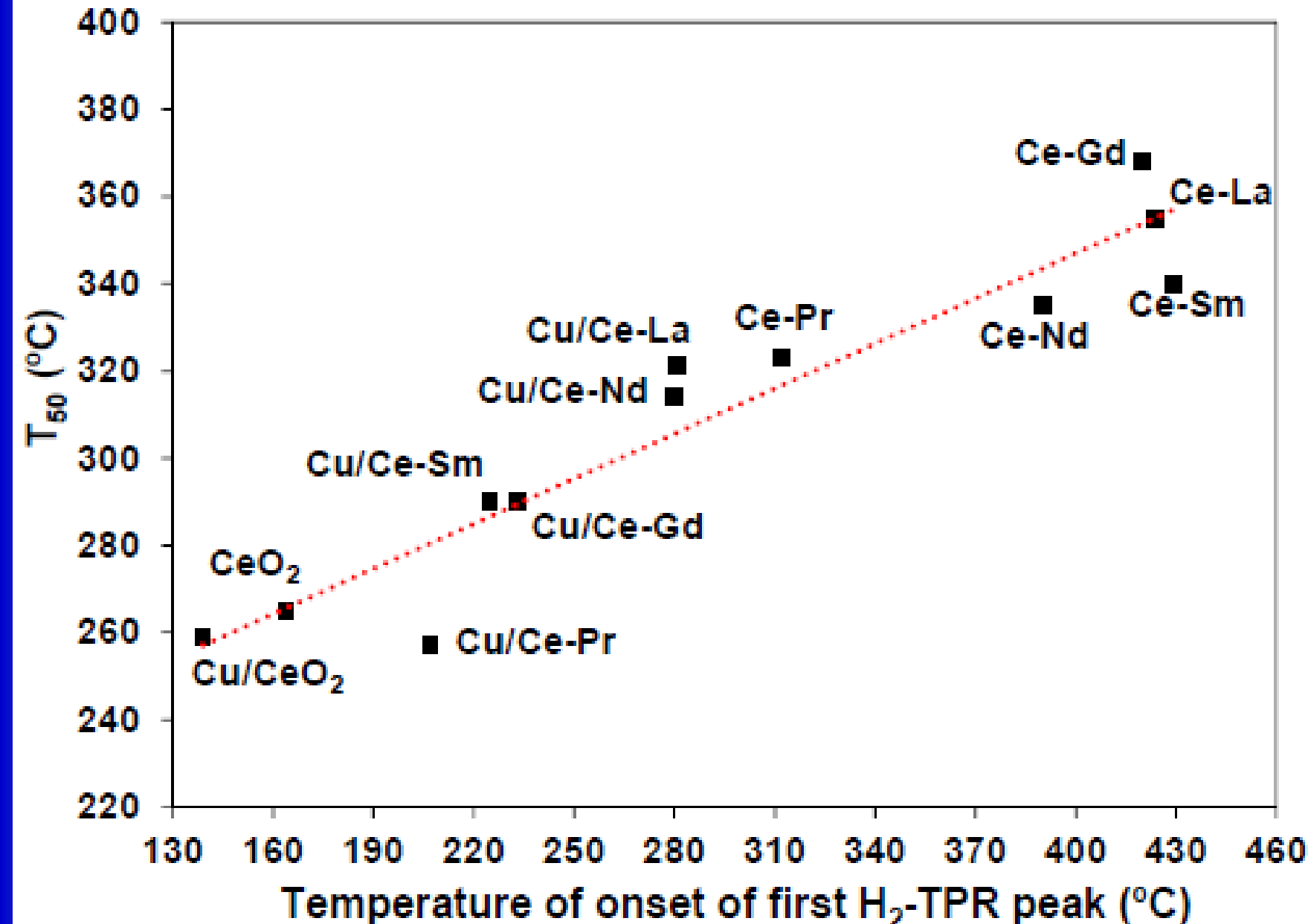
TPR de amostras de 5% $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas



TPR of 5% $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts calcined at different temperatures

