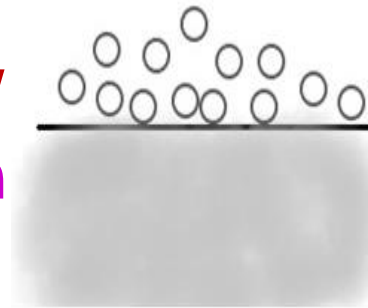


Adsorção

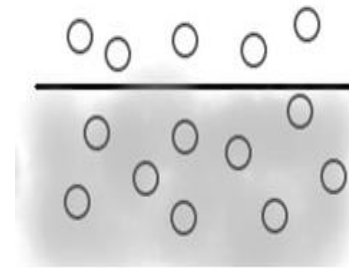
Acumulação de uma substância (**adsorbato**), presente num líquido ou num gás numa superfície sólida (**adsorvente**)



Adsorção / Adsorption
(superfície / surface)



≠



Absorção / Absorption
(interior / inside)

Dois tipos de adsorção

Física (fisissorção): Reversível

As moléculas do adsorvente e do adsorbato interagem por interações fracas (van der Waals), não se formam ligações químicas.

Química (quimissorção): Irreversível,
Há formação de ligações químicas (em geral covalentes) onde seja possível o maior número de coordenação com o substrato.

Adsorption

Accumulation of a substance (**adsorbate**) from a liquid or gas onto a solid surface (**adsorbent**).

Two types of adsorption

Physical (physisorption): Reversible

The molecules of adsorbent and adsorbate interact through **weak forces** (van der Waals), with no formation of chemical bonds.

Chemical (chemisorption): Irreversible
Chemical bonds are formed (typically covalent) at sites that provide the highest possible coordination number with the substrate.

Quimissorção

Técnica mais comum para **determinar a área metálica e dispersão** de um **metal num suporte**.

Adsorção química seletiva de um gás com formação de uma **monocamada** da espécie quimissorvida. O gás tem que ser **adsorvido pelo metal e não pelo suporte**.

A determinação do gás adsorvido pode ser feita por diferentes métodos: **gravimétrico, volumétrico ou cromatográfico**.

A capacidade da **monocamada**, n_m^a , pode calcular-se diretamente a partir do **patamar da isotérmica de adsorção tipo I** ou pela aplicação da equação de Langmuir.

Os **gases mais usados** são o hidrogénio, oxigénio ou monóxido de carbono.

Chemisorption

The most common technique for **determining the metal area and dispersion** of a **metal on a support**.

Selective chemical adsorption of a gas with the formation of a **monolayer** of the chemisorbed species. The gas must be **adsorbed by the metal and not by the support**.

The determination of the amount of adsorbed gas can be done by different methods: **gravimetric, volumetric or chromatographic**.

The **monolayer** capacity, n_m^a , can be calculated directly from the **plateau of the type I adsorption isotherm** or by applying the Langmuir equation.

The **most commonly used gases** are hydrogen, oxygen or carbon monoxide.

Quimissorção

Centros ativos

- Fases ativas suportadas em suportes inertes

Requisitos necessários para a aplicação da técnica:

- Adsorção selectiva
- O adsorbato deverá adsorver seletivamente na fase ativa e não no suporte ou noutros componentes
- A adsorção e a formação da monocamada devem obter-se a pressões e temperaturas moderadas

Chemisorption

Active Centers

- Active phases supported on inert supports.

Required conditions for applying the technique:

- Selective adsorption
- The adsorbate should selectively adsorb onto the active phase and not onto the support or other components
- Adsorption and monolayer formation should be achieved at moderate pressures and temperatures.

Equação de Langmuir

Langmuir Equation

Usa-se para determinar a **área superficial em sólidos microporosos** que apresentam **isotérmicas do tipo I**

Used to determine the **specific surface area in microporous solids** that exhibit **Type I isotherms**

$$\frac{P/P_0}{V} = \frac{1}{K V_m} + \frac{1}{V_m} P/P_0$$

K = Constante empírica (depende da interação entre o gás e a superfície do sólido)

V_m = Capacidade da monocamada (quantidade máxima de gás que pode ser adsorvida por unidade de área da superfície sólida quando todas as posições ativas estão ocupadas)

K = Empirical constant (depends on the interaction between the gas and the solid surface)

V_m = Monolayer capacity (the maximum amount of gas that can be adsorbed per unit area of the solid surface when all active sites are occupied).

Isotérmica tipo Langmuir

- ✓ A estequiometria da adsorção deve ser conhecida
- ✓ H_2 usado como molécula sonda para metais

Precaução:

Dependendo da natureza do metal e da temperatura podem ocorrer fenômenos distintos da quimissorção

Vários metais adsorvem H_2 gerando uma solução de átomos dissolvidos no metal, ou sob a forma de hidretos (e.g., Al, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Mn, Ag e Pt)

A dissolução é pequena e varia com a pressão de H_2

A solubilidade é muito baixa à temperatura ambiente e 1 atm de H_2 , de modo que se poderá desprezar este efeito

Langmuir Isotherm

- ✓ The stoichiometry of adsorption must be known
- ✓ H_2 used as a probe molecule for metals

Precaution:

Depending on the nature of the metal and the temperature, distinct phenomena of chemisorption may occur.

Several metals adsorb H_2 , generating a solution of dissolved atoms in the metal or in the form of hydrides (e.g., Al, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Mn, Ag, and Pt)

The dissolution is small and varies with the pressure of H_2 .

Solubility is very low at room temperature and at 1 atm of H_2 , so this effect can be neglected

Procedimento experimental

- Obtenção de **isotérmica** (quantidade ou volume adsorvido em função da pressão)
- Sistemas **volumétricos**
- Sistemas **gravimétricos**
- Sistemas de **pulsos** (cromatográfico)
- **Dessorção a temperatura programada** de moléculas sonda

A amostra deve ser **reduzida** e colocada em **vácuo** em H_2 durante 2 h (400–500 °C) e após este tratamento deve ser **arrefecida** até à temperatura que se fará a adsorção

A superfície do metal deve estar limpa e completamente disponível para o adsorbato

Experimental Procedure

- **Isotherm** acquisition (amount or volume adsorbed as a function of pressure)
- **Volumetric Systems**
- **Gravimetric Systems**
- **Pulse Systems (Chromatographic)**
- **Temperature-programmed desorption of probe molecules**

The sample should be **reduced** and placed in **vacuum** in H_2 for 2 h (400–500 °C) and after this treatment it should be **cooled** to the temperature at which adsorption will take place

The metal surface should be clean and fully available for the adsorbate

Dispersão metálica e área metálica

- Isotérmica de Langmuir (monocamada)
- Estequiometria de adsorção

Pode saber-se o número de átomos metálicos à superfície (n_s) dependendo do metal

Calcula-se a área coberta por um átomo metálico (área metálica)

Área Metálica:
Metallic Area: $S_M = n_m^a N n / n_s$

n_m^a - quantidade adsorvida (mol/g_{cat}) para formar a monocamada
 n - nº átomos por molécula adsorvida
 n_s - nº de átomos na superfície por unidade de área (tabelado)
 y - fração ponderal do metal no catalisador
 M - massa molar do metal
 N - nº de Avogadro

