

# Caracterização textural de sólidos Textural characterization of solids

A **textura** de um catalisador é definida pela **geometria dos espaços vazios** nos grãos do catalisador e determina a **porosidade**.

The **texture** of a catalyst is defined by the **geometry of the empty spaces** within the catalyst grains and determines the **porosity**.

A **caracterização textural** é essencial para compreender o comportamento do catalisador, nomeadamente:

The **textural characterization** is essential for understanding the behavior of the catalyst, namely:

Área específica (S)

Volume específico de poros ( $V_p$ )

Porosidade (e)

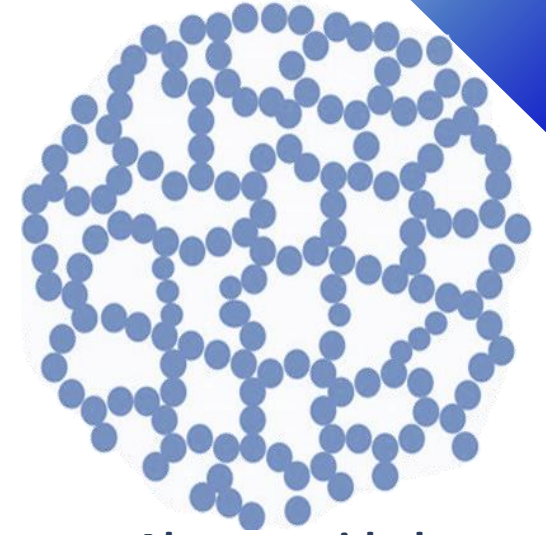
Distribuição de tamanho de poros

Specific surface area (S)

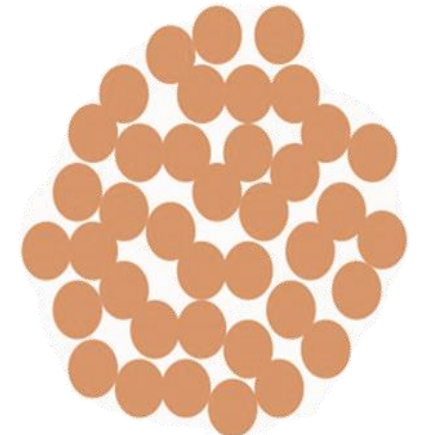
Specific pore volume ( $V_p$ )

Porosity (e)

Pore size distribution



Alta porosidade  
High porosity



Baixa porosidade  
Low porosity

# Medição da Porosidade / Measurement of Porosity

Há três parâmetros que são usados para medir a porosidade: **área superficial específica**, **volume específico de poros** ou **porosidade** e **tamanho dos poros** e sua **distribuição**

There are three parameters used to measure the porosity: specific surface área, **specific pore volume** or **porosity**, and por **size** and its **distribution**.

→ **área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)** =  $\frac{\text{área superficial total (m}^2\text{)}}{\text{massa de sólido (g)}}$

**specific surface área (m<sup>2</sup>/g)** =  $\frac{\text{total surface area (m}^2\text{)}}{\text{mass of solid (g)}}$

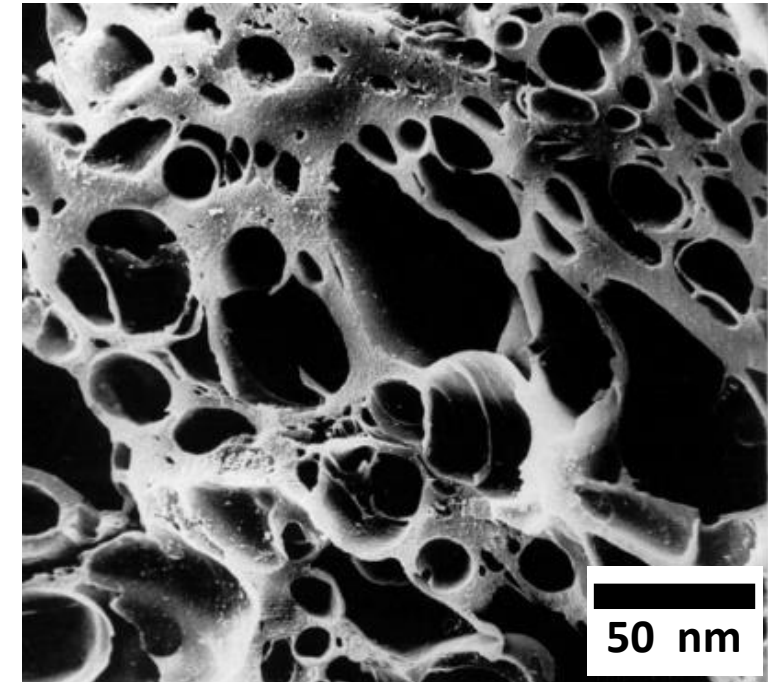
→ **porosidade (%)** =  $\frac{\text{volume de poros}}{\text{volume de sólido (incluindo poros)}}$

**porosity (%)** =  $\frac{\text{volume of pores}}{\text{volume of solid (including pores)}}$

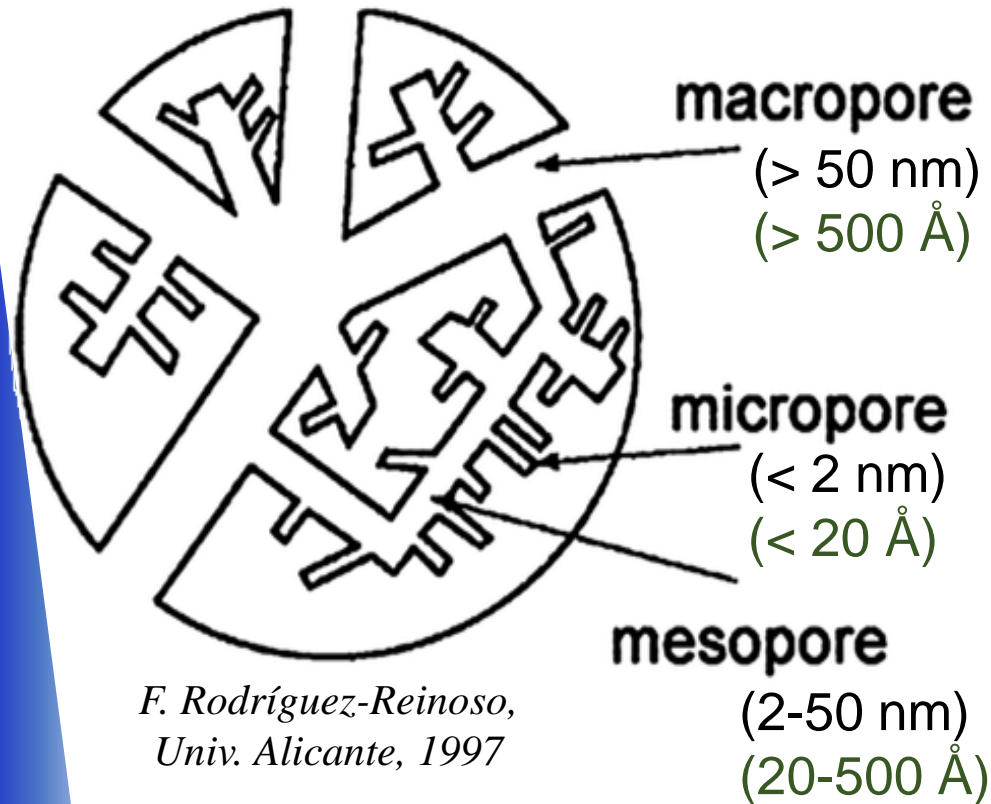
→ **volume específico de poros (cm<sup>3</sup>/g)** =  $\frac{\text{volume total de poros (cm}^3\text{)}}{\text{massa de sólido (g)}}$