Correlação dos resultados de H₂-TPR com a atividade catalítica

Correlation of NH₃-TPD results with the catalytic activity

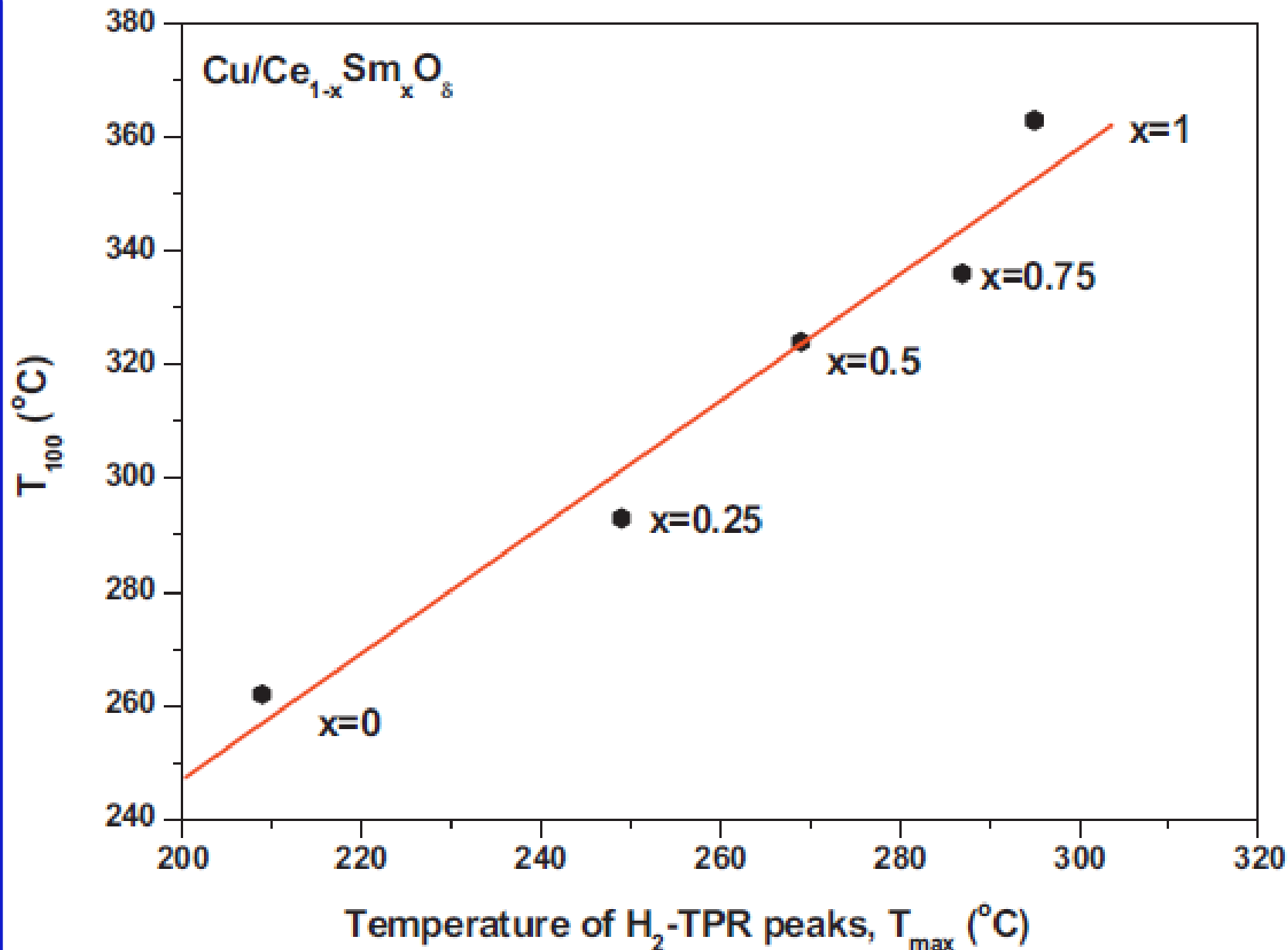


Oxidação de acetato de etilo
(composto orgânico volátil)
Correlação da temperatura de 50% de conversão (T_{50}) com a temperatura a que se inicia o primeiro pico de H₂-TPR para óxidos mistos de Ce