Metal Dispersion and Metal Area

- Langmuir Isotherm (monolayer)
- Adsorption stoichiometry

The number of surface metal atoms (n_s) can be known based on the given metal

The area covered by a metal atom can be calculated (metallic area)

Dispersão Metálica:
Metallic Dispersion: $D_M = \frac{S_M n_s}{N y / M} = \frac{n_m^a n M}{y}$

n_m^a - amount adsorbed (mol/g_{cat}) to form the monolayer
 n - number of atoms per adsorbed molecule
 n_s - number of atoms on the surface per unit area (tabulated)
 y - weight fraction of the metal in the catalyst
 M - molar mass of the metal
 N - Avogadro's number

Cristalites esféricas Spherical Crystallites



$$d_p = 6 y / \rho S_M$$

Cristalites cúbicas Cubic Crystallites



$$d_p = 5 y / \rho S_M$$

Onde/where: ρ = densidade do metal (g/cm³); ρ = metal density (g/cm³)

A fórmula de **Scherrer** permite também obter o **diâmetro médio** das **cristalites metálicas** por difração de raios X:

The **Scherrer formula** also allows obtaining the **average diameter** of **metallic crystallites** through X-ray diffraction:

$$d_p = K \lambda / b \cos\theta$$

K- constante que depende da forma das cristalites (aproximadamente 1)

λ - comprimento de onda da radiação X (1.54 Å)

b - largura corrigida = $(b_{obs}^2 - b_{inst}^2)^{1/2}$

b_{obs} - largura a meia altura (radianos)

b_{inst} - obtém-se por calibração do aparelho

θ – ângulo de Bragg (radianos)

K - constant that depends on the shape of the crystallites (approximately 1)

λ - wavelength of radiation X (1.54 Å)

b - corrected width = $(b_{obs}^2 - b_{inst}^2)^{1/2}$

b_{obs} - full width at half maximum (radians)

b_{inst} - obtained through apparatus calibration

θ – Bragg's angle (radians)

- e) Determine a área específica do metal, o tamanho médio das cristalites e a sua dispersão.
 e) Calculate metal specific surface area, average size of crystallites and their dispersion.

Área metálica:
Metallic área: $S_M = n_m^a N n/n_s$ (Quimissorção/Chemisorption)

Onde/where:

n_m^a = **moles** adsorbato/grama de sólido necessários para formar uma monocamada à superfície = **moles** of adsorbate per gram of solid needed to form a surface monolayer

N = número de Avogadro = Avogadro's number = $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

n = número de átomos por molécula adsorvida = number of atoms per adsorbed molecule ($n=2$, N_2)

n_s = número de átomos na superfície por unidade de área (valor tabelado) = 1.63×10^{19} átomos Fe/m²
 = number of atoms on the surface per unit area (tabulated value) = 1.63×10^{19} atoms Fe/m²

Dados: Quantidade de H₂ adsorvido que satura a superfície à temperatura de 50°C é **0.85 cm³** PTN/g_{cat}.

Data: Quantity of H₂ adsorbed that saturates the surface at a temperature of 50°C is **0.85 cm³** NPT/g_{cat}.

$$S_M = n_m^a N n/n_s = \frac{0.85 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}}{22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times \frac{2 \text{ atoms}}{1.63 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2} = 2.8 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

1 mol --- 22400 cm³ (volume molar gás perfeito = molar volume of perfect gas = 22.4 dm³ mol⁻¹)
 x-----0.85 cm³

$$S_M = 2.8 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

Considerando partículas esféricas:
 Considering spherical particles:

$$\frac{\text{volume}}{\text{area}} = \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{d}{6}$$

pois diâmetro = 2×raio
 as diameter = 2×radius

Logo:
 Thus:

$$S = \frac{6V}{d} = \frac{6m}{\rho d}$$

pois:
 as:

$$\rho = m/V \Leftrightarrow V = m/\rho$$

Ou seja:
 That is:

$$S_M = \frac{6y}{\rho d_p} \Leftrightarrow d_p = 6y / \rho S_M = \frac{6 \times 0.005}{7.6 \text{ g/cm}^3 \times 2.8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}} = 1.36 \times 10^{-7} \text{ cm} = 13.6 \text{ \AA}$$

$$D_M = \frac{S_M n_s}{N y / M} = \frac{2.8 \text{ m}^2/\text{g} \times 1.63 \times 10^{19} \text{ atoms m}^{-2}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1} \times 0.005 / 55.85 \text{ g mol}^{-1}} = 0.847 \text{ (84.7\%)}$$

M.M.

Dados/Data:

$$\rho = 7.6 \text{ g/cm}^3$$

$$n_s = 1.63 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2$$

$$y = 0.5 \% \text{ Fe}$$

$$\text{M.M.}(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol}$$

1) Foi determinada a isotérmica de adsorção de hidrogénio a 300K sobre um catalisador de níquel suportado em alumina (quimissorção):

The adsorption isotherm of hydrogen at 300K on a nickel catalyst supported on alumina (chemisorption) was determined:

P (mm Hg)	0.56	1.23	2.04	4
n^a ($\mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	4.17	4.67	4.95	5.26

($n^a - n^0$ moles de adsorbato por grama de adsorvente)

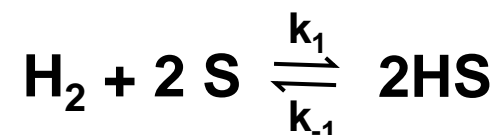
($n^a - n^0$ moles of adsorbate per gram of adsorbent)

Calcule a área metálica do referido catalisador.

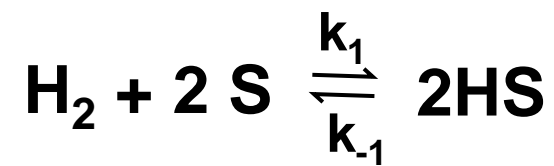
Calculate the metallic surface area of the mentioned catalyst.

Adsorção dissociativa de H_2 :

Dissociative adsorption of H_2 :



onde S é um centro vazio na superfície e HS é um centro S com H adsorvido
where S is a vacant site on the surface, and HS is an S center with adsorbed H



No equilíbrio as **velocidades** de ambas as reações são iguais:

At equilibrium, the **rates** of both reactions are equal:

$$r_1 = r_{-1}$$

ou seja,
that is,

$$k_1 P_{\text{H}_2} [\text{S}]^2 = k_{-1} [\text{HS}]^2$$

logo:
thus:

$$k_1 P_{\text{H}_2} (1-\theta)^2 = k_{-1} \theta^2$$

onde:

θ - fração da superfície coberta pelo gás = número de centros de adsorção ocupados / número de centros de adsorção disponíveis

$1-\theta$ - fração da superfície não coberta = número de centros de adsorção não ocupados / número de centros de adsorção disponíveis

where:

θ - fraction of the surface covered by the gas = number of occupied adsorption sites / number of available adsorption sites