**specific pore volume (cm<sup>3</sup>/g)** =  $\frac{\text{total pore volume (cm}^3\text{)}}{\text{mass of solid (g)}}$

## Porosidade / Porosity



# Diferentes tamanhos de poros / Different pore sizes



Segundo a **IUPAC**, os poros classificam-se em três grupos diferentes, de acordo com o seu diâmetro:

**Microporos:**  $0 < d < 2 \text{ nm}$  (zéolitos, carvões, sílica,...)

**Mesoporos:**  $2 < d < 50 \text{ nm}$  (alumina, polímeros, catal.)

**Macroporos:**  $50 < d < \dots \text{ nm}$  (pedras, cimentos, solos, ...)

Existem ainda **poros finos**:  $0.01 < d < \dots \text{ micron}$   
(pigmentos, Produtos farmacêuticos, ...)

According to **IUPAC**, pores can be classified into three different groups, according to their diameter:

**Micropores:**  $0 < d < 2 \text{ nm}$  (zeolites, carbons, silica,...)

**Mesopores:**  $2 < d < 50 \text{ nm}$  (alumina, polymers, catal.)

**Macropores:**  $50 < d < \dots \text{ nm}$  (rocks, cements, soils, ...)

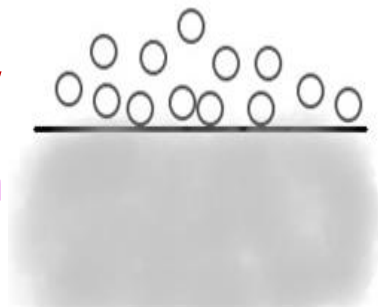
There are also **fine pores**:  
 $0.01 < d < \dots \text{ micron}$   
(pigments, pharmaceutical products, ...)

# Adsorção

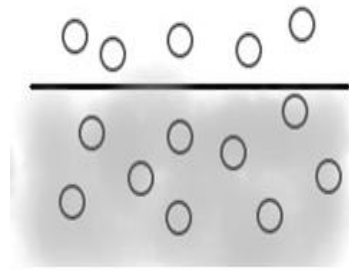
Acumulação de uma substância (**adsorbato**), presente num líquido ou num gás numa superfície sólida (**adsorvente**)



**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

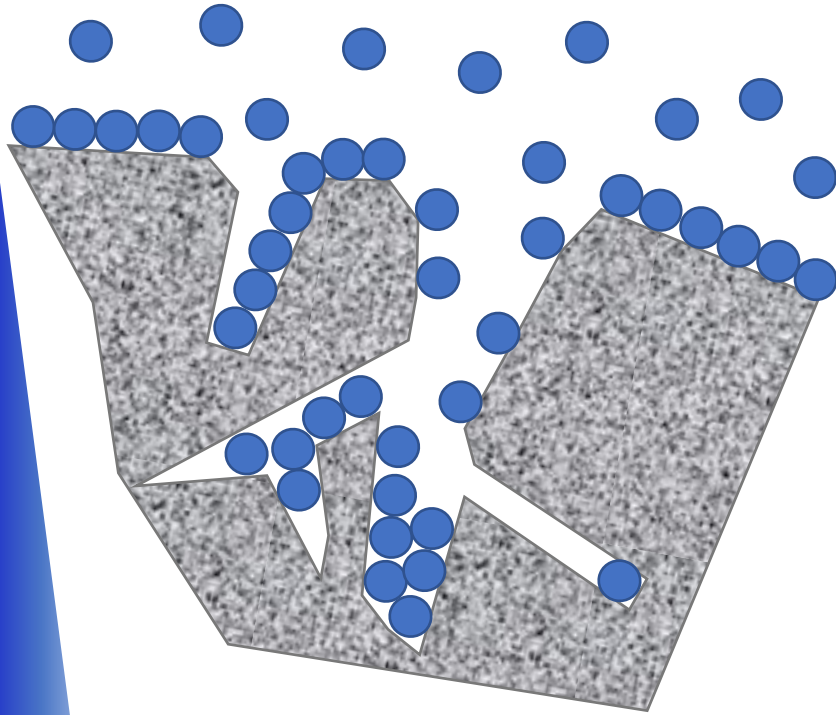
The molecules of adsorbent and adsorbate interact through **weak forces** (van der Waals), with no formation of chemical bonds.

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



# Caracterização textural de sólidos por adsorção física de gases

## Textural characterization of solids by physical adsorption of gases



Determinar a **área interna** dos sólidos, assim como o **volume** e o **tamanho dos poros**.

Adsorção de **gás inerte** (geralmente  $N_2$ ) a **77 K** (o kriptônio usa-se para determinar áreas muito baixas ( $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ )).

Determining the **internal surface area** of solids, as well as the **volume** and **size of pores**

Adsorption of an **inert gas** (usually  $N_2$ ) at **77 K** (krypton is used to determine very low areas,  $<1 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

A **área** determina-se calculando o número de moléculas depositadas na superfície (**monocamada**).