Oxidation of ethyl acetate
(volatile organic compound)
Correlation of the temperature at which the conversion is 50% (T_{50}) with the onset temperature of the first H₂-TPR peak for mixed Ce oxides

Correlação dos resultados de H₂-TPR com a atividade catalítica

Correlation of NH₃-TPD results with the catalytic activity

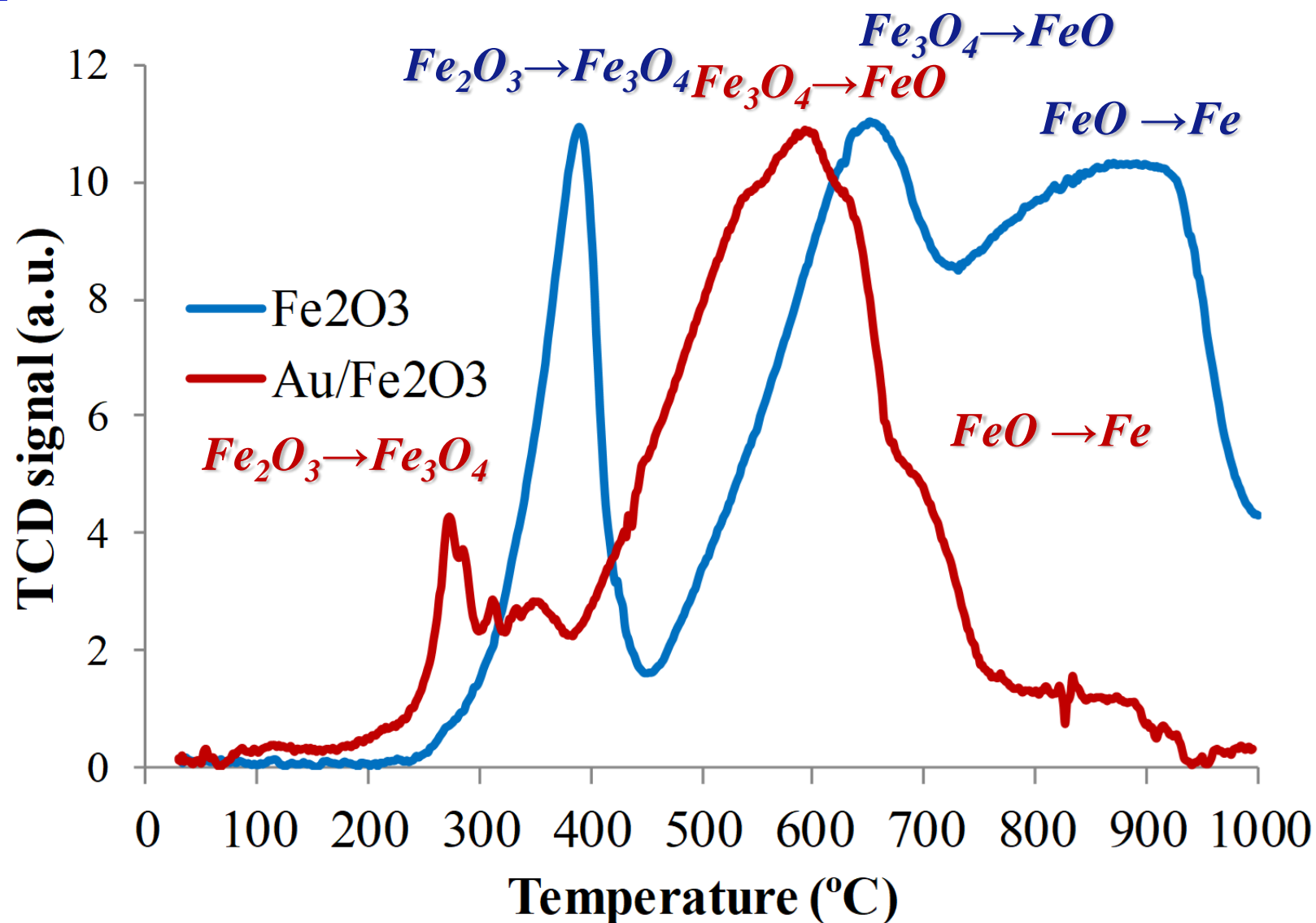


Correlação da temperatura de 100% de conversão (T_{100}) de acetato de etilo em CO₂ com a temperatura do pico máximo de H₂-TPR para óxidos mistos de Ce, Sm e Cu