$1-\theta$ - fraction of the surface not covered = number of unoccupied adsorption sites / number of available adsorption sites

sendo

being: $k_1 P_{H_2} (1-\theta)^2 = k_{-1} \theta^2$

A **constante de equilíbrio K** será:
The **equilibrium constant** will be:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta^2}{P_{H_2} (1-\theta)^2}$$

logo:
thus: $K P_{H_2} = \frac{\theta^2}{(1-\theta)^2}$

ou seja:
that is: $\sqrt{K P_{H_2}} = \frac{\theta}{1-\theta}$

que fica:
which is: $\sqrt{K P_{H_2}} - \theta \sqrt{K P_{H_2}} = \theta$

ou seja:
that is: $\sqrt{K P_{H_2}} = \theta + \theta \sqrt{K P_{H_2}}$

Evidenciando θ , fica:
Highlighting θ , we have: $\sqrt{K P_{H_2}} = \theta (1 + \sqrt{K P_{H_2}})$

logo:
thus: $\theta = \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}$

$$\theta = \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}$$

ou seja:
that is:

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}$$

uma vez que:
since: $\theta = \frac{n^a}{n_m^a}$

onde:

n^a - número de moles de adsorbato por grama de adsorvente,

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

where:

n^a - number of moles of adsorbate per gram of adsorbent,

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

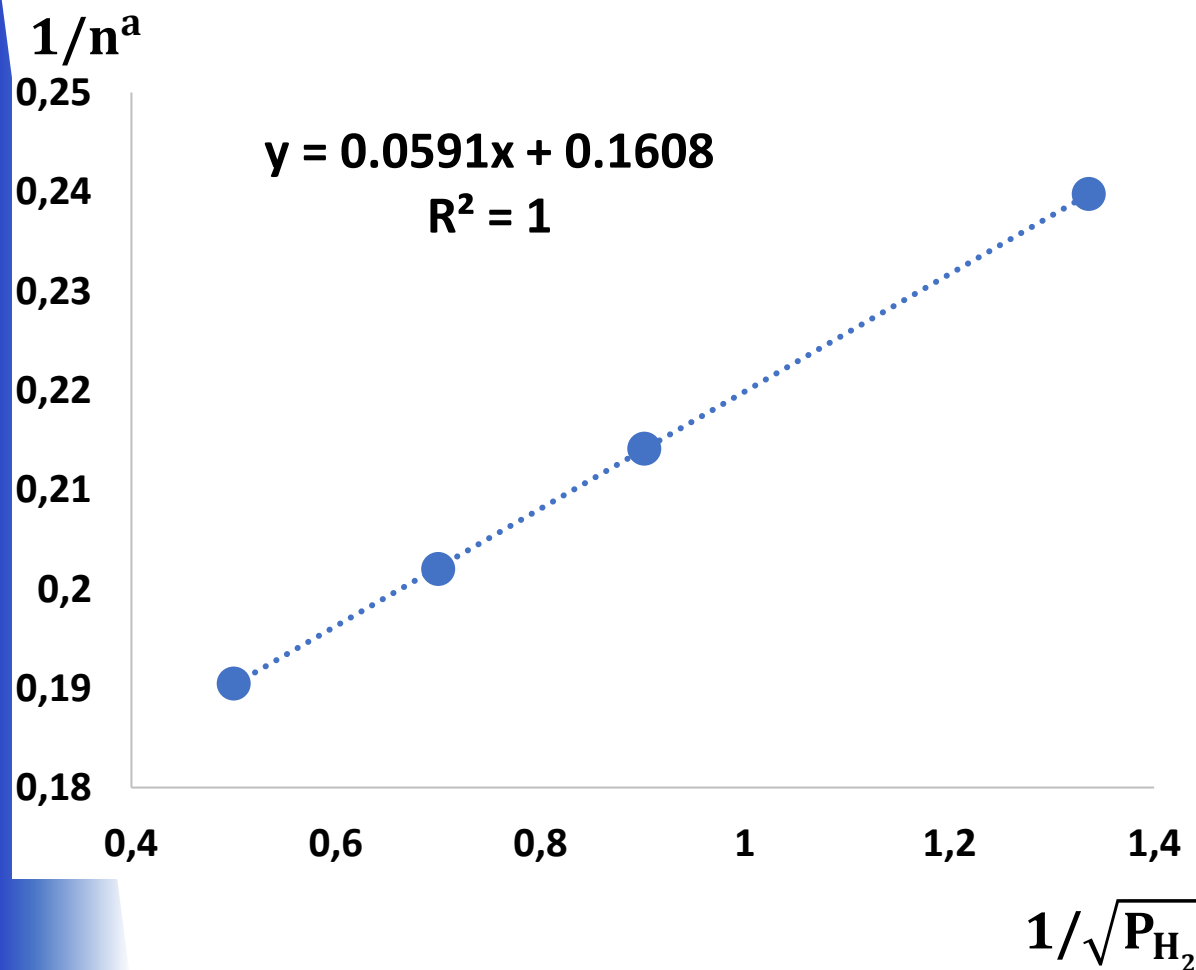
invertendo:
inverting: $\frac{n_m^a}{n^a} = \frac{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}{\sqrt{K P_{H_2}}}$

ou seja:
that is: $\frac{n_m^a}{n^a} = \frac{1}{\sqrt{K P_{H_2}}} + 1$

dividindo por n_m^a :
dividing by n_m^a : $\frac{1}{n^a} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{1}{n_m^a \sqrt{K}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P_{H_2}}}$

$$\frac{1}{n^a} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{1}{n_m^a \sqrt{K}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

Representando : $\frac{1}{n^a}$ vs $\frac{1}{\sqrt{P_{H_2}}}$:
Plotting:



P	0.56	1.23	2.04	4
n^a	4.17	4.67	4.95	5.26
1/√P_{H₂}				
1/n^a				

Da **regressão linear**:

From the linear regression:

$$\frac{1}{n_m^a} = 0.1608 \text{ g}_{\text{cat}}/\mu\text{mol}$$

$$\frac{1}{n_m^a \sqrt{K}} = 0.0591 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ mmHg}^{1/2}/\mu\text{mol}$$

ou seja: $n_m^a = 1/0.1608 = 6.25 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$

that is: $K = [1/(6.25 \times 0.0591)]^2 = 7.16 \text{ mm Hg}$

$$n_m^a = 6.25 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$$

Área metálica:
Metallic área:

$$S_M = n_m^a N n/n_s$$

onde:

N – número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

n - número de átomos por molécula adsorvida ($n=2$, para H_2)

n_s - número de átomos na superfície por unidade de área
 (valor tabelado, **$n_s(\text{Ni})$** = $1.54 \times 10^{19} \text{ átomos m}^{-2}$)

where:

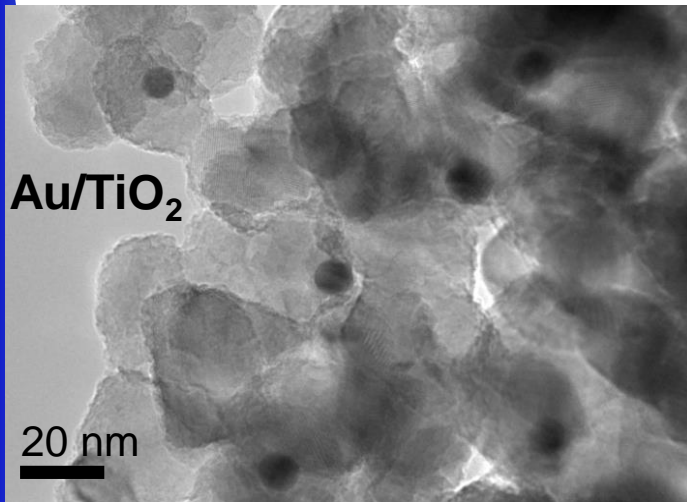
N - Avogadro's number ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

n - number of atoms per adsorbed molecule ($n=2$, for H_2)