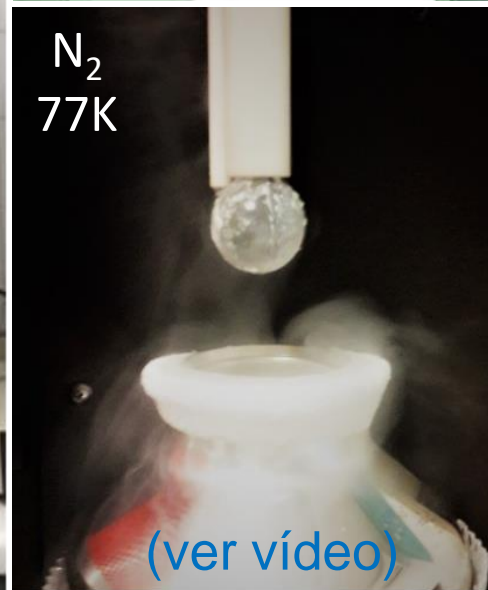
O **tamanho dos poros** determina-se à pressão a que ocorre a **condensação**.

The surface area is determined by calculating the number of molecules deposited on the surface (**monolayer**).

The **pore size** is determined at the pressure at which **condensation** occurs.

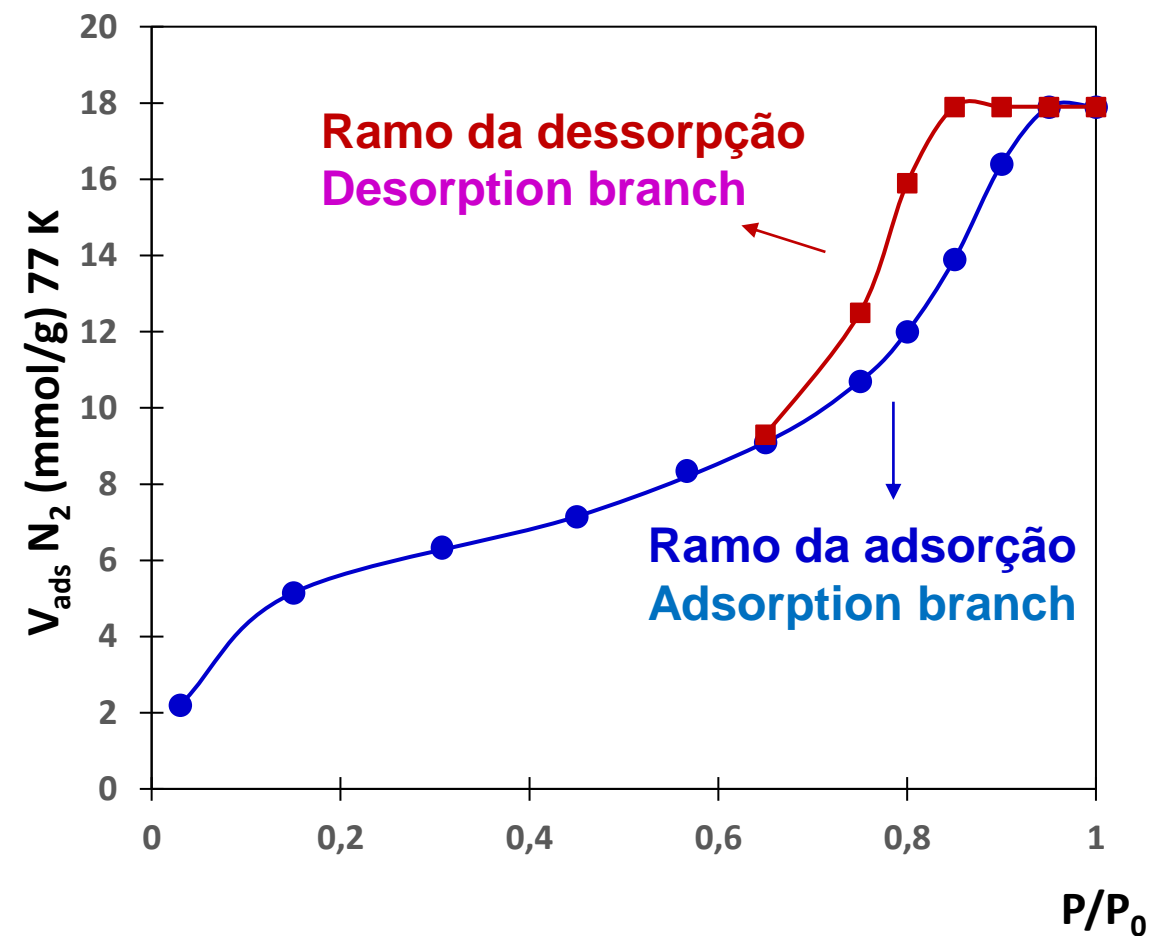
# Isotérmica de adsorção

quantidade de gás adsorvida  
em função da pressão relativa  
a uma dada temperatura



# Adsorption isotherm

amount of adsorbed gas as a  
function of the relative pressure  
at a given temperature



## Tipos de isotérmica, Classificação IUPAC

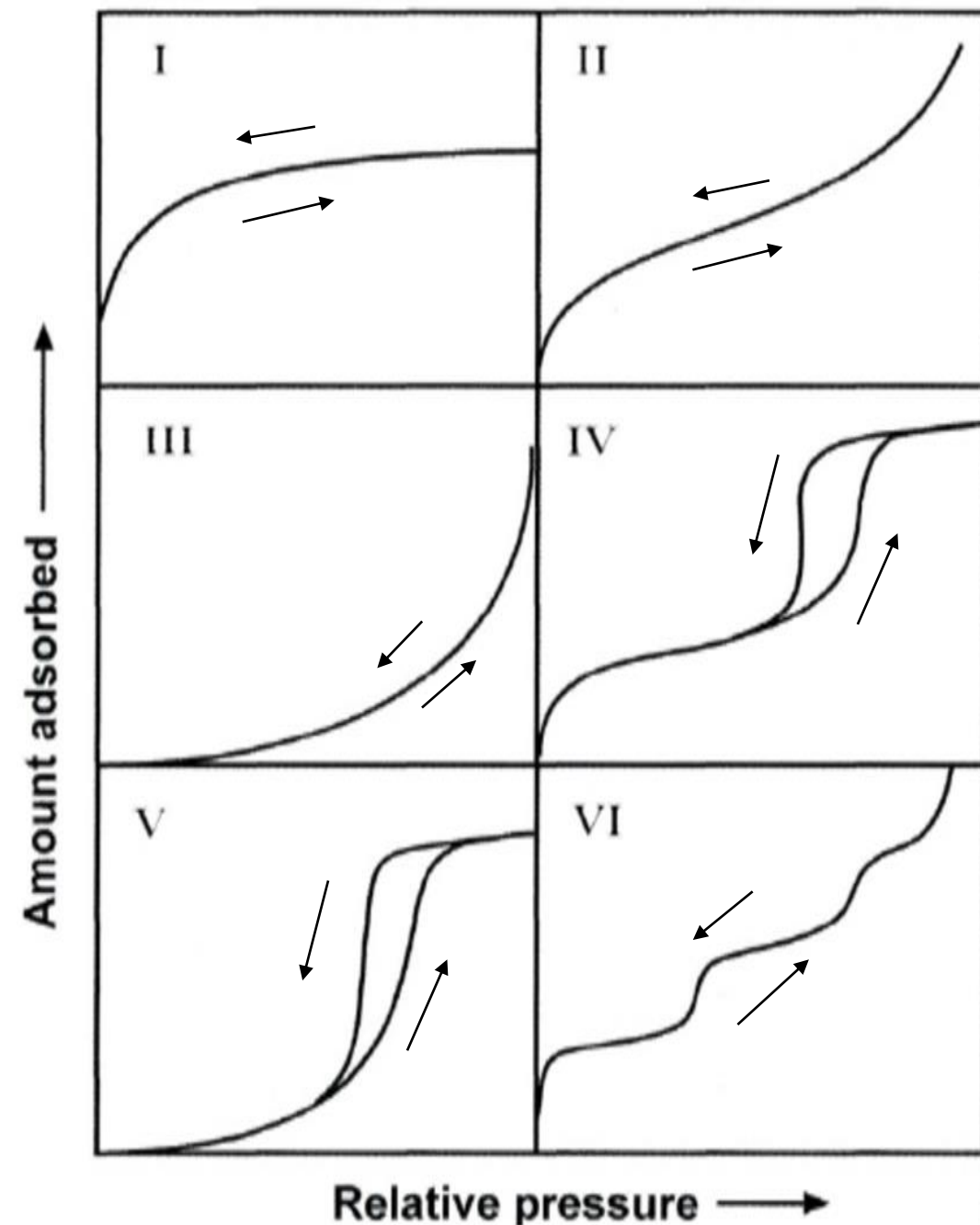
## Types of isotherms, IUPAC Classification