Correlation of the temperature at which the conversion of ethyl acetate into CO₂ is 100% (T_{100}) with the temperature of the maximum H₂-TPR peak for mixed oxides of Ce, Sm and Cu

Analyse os resultados de H₂-TPR do catalisadores de Fe₂O₃ com e sem Au.

Analyse the H₂-TPR results of Fe₂O₃ catalysts with and without gold.

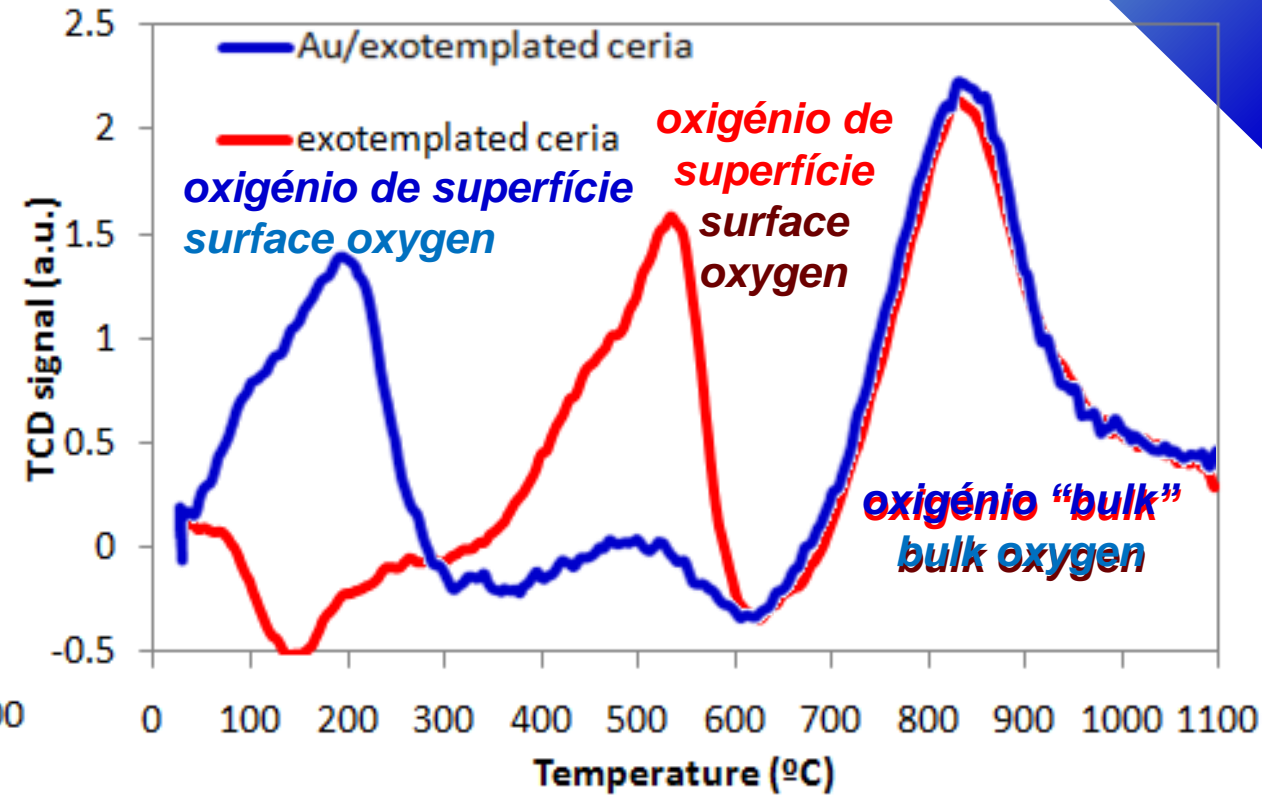
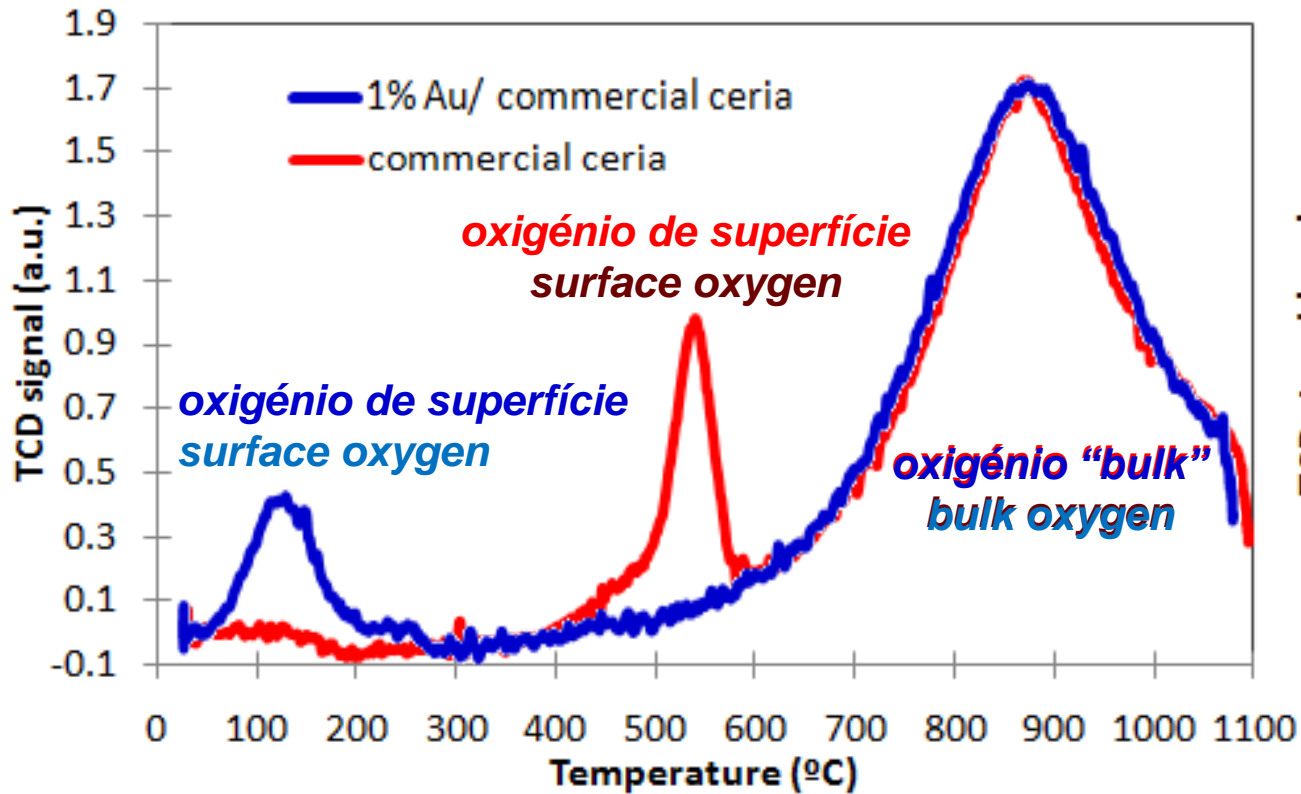


Para o óxido de Fe, a redução da hematite (Fe₂O₃) para magnetite (Fe₃O₄) ocorre a ~400°C. A ~600°C, a redução de Fe₃O₄ para FeO (wustite) ocorre e, finalmente, a redução para Fe, acima de 800°C. A adição de ouro desloca os picos para temperaturas mais baixas, facilitando a redução.

For the iron oxide, the reduction of hematite (Fe₂O₃) to magnetite (Fe₃O₄) occurs at ~400°C. At ~600°C the reduction of Fe₃O₄ to FeO (wustite) occurs and finally the reduction to Fe, above 800°C. The addition of gold shifts the peaks to lower temperatures, thus facilitates reduction.