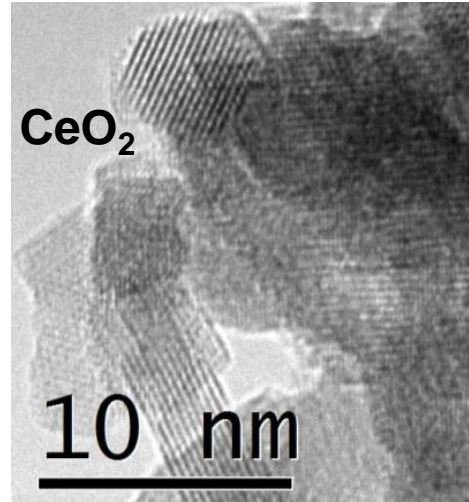
n_s - number of atoms on the surface per unit area
 (tabulated value, **$n_s(\text{Ni})$** = $1.54 \times 10^{19} \text{ atoms m}^{-2}$)

$$S_M = \frac{6.25 \times 10^{-6} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2 \text{ atoms}}{1.54 \times 10^{19} \text{ atoms m}^{-2}} = 0.49 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

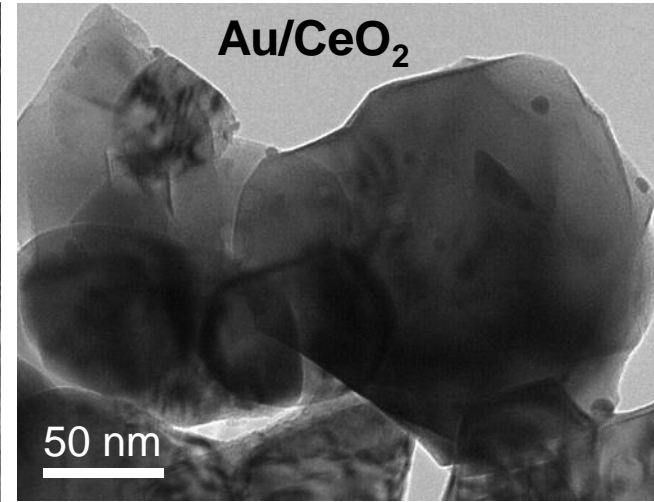
Microscopia electrónica de transmissão (TEM) dá uma **imagem real** do catalisador permitindo determinar a **distribuição dos diferentes tamanhos das partículas**



S.A.C. Carabineiro et al, St. Surf. Sci. Catal. 2010, 175, 629

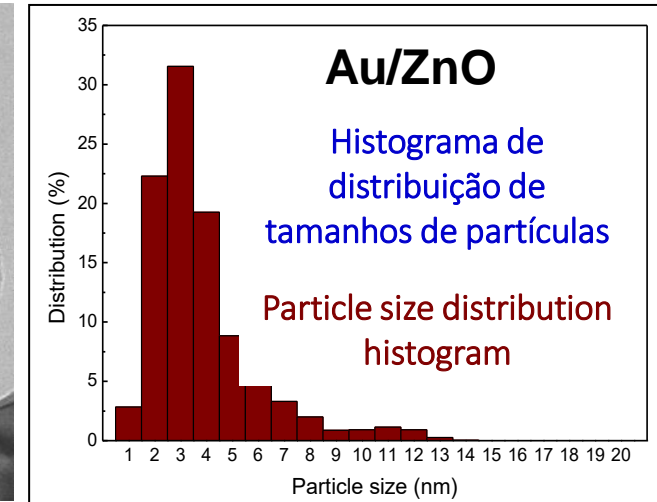


S.A.C. Carabineiro et al, Appl. Catal. A 2010, 381, 150



S.A.C. Carabineiro et al, Catal. Today 2010, 154, 21

Transmission Electron Microscopy (TEM) provides a **real image** of the catalyst, allowing to determine the **distribution of different particle sizes**



S.A.C. Carabineiro et al., J. Catal. 2010, 273, 191

Os diâmetros determinados pelas várias técnicas não são comparáveis, pois correspondem a médias diferentes:

- Difração de raios X - média em **volume**
- Quimissorção - média em **área**

Através da TEM podemos calcular qualquer uma das médias

The diameters determined by various techniques are not comparable because they correspond to different averages:

- **X-ray Diffraction - average in volume**
- **Chemisorption - average in area**

Any of the following averages can be calculated by TEM

Microscópio TEM

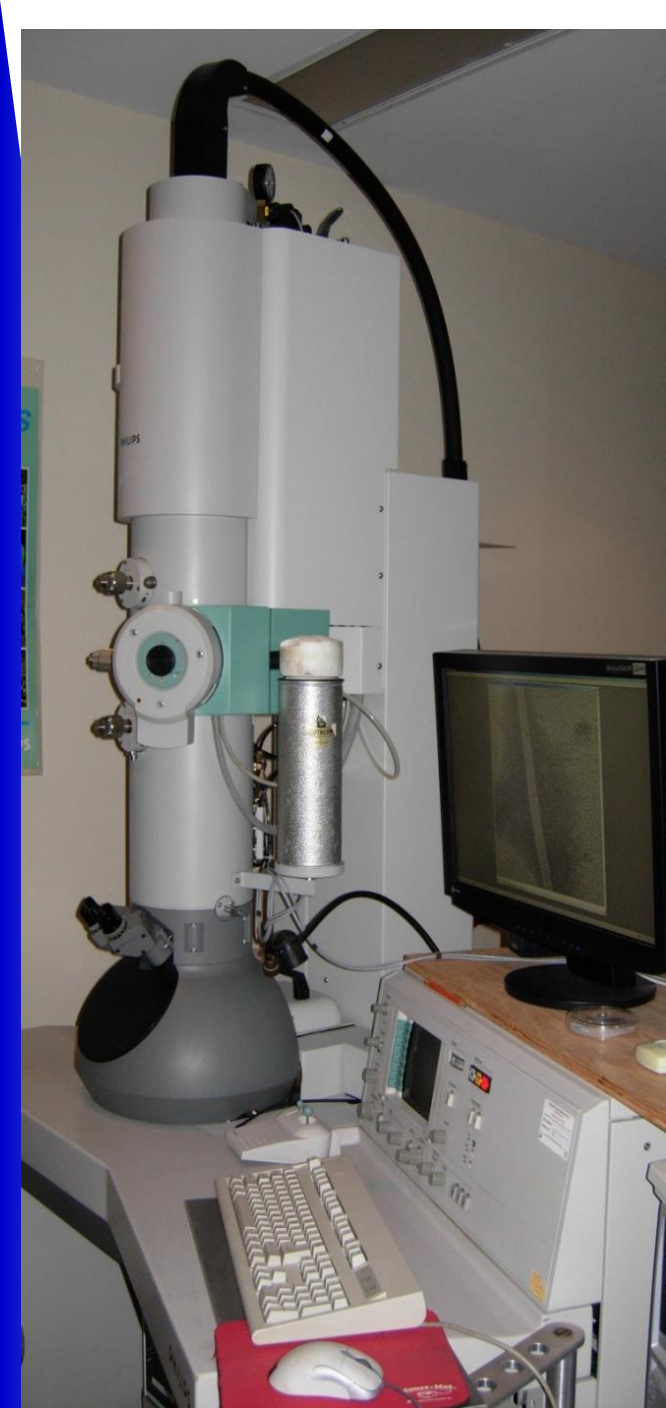
TEM Microscope

Um **feixe de elétrons** é transmitido através da amostra a analisar, interagindo com ela. Forma-se uma **imagem**, que é ampliada e focada.