As **isotérmicas** podem ser de vários tipos:

- I** – sólidos microporosos
- II** – sólidos não porosos ou macroporosos
- III** – sólidos macroporosos (baixo calor de adsorção)
- IV** – sólidos mesoporosos, condensação capilar, histerese
- V** – sólidos mesoporosos, condensação capilar, histerese (baixo calor de adsorção)
- VI** – sólidos não porosos com superfícies uniformes, adsorção camada a camada

The **isotherms** can have various forms:

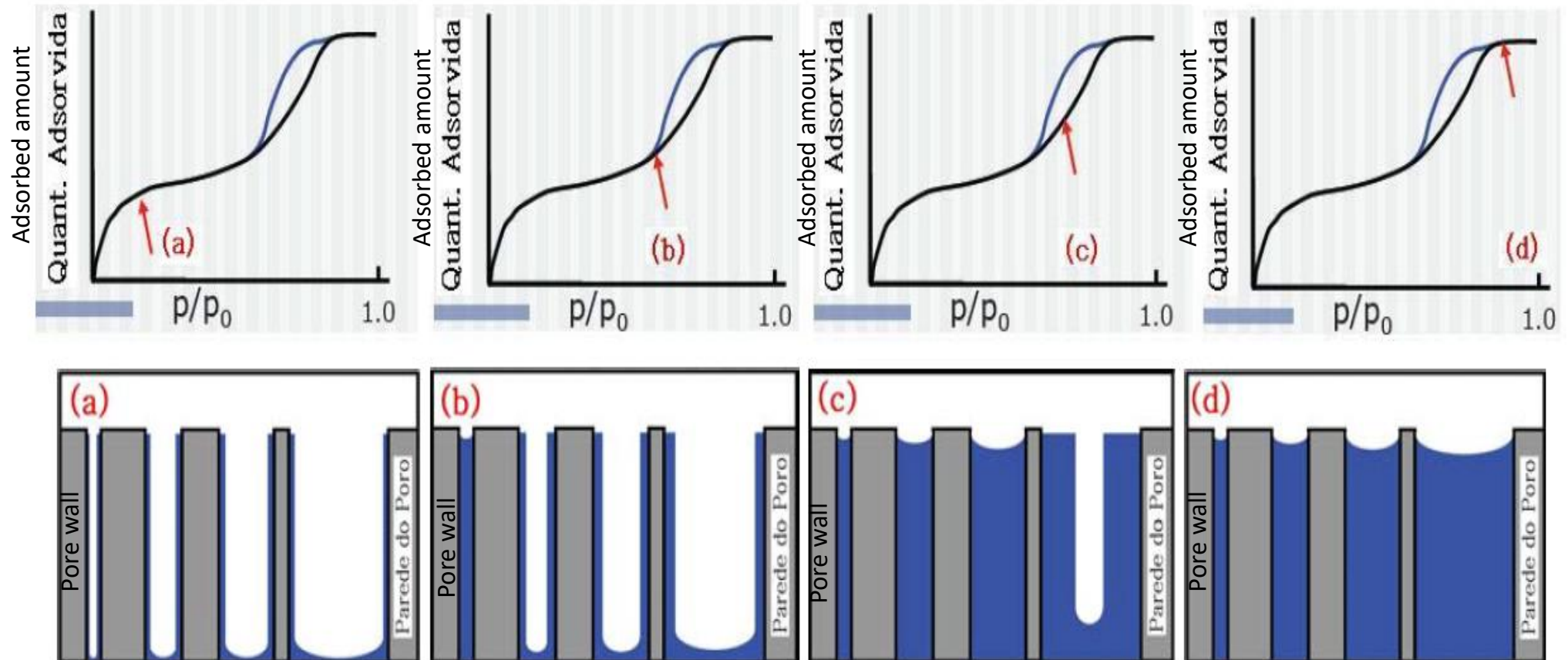
- I** - Microporous solids
- II** - Non-porous or macroporous solids
- III** - Macroporous solids (low heat of adsorption)
- IV** - Mesoporous solids capillary condensation, hysteresis
- V** - Mesoporous solids capillary condensation, hysteresis (low heat of adsorption)
- VI** - Non-porous solids with uniform surfaces, layer-by-layer adsorption



# Isotérmicas do tipo IV e V      Type IV and V isotherms

A **histerese** está associada com diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido nos poros.

The **hysteresis** is associated with different saturation pressures during vapor condensation and during liquid evaporation within the pores.