Analise os resultados de H₂-TPR de catalisadores de CeO₂ com e sem Au.

Analyse the H₂-TPR results of CeO₂ catalysts with and without gold.



S.A.C. Carabineiro et al, Catal. Today 2010, 154, 21; S.A.C. Carabineiro et al, Appl. Catal. A 2010, 381, 150

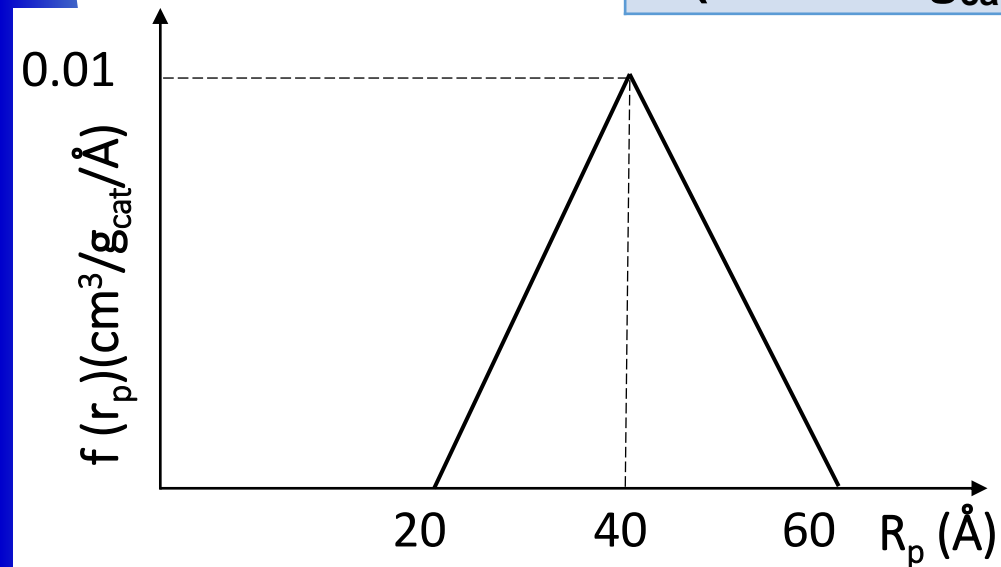
Adicionar Au aos suportes deslocou o pico da redução do oxigénio de superfície (~500°C) para temperaturas muito mais baixas (~100-200 °C), enquanto o pico de oxigénio "bulk" (~800°C) não foi afetado. O suporte exotemplated tem mais oxigénio de superfície que o comercial.

Loading gold onto the supports shifted the peak corresponding to the reduction of surface oxygen to much lower temperatures (~100–200 °C), while the bulk oxygen peak (~800 °C) was not significantly affected. The exotemplating support has more oxygen than the commercial one.

3) Um catalisador metálico suportado em alumina foi sujeito a alguns ensaios tendo em vista a sua caracterização estrutural. Alguns pontos experimentais obtidos para a isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77K são:

A metallic catalyst supported on alumina was subjected to some tests for the purpose of its structural characterization. Some of the experimental points obtained for the equilibrium adsorption isotherm of N_2 at 77K are:

P/P_0	0.01	0.1	0.2	0.5
V (cm ³ PTN/g _{cat})	14.0	23.8	27.8	38.3



Dados/Data:

$$A_m = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecule } (N_2, 77K)$$

$$V_M^L = 34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\sigma = 8.72 \text{ mJ/m}^2$$

A função de distribuição de tamanho de poros determinada a partir da isotérmica de dessorção de N_2 a 77K tem o aspeto representado na figura:

The pore size distribution function determined from the N_2 desorption isotherm at 77K is depicted :

a) Determine a área específica do catalisador por dois processos diferentes, justificando os cálculos. O catalisador tem microporos? Porquê?

a) Determine the specific surface area of the catalyst by two different processes, justifying the calculations. Does the catalyst have micropores? Why?