Um microscópio TEM inclui um **sistema de vácuo**, por onde os elétrons passam, uma **fonte de emissão de elétrons** para a geração do fluxo dos mesmos, uma série de lentes eletromagnéticas, bem como placas eletrostáticas. As duas últimas permitem que o operador guie e manipule a amostra conforme necessário.

A **beam of electrons** is transmitted through specimen, interacting with it. An **image** is formed, being magnified and focused onto an imaging device, such as a fluorescent screen, or a camera.

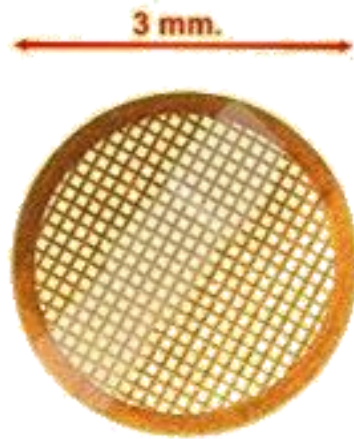
A TEM microscope includes a **vacuum system** in which the electrons travel, an **electron emission source** for generation of the electron stream, a series of electromagnetic lenses, as well as electrostatic plates. The latter two allow the operator to guide and manipulate the beam as required.



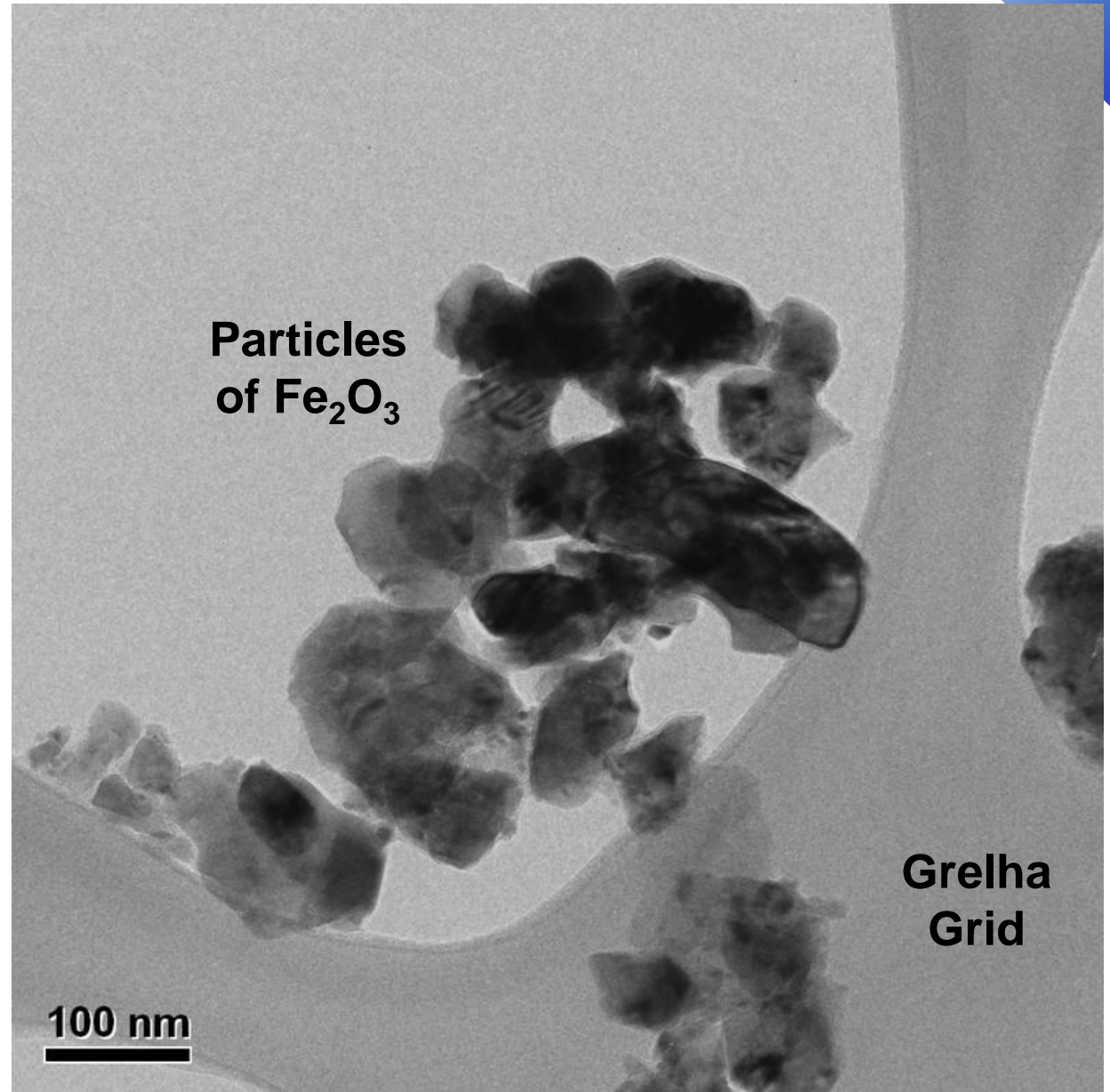
Preparação das amostras TEM

TEM sample preparation

As **partículas da amostra** são dispersas num **líquido volátil** para garantir uma suspensão homogênea. Uma gota da suspensão é colocada na **grelha** revestida e observada após evaporação completa.



The fine **sample particles** are dispersed in a **volatile liquid** (e.g. ethanol) to ensure a homogenous suspension. A droplet of the suspension is placed on the coated **grid** and observed after complete evaporation.