## Tipos de histerese – Formas de poros

### Types of hysteresis – Pore shapes

**H1** – mesopores em forma de cilindros abertos nas duas extremidades.

**H2** – poros com um gargalo estreito e corpo largo (em forma de **tinteiro**).

**H3** – agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando **poros em fenda**.

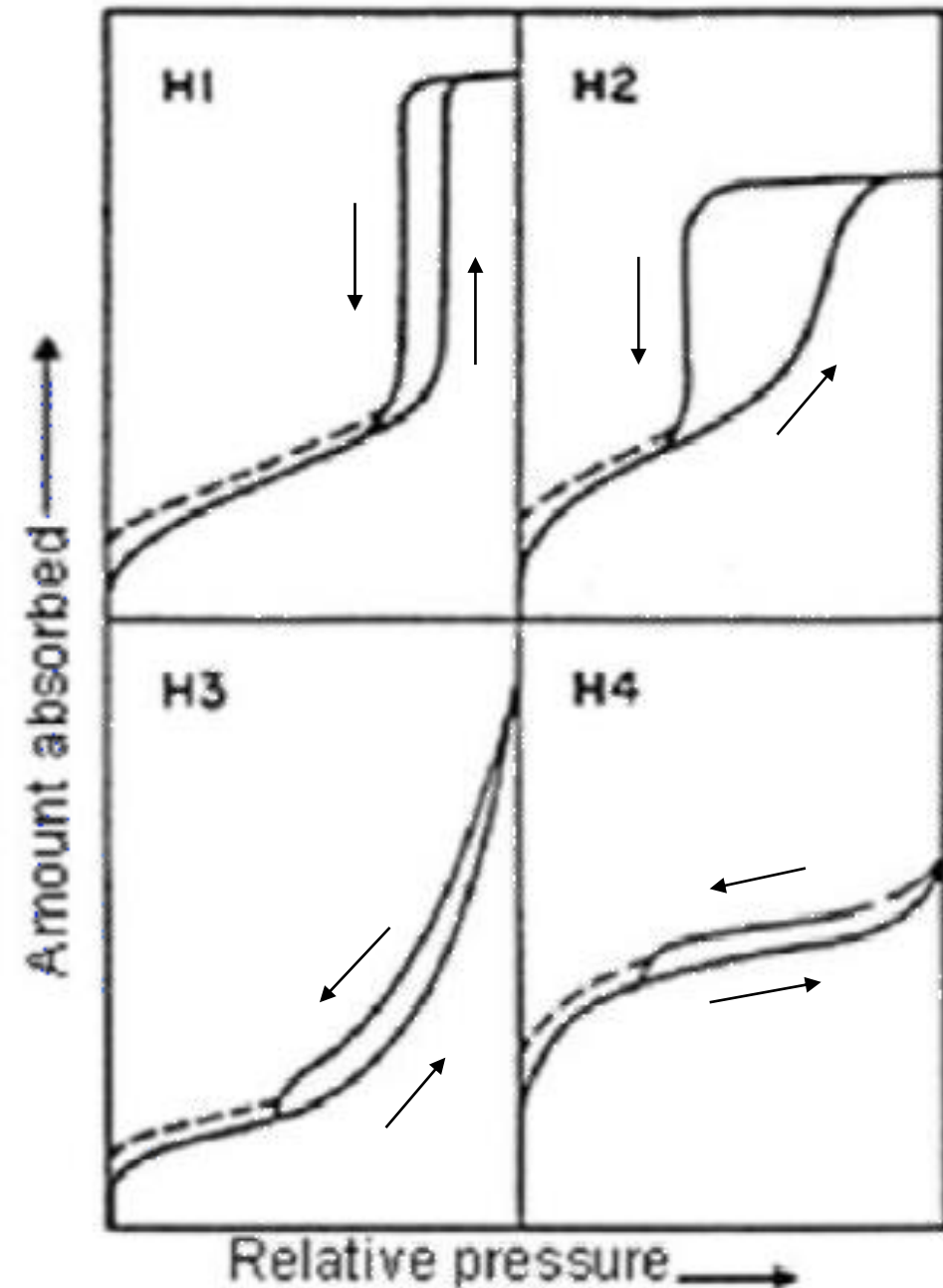
**H4** – **poros estreitos em fenda**; o caracter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de **microporos**.

**H1** - open-ended cylindrical mesopores

**H2** - narrow neck and wide body (ink bottle shaped) pores

**H3** - non-rigid aggregates of plate-like particles, resulting in slit-shaped pores.

**H4** - narrow slit-like pores; the type I isotherm indicates the presence of micropores.



# Equação de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

## Brunauer, Emmett, and Teller (B.E.T.) equation

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

Válida entre  $0.05 < P/P_0 < 0.30$

Valid between  $0.05 < P/P_0 < 0.30$

Figueiredo, Ramôa Ribeiro, Catálise Heterogênea,  
Fundação Calouste Gulbenkian, 1987

$P/P_0$  = pressão relativa

$P_0$  = 760 mm Hg = 1 atm

$n^a$  = 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 (capacidade da monocamada)

$C$  – constante de B.E.T.  $\approx \exp(E_1 - E_L / R T)$  em que  $E_1$  é o calor de adsorção na primeira camada e  $E_L$  é o calor de condensação,  $R$  é a constante dos gases perfeitos ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura

$P/P_0$  = relative pressure

$P$  = 760 mm Hg = 1 atm

$n^a$  = 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 (monolayer capacity)

$C$  – B.E.T. constant  $\approx \exp(E_1 - E_L / R T)$  where  $E_1$  is the heat of adsorption in the first layer, and  $E_L$  is the heat of condensation,  $R$  is the constant for perfect gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) and  $T$  is the temperature

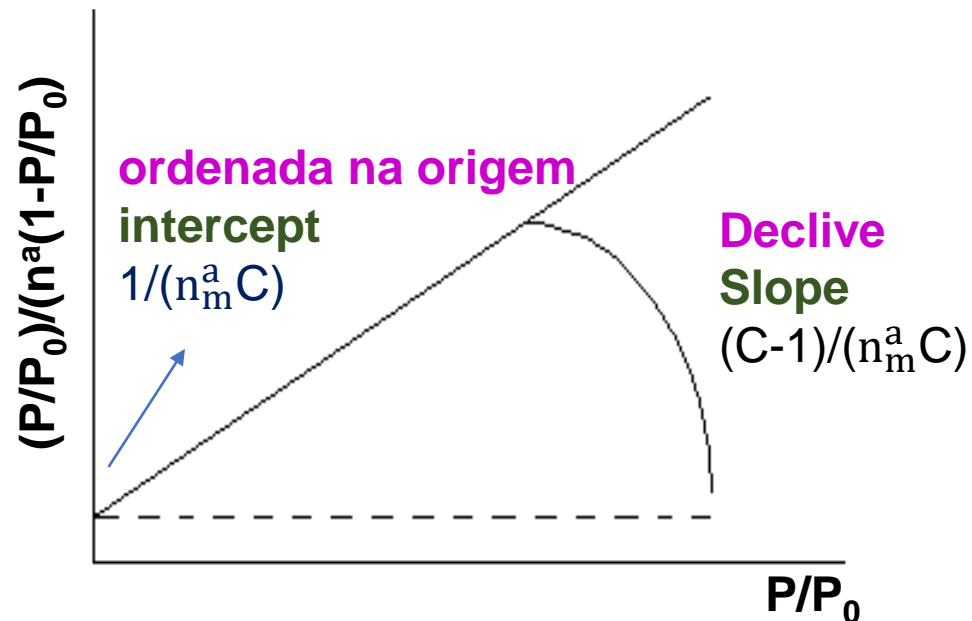
# Equação de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