- a) Determine a área específica do catalisador por dois processos diferentes.
- a) Determine the specific surface area of the catalyst by two different processes.

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

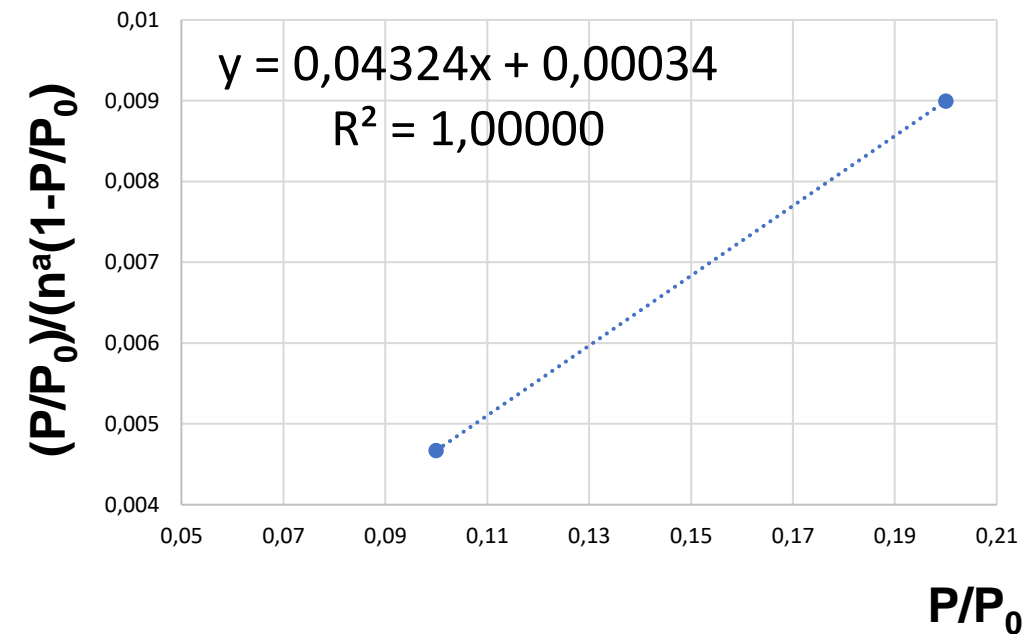
Válida entre $0.05 < P/P_0 < 0.30$
Valid between $0.05 < P/P_0 < 0.30$

P/P_0	0.01	0.1	0.2	0.5
$V \text{ (cm}^3\text{PTN/g}_{\text{cat}})$	14.0	23.8	27.8	38.3

Pontos que podem ser usados
Points that can be used

Representando $(P/P_0)/(V(1-P/P_0))$ em função de P/P_0 obtém-se uma reta de declive $(C-1)/(V_m C)$ e ordenada na origem $1/(V_m C)$, logo $V_m = 1/(\text{declive} + \text{ordenada})$

Plotting $(P/P_0)/(n^a(1-P/P_0))$ versus P/P_0 we obtain a line with slope $(C-1)/(n_m^a C)$ and intercept $1/(V_m C)$, thus $V_m = 1/(\text{slope} + \text{intercept})$



$$V_m = 1/(0.04324 + 0.00034) = 23 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}$$

$$V_m = 23 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}$$

Área total:

Total área:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N A_m = \frac{23 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}}{22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 100 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

1 mol --- 22400 cm³ (volume molar gás perfeito = molar volume of perfect gas = 22.4 dm³ mol⁻¹)
 x ----- 23 cm³

Dados/Data:

A_m = área ocupada por molécula de adsorvido = 16.2 Å²/molécula (para N₂ a 77K)

A_m = Area occupied by an adsorbed molecule = 16.2 Å²/molecule (for N₂ at 77K)