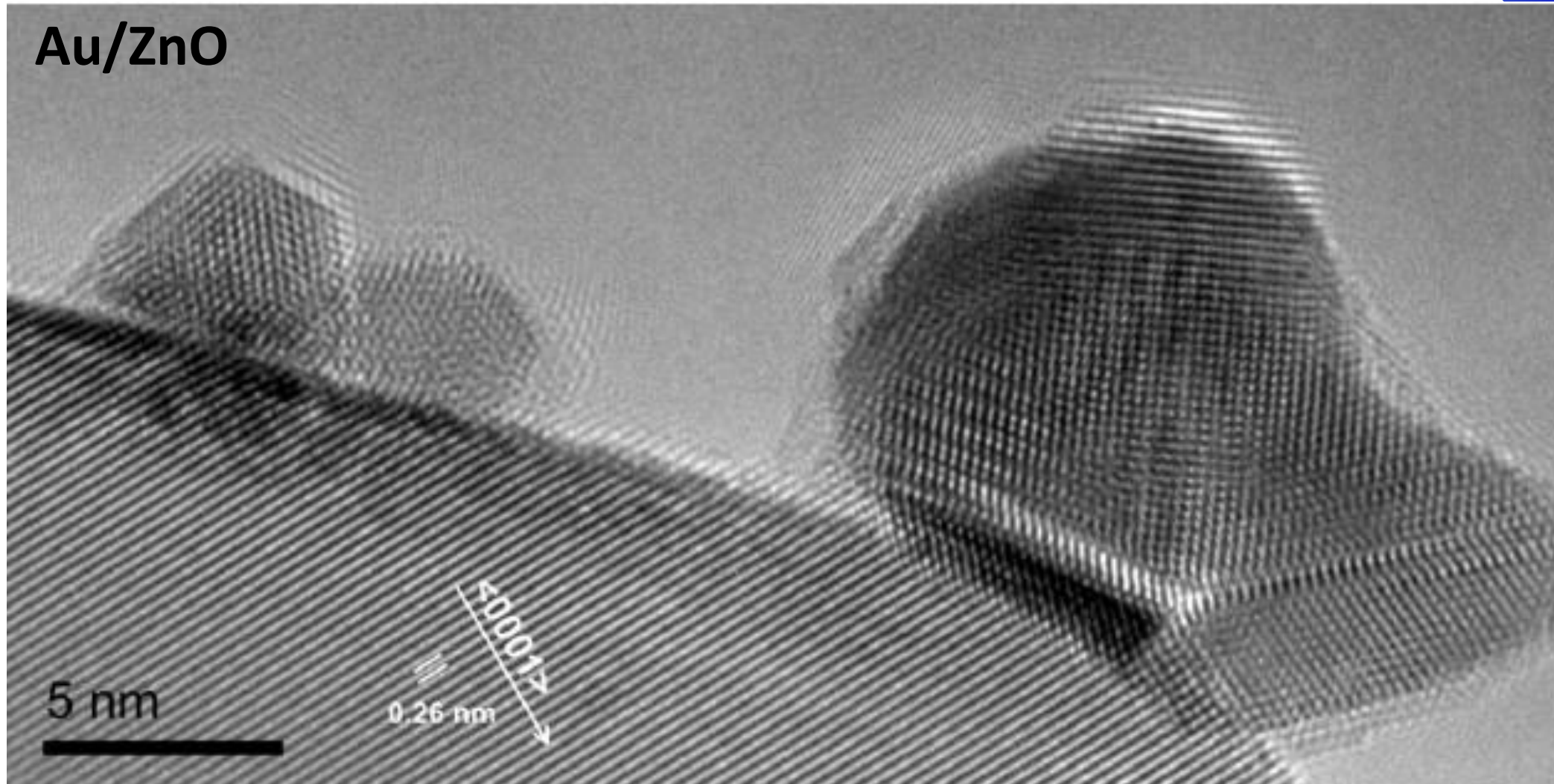


Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM)

Permite obter imagens **em escala atômica** (planos atômicos de ZnO e Au são visualizados com precisão)

A technique that permits imaging **at the atomic scale** (atomic planes of ZnO and Au are seen with precision)



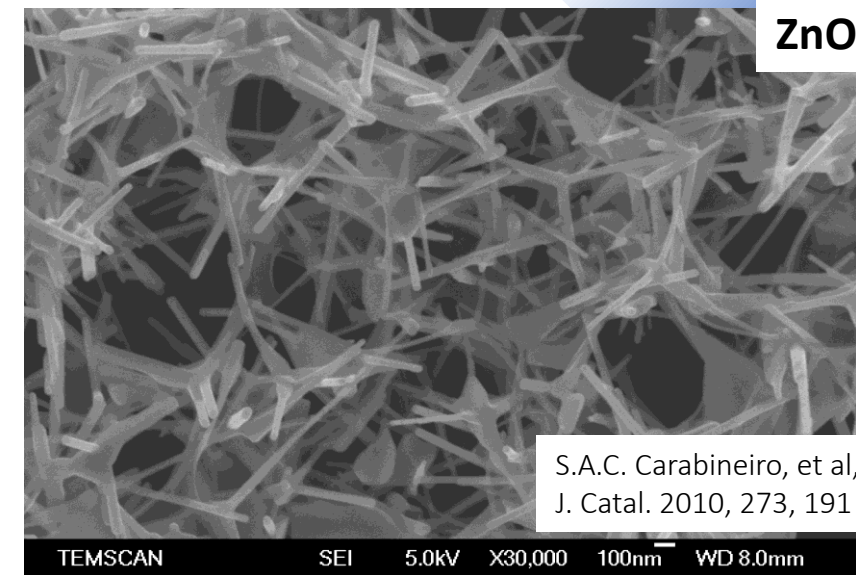
Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM)

Amostras são analisadas num microscópio eletrónico que produz **imagens por varrimento** com um feixe de eletrões de alta energia. Os eletrões interagem com os átomos da amostra, gerando sinais que resultam das interações do feixe de eletrões com átomos na superfície ou próximos à superfície da amostra.

A amostra deve ser **condutiva** para evitar o carregamento e **compatível com vácuo**.

Samples are analyzed on electron microscope that produces **images by scanning** with a high-energy beam of electrons. The electrons interact with the sample atoms, producing signals that result from interactions of the electron beam with atoms at or near the surface of the sample. Sample must be **conductive** to prevent charging and **vacuum compatible**.