## Brunauer, Emmett, and Teller (B.E.T.) equation

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

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

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  $1/(n_m^a C)$ , thus  $n_m^a = 1/(\text{slope} + \text{intercept})$



$$\text{Capacidade da monocamada} = \frac{1}{\text{declive} + \text{ordenada}}$$

$$\text{Monolayer capacity} = \frac{1}{\text{slope} + \text{intercept}}$$

# Equação de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

## Brunauer, Emmett, and Teller (B.E.T.) equation

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

Uma vez que  $n_m^a$  representa a **quantidade de adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma camada monomolecular**, a **área específica do sólido** será:

Since  $n_m^a$  represents the **amount of adsorbate required to cover the surface with a monomolecular layer**, the **specific surface area of the solid** will be:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N A_m$$

Diagram illustrating the units for the BET equation:

- $S_{\text{BET}}$  is labeled with  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- $n_m^a$  is labeled with  $\text{mol/g}$ .
- $N$  is labeled with  $\text{molecules/mol}$ .
- $A_m$  is labeled with  $\text{m}^2/\text{molecule}$ .

Onde:

$A_m$  = área ocupada por molécula de adsorvido  
( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molecule N}_2$ , 77K)

$N = n^0 \text{ Avogadro} = 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$

Where:

$A_m$  = area occupied by one adsorbate molecule  
( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molecule N}_2$ , 77K)

$N = \text{Avogadro's number} = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}$



# Simplificação da equação de B.E.T. (para $C > 100$ )

## Simplification of B.E.T. equation (for $C > 100$ )

$$\frac{P/P_0}{n^a (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{P}{P_0} \quad \begin{array}{l} \text{Equação total} \\ \text{Total equation} \end{array}$$

Figueiredo, Ramôa Ribeiro, Catálise Heterogênea,  
Fundação Calouste Gulbenkian, 1987

$$C > 100 \Rightarrow (C-1)/C \approx 1 \Rightarrow 1/n_m^a C \approx 0 \Rightarrow \frac{P/P_0}{n^a (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m^a} \frac{P}{P_0}$$

Representando  $(P/P_0)/(n^a(1-P/P_0))$  em função de  $P/P_0$  obtém-se uma reta passando pela origem de declive  $1/n_m^a$  e basta um só ponto para definir a reta.

Plotting  $(P/P_0)/(n^a(1-P/P_0))$  versus  $P/P_0$  we obtain a line that passes by the origin with slope  $1/n_m^a$  thus we only need a single point to define the line.

Pode usar-se esta **simplificação** para determinar a área específica do sólido a partir da quantidade adsorvida a  **$P/P_0 \approx 0.3$  – Método do Ponto Único**.

This **simplification** can be used to determine the specific surface area of the solid from the amount adsorbed at  **$P/P_0 \approx 0.3$  – Single Point Method**.

# Determinação do volume de poros

## Determination of pore volume

O **volume específico de poros**  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g) pode ser obtido a partir de **isotérmicas do tipo IV** pela **Regra de Gurvitsch** que converte a quantidade máxima adsorvida, lida no patamar, em volume de líquido.

The **specific pore volume**  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g) can be estimated from **type IV isotherms** using **Gurvitsch's rule**, that converts the maximum adsorbed quantity, read at the plateau, into liquid volume.

$$V_p = n_{\text{sat}}^a V_M^L$$

$n_{\text{sat}}^a$  = quantidade adsorvida na saturação( mol/g)  
amount adsorbed at saturation (mol/g)

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido no estado liquido (cm<sup>3</sup>/g)  
molar volume of the adsorbate in the liquid state (cm<sup>3</sup>/g)

# O volume de poros também se pode determinar por picnometria de He e Hg

## The pore volume can also be determined through He and Hg picnometry

- ✓ O **sólido** é imerso em Hg a 1 atm (Hg não penetra em poros de diâmetro  $<14$  nm)
- ✓ A **molécula de He** é suficientemente pequena para penetrar nos poros mais finos
- ✓ Medindo sucessivamente os **volumes de He ( $V_{He}$ ) e de Hg ( $V_{Hg}$ )** deslocados por imersão da amostra:

$V_{He}$  = volume de sólido

$V_{Hg}$  = volume total (sólido+poros)

Volume de poros =  $V_p = V_{Hg} - V_{He}$

$\rho_s = m/V_{He}$  = densidade real do sólido

$\rho_p = m/V_{Hg}$  = densidade aparente do sólido

Porosidade =  $\varepsilon = V_p/V_{total} = (V_{Hg} - V_{He})/V_{Hg} = \rho_p V_p$

- ✓ The **solid** is immersed in Hg at 1 atm (Hg does not penetrate pores with a diameter  $<14$  nm)
- ✓ The **He molecule** is small enough to penetrate the finer pores
- ✓ By successively measuring the **volumes of He ( $V_{He}$ ) and Hg ( $V_{Hg}$ )** displaced by immersing the sample:

$V_{He}$  = solid volume

$V_{Hg}$  = total volume (solid+pores)

Pore volume =  $V_p = V_{Hg} - V_{He}$

$\rho_s = m/V_{He}$  = real density of the solid

$\rho_p = m/V_{Hg}$  = apparent density of the solid

Porosity =  $\varepsilon = V_p/V_{total} = (V_{Hg} - V_{He})/V_{Hg} = \rho_p V_p$

# Distribuição de tamanho de poros

## Pore size distribution

$$V_p / S$$

dá uma indicação da estrutura porosa  
provides an indication of the porous structure

Se todos os poros fossem cilíndricos:  
If all pores were cylindrical:

$$V_p / S = \cancel{\pi r^2 h} / 2 \cancel{\pi r h} = r/2$$

Para poros de outras geometrias, r será um raio equivalente.  
For pores of other geometries, r will be an equivalent radius.