N = número de Avogadro = 6.023 × 10²³ mol⁻¹

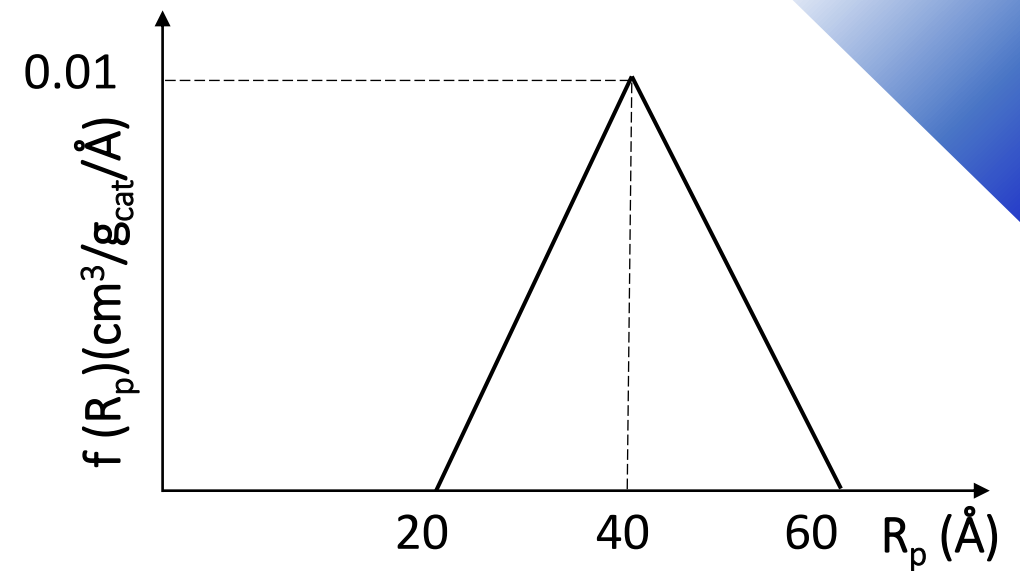
N = Avogadro's number = 6.023 × 10²³ mol⁻¹

n_m^a - número de moles de adsorbato por grama de sólido necessários para formar uma monocamada à superfície

n_m^a - number of moles of adsorbate per gram of solid required to form a monolayer on the surface

$$V_p = \int_{20}^{60} f(R_p) dR_p$$

$$= \frac{(60-20) \cancel{\text{\AA}} \times 0.01 \text{ cm}^3/\cancel{\text{g}_{\text{cat}}/\cancel{\text{\AA}}}}{2} = 0.20 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$$



Para **poros cilíndricos**: $\frac{V}{S} = \frac{R}{2}$ pois: $V = \pi R^2 h$
 For **cylindrical pores**: $\frac{V}{S} = \frac{R}{2}$ as: $S = 2 \pi R h$

$R = 40 \text{ \AA}$ (valor médio)
 (average value)

Logo: $S = \frac{2V}{R} = \frac{2 \times 0.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\cancel{\text{g}_{\text{cat}}}}{40 \times 10^{-10} \cancel{\text{m}}} = 100 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$
 Thus:

O catalisador tem microporos? Porquê?

Does the catalyst have micropores? Why?

O catalisador não tem microporos (todos os poros estão acima de 20\AA , logo são mesoporos).
 The catalyst does not have micropores (all pores are above 20\AA , which are mesopores).

Ainda uma 3ª alternativa:

Still a 3rd alternative:

Single point BET ($P/P_0 \approx 0.3$):
$$\frac{P/P_0}{n^a (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m^a} \frac{P}{P_0}$$

P/P_0	0.01	0.1	0.2	0.5
$V \text{ (cm}^3\text{PTN/g}_{\text{cat}}\text{)}$	14.0	23.8	27.8	38.3

0.2 (único ponto mais próximo de 0.3)
(the only closest value to 0.3)

1 mol --- 22400 cm³ (volume molar gás perfeito = molar volume of perfect gas = 22.4 dm³ mol⁻¹)
x ----- 27.8 cm³

$$x = 1.24 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} = n^a$$

Logo:
$$n_m^a = n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) = 1.24 \times 10^{-3} \times (1 - 0.2) = 9.93 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$$

Thus:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N A_m = 9.93 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 97 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}} \approx 100 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

Dados/Data: $A_m = 16.2 \text{ Å}^2/\text{molecule (N}_2, 77\text{K)}$ $N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$