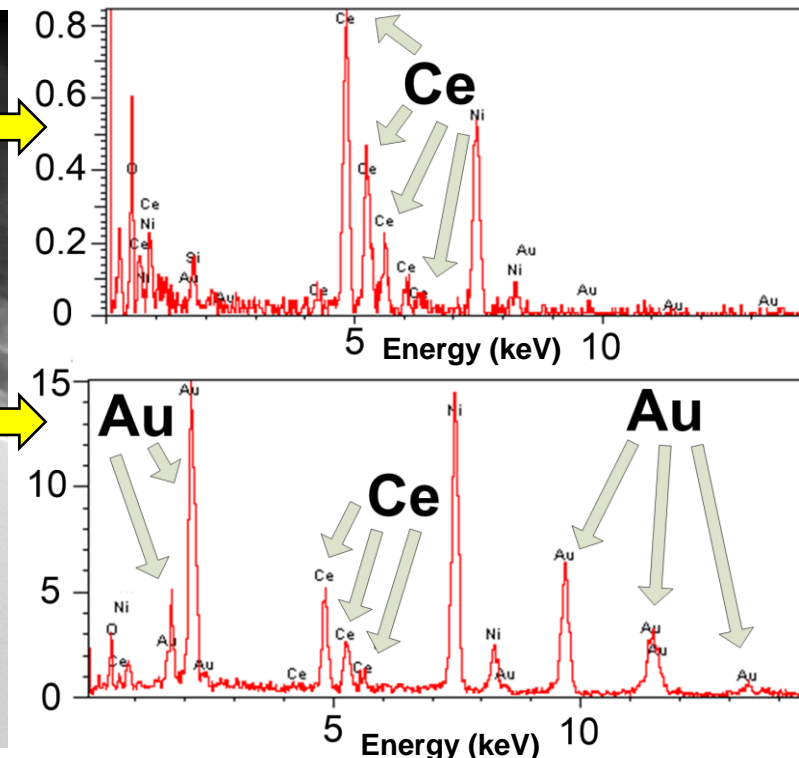
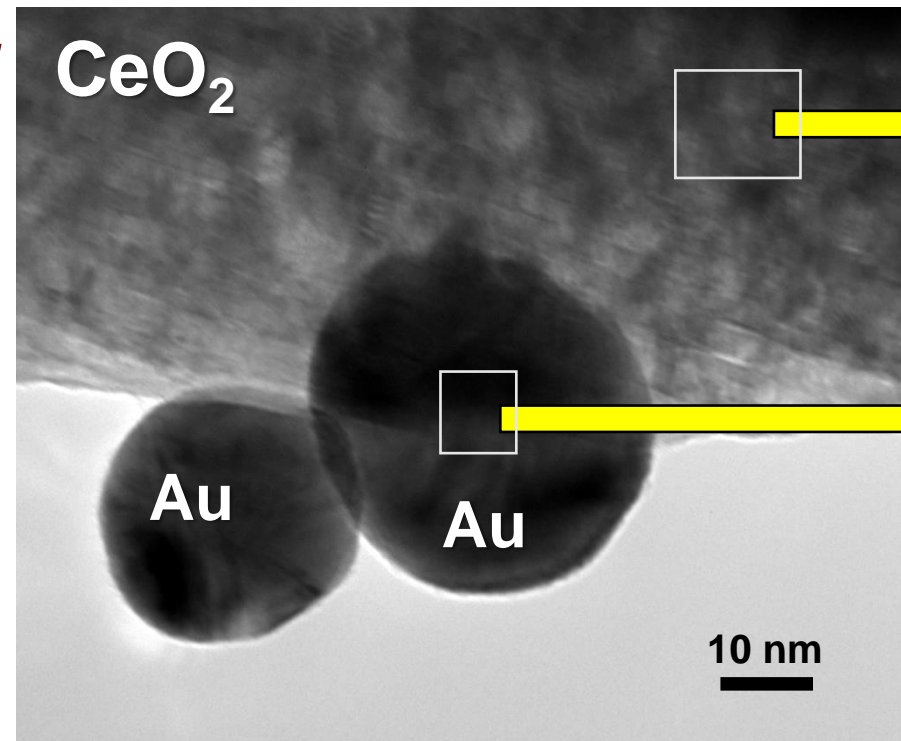


Espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS)

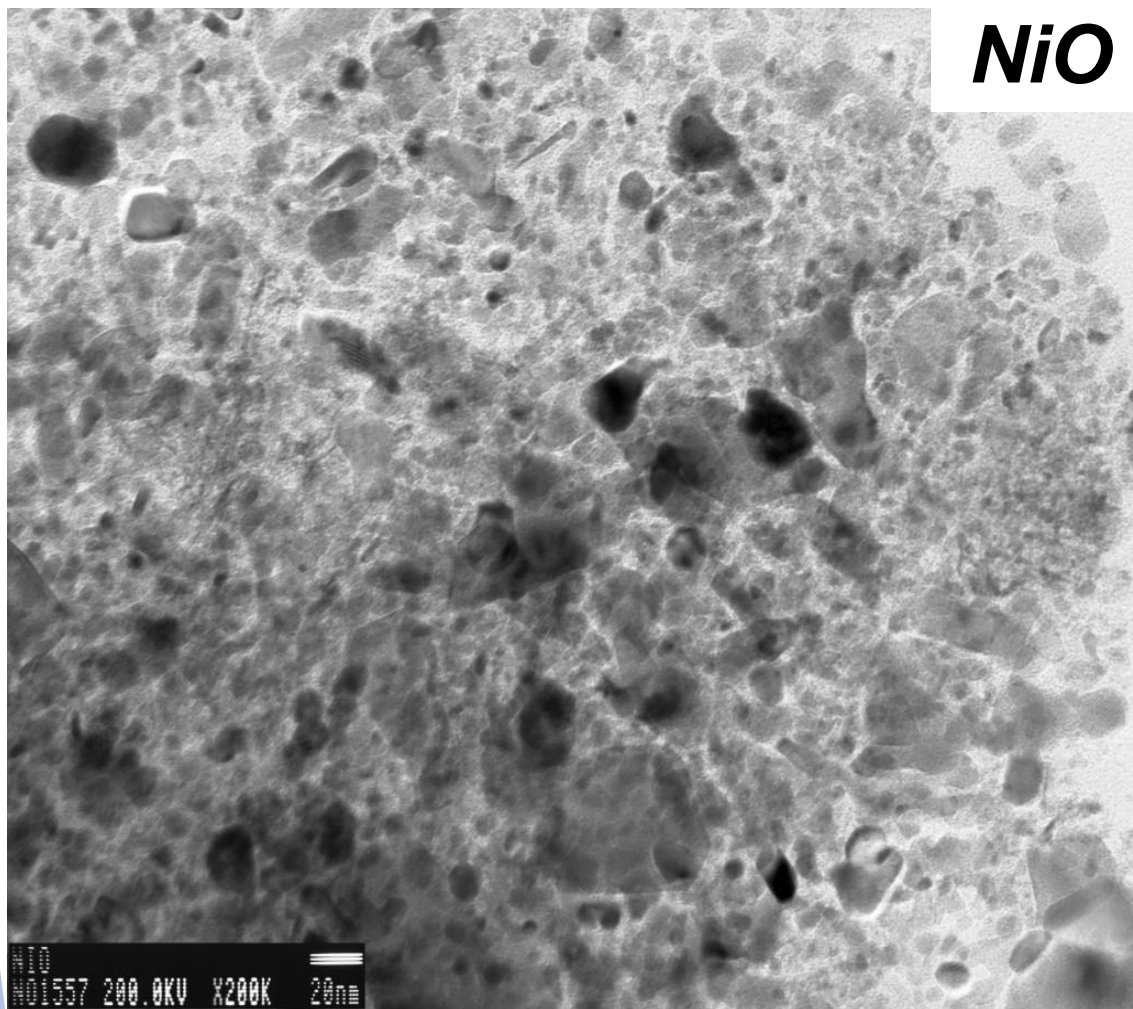
Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS)

EDS é usada para a **caracterização química** e **análise elemental** de uma amostra ou de parte dela, a selecionar. Baseia-se nas interações entre elétrons e a matéria, resultando na geração de raios X característicos. A **análise qualitativa e quantitativa** dos **elementos** realiza-se medindo a energia e intensidade desses raios X. Frequentemente, essa técnica é realizada em conjunto com SEM, TEM ou HRTEM.

EDS is used for **chemical characterization** and **elemental analysis** of a sample or part of it, to be selected. It is based on interactions between electrons and matter, where characteristic X-rays are generated. **Qualitative and quantitative elemental analysis** is possible by measuring the energy and intensity of these X-rays. Is often carried out in connection with SEM or (HR)TEM.