S grande, Vp pequeno  
S large, Vp small



r pequeno  
r small

S pequeno, Vp grande  
S small, Vp large



r é grande  
r is large



# Cálculo do tamanho de poros

## Condensação e evaporação capilar

**Equação de Kelvin** (relaciona a curvatura do menisco líquido no poro com  $P/P_0$  para a qual se verifica a condensação). Para **poros cilíndricos abertos em ambas as extremidades**:

**Kelvin Equation** (relates the curvature of the liquid meniscus in the pore to  $P/P_0$  at which condensation occurs). For **open ended cylindrical pores**:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2 \gamma \cos\phi V_M^L}{R T r_K} \quad \begin{array}{l} \text{(dessorção)} \\ \text{(desorption)} \end{array}$$

$$r_K = \frac{-2 \gamma \cos\phi V_M^L}{R T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

Onde:

$r_K$  = raio médio de curvatura do menisco líquido no poro (unidade de comprimento)

$\gamma$  = tensão superficial (unidades de força/unidade de comprimento)

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido no estado líquido ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$R$  = constante dos gases perfeitos ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$\phi$  = ângulo de contacto (considera-se nulo)

$T$  = temperatura (K)

$P/P_0$  = pressão relativa

# Calculation of pore size

## Capillary Condensation and Evaporation

Where:

$r_K$  = average radius of curvature of the liquid meniscus in the pore (length unit)

$\gamma$  = surface tension (force per length unit)

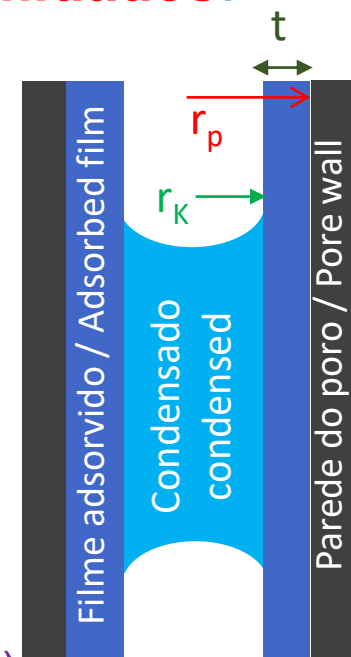
$V_M^L$  = molar volume of the adsorbate in the liquid state ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

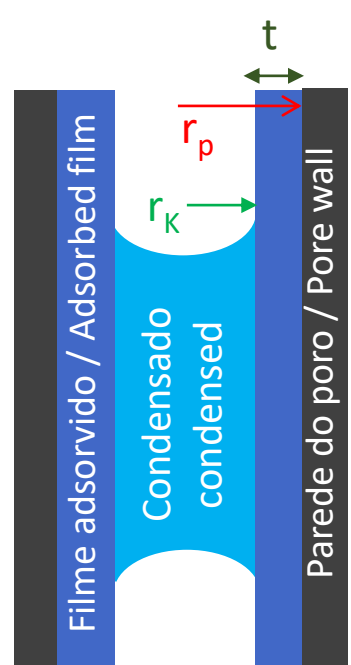
$R$  = universal gas constant ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$\phi$  = contact angle (considered to be zero)

$T$  = temperature (K)

$P/P_0$  = relative pressure





## Determinação do valor de $t$

## Determination of $t$ value

Harkins & Jura

$$t = \left| \frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right|^{1/2}$$

Halsey

$$t = 3.54 \times \left| \frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right|^{1/3}$$

Para relacionar o **raio do menisco** ( $r_K$ ) com o **raio dos poros maiores** ( $r_p$ ), temos que levar em conta que a condensação capilar ocorre em poros já cobertos por um filme adsorvido, cuja **espessura**  $t$  é determinada pela pressão relativa  $P/P_0$ . O líquido condensa não no poro, mas num núcleo interno de raio  $r_K$ . Considerando **poros cilíndricos**  $r_p = r_K + t$ .

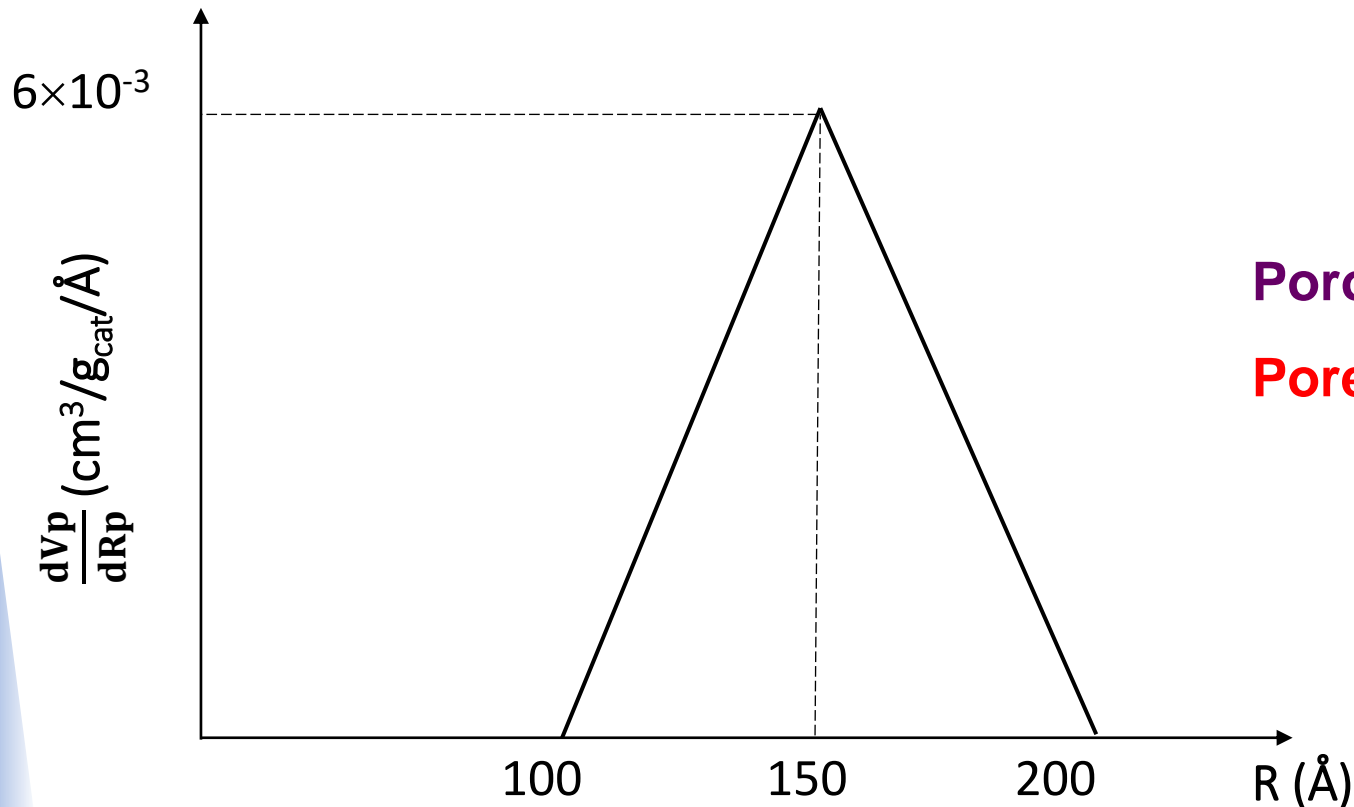
To relate the **radius of the meniscus** ( $r_K$ ) to the **radius of the larger pores** ( $r_p$ ), we must take into account that capillary condensation occurs in pores already covered by an adsorbed film, whose **thickness**  $t$  is determined by the relative pressure  $P/P_0$ . The liquid condenses not in the pore itself but in an inner core with a radius  $r_K$ . Considering **cylindrical pores**  $r_p = r_K + t$ .