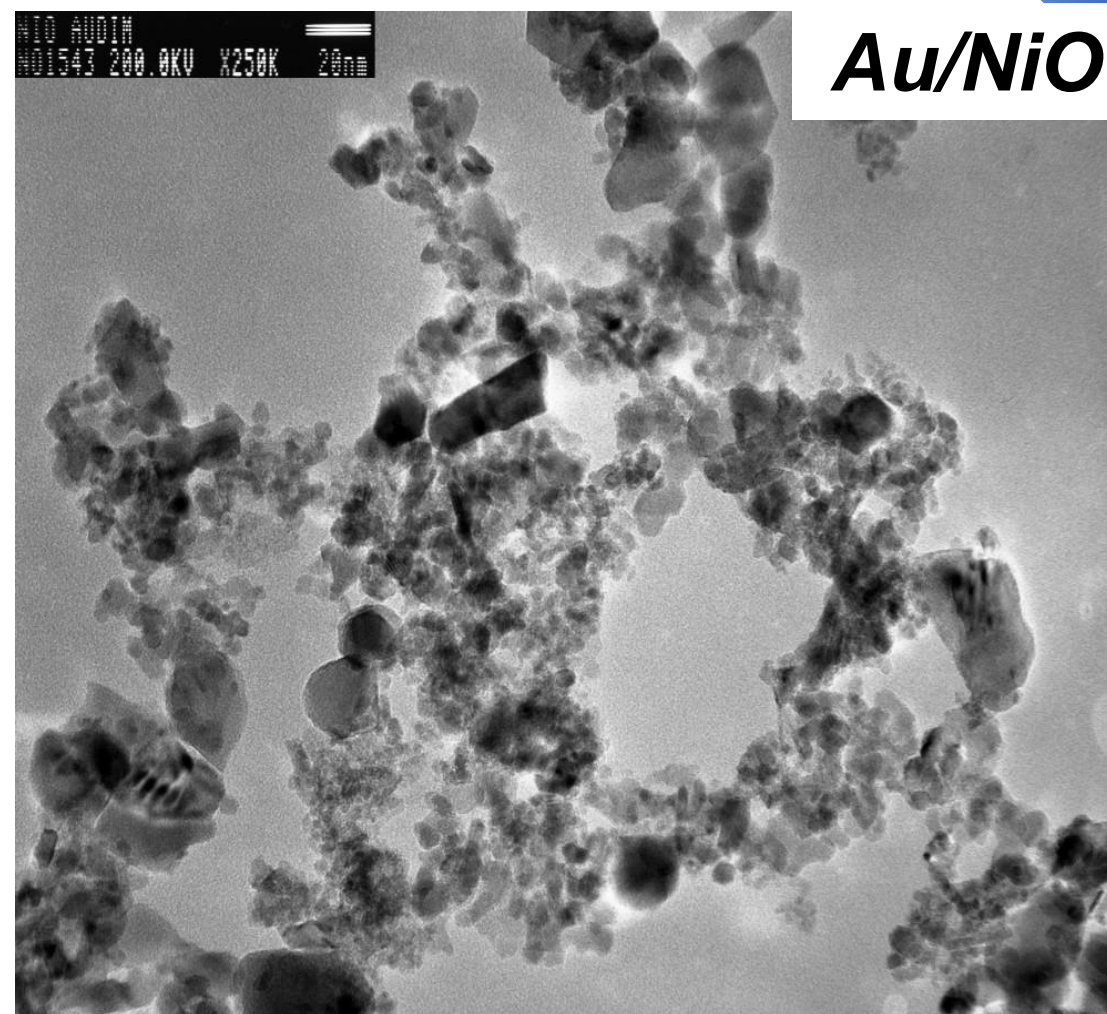


Casos complicados



NiO

Complicated cases



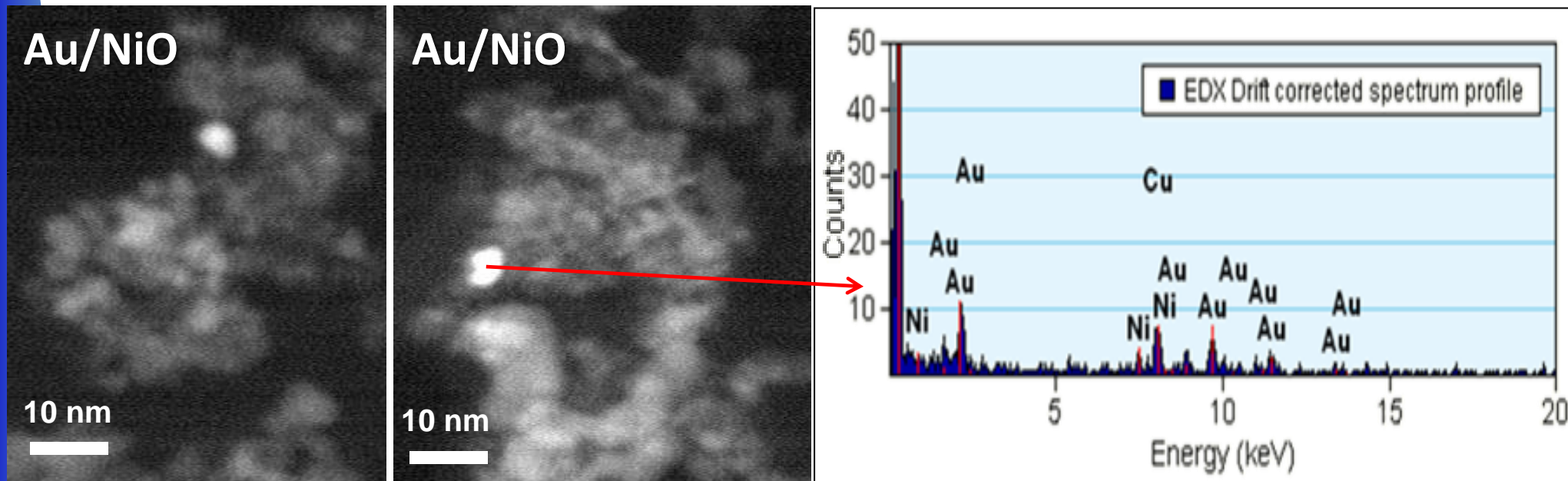
Au/NiO

As partículas do suporte (NiO) têm tamanho e aparência semelhantes às partículas de ouro
Particles of the NiO support have similar size and appearance as the gold particles

High-angle annular dark-field (HAADF) imaging

Útil quando visualização e identificação adequadas não são possíveis por (HR)TEM. Permite mapear amostras num microscópio de transmissão por varrimento (STEM). As imagens são formadas pela coleta de elétrons termicamente dispersos com um detetor de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). É muito sensível a variações no número atômico dos átomos, permitindo a formação de imagens de **contraste Z**.

Useful when proper visualization and identification is not possible by (HR)TEM. It is a method of mapping samples in a scanning transmission electron microscope (STEM). Images are formed by collecting thermally scattered electrons with a high-angle annular dark-field detector (HAADF).



*It is highly sensitive to variations in the atomic number of atoms in the sample, allowing **Z-contrast** images to be formed.*

Exemplo de histograma e de cálculo do tamanho médio das partículas

Example of a histogram and calculation of the average particle size