2) Para caracterizar um catalisador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1% Ni), fizeram-se vários ensaios, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Por microscopia eletrônica, verificou-se que as cristalites de Ni são esféricas e têm um diâmetro de 20 Å. A distribuição de tamanho de poros superiores a 20 Å é dada por:

To characterize a  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst (1% Ni), several tests were performed, and the following results were obtained:

Under electron microscopy, it was observed that the Ni crystallites are spherical and have a diameter of 20 Å. The pore size distribution larger than 20 Å is given by:



Poros acima de 2 nm, ou seja, mesoporos!

Pores above 2 nm, that is, mesopores!

- A quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida a 77K é:
- The amount of N<sub>2</sub> adsorbed at 77K is:

P (mm Hg)	152	722	750
n <sup>a</sup> × 10 <sup>3</sup> (mol/g <sub>cat</sub> )	2.30	10.30	10.30

- Calcule a área total.
- Calcule o volume de poros.
- Calcule a área metálica e a dispersão metálica.
- Calcule o volume e a área de meso e microporos.

- Calculate the total surface area.
- Calculate the pore volume.
- Calculate the metallic area and metallic dispersion.
- Calculate the volume and area of meso and micropores

#### Dados/Data:

A<sub>m</sub> = área ocupada por molécula de adsorvido = 16.2 Å<sup>2</sup>/molécula (para N<sub>2</sub> a 77K)

A<sub>m</sub> = Area occupied by an adsorbed molecule = 16.2 Å<sup>2</sup>/molecule (for N<sub>2</sub> at 77K)

n<sub>s</sub> = número de átomos na superfície por unidade de área (valor tabelado) = 1.54 × 10<sup>19</sup> m<sup>-2</sup>

n<sub>s</sub> = number of atoms on the surface per unit area (tabulated value) = 1.54 × 10<sup>19</sup> m<sup>-2</sup>

N = número de Avogadro = 6.023 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

N = Avogadro's number = 6.023 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

M.M. N<sub>2</sub> = 28 g/mol

M.M. Ni = 58.7 g/mol

ρ<sub>N2</sub> = 0.8 g/cm<sup>3</sup>

ρ<sub>Ni</sub> = 8.9 g/cm<sup>3</sup>

P<sub>0</sub> = 760 mm Hg = 1 atm



a) Calcule a área total.  
a) Calculate the total área.

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

ou seja:  
that is:  $\frac{P}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a} \frac{P}{P_0}$       dividindo por P :  
dividing by P:  $\frac{1}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a P_0}$

ou seja:  
that is:  $\frac{P_0}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a}$       Logo:  
Thus:  $n_m^a = \frac{n^a (P_0 - P)}{P_0}$

Sendo:  
As:

<b>P (mm Hg)</b>	152	722	750
<b><math>n^a \times 10^3</math> (mol/g<sub>cat</sub>)</b>	2.30	10.30	10.30

$\frac{P}{P_0} = \frac{152}{760} = 0.2$  (único ponto mais próximo de 0.3)  
(the only closest value to 0.3)

Logo:  
Thus:  $n_m^a = n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) = 2.30 \times 10^{-3} \times \left(1 - \frac{152}{760}\right) = 1.84 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$

$$n_m^a = 1.84 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$$

**Área total:**

**Total área:**

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N A_m = 1.84 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 179 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

**Dados/Data:**

$A_m$  = área ocupada por molécula de adsorvido =  $16.2 \text{ Å}^2/\text{molécula}$  (para  $\text{N}_2$  a 77K)

$A_m$  = Area occupied by an adsorbed molecule =  $16.2 \text{ Å}^2/\text{molecule}$  (for  $\text{N}_2$  at 77K)

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

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

$n_m^a$  - 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

b) Calcule o volume de poros.

b) Calculate the pore volume.

**Regra de Gurvitch** (para isotérmicas do tipo IV)  
**Gurvitch Rule** (for type IV isotherms)

$$V_p = n_{\text{sat}} V_M^L$$

Onde/where:

$V_p$  = volume (total) de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ )

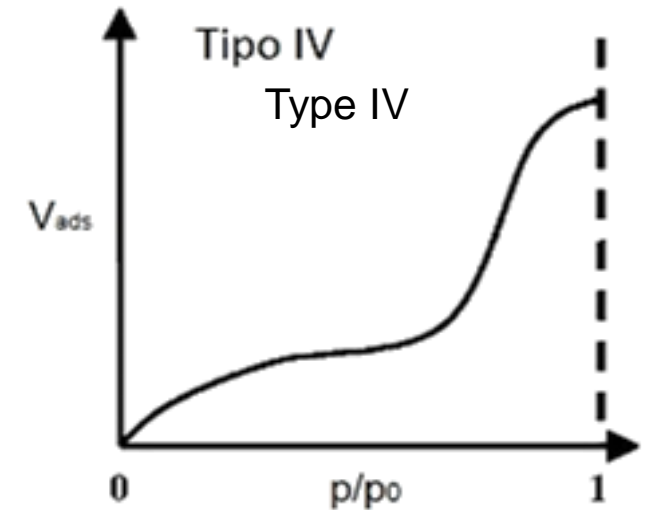
$V_p$  = (total) volume of pores ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ )

$n_{\text{sat}}$  = quantidade adsorvida na saturação ( $\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )

$n_{\text{sat}}$  = amount adsorbed at saturation ( $\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido no estado líquido ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$V_M^L$  = molar volume of the adsorbate in the liquid state ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )



P (mm Hg)	152	722	750
$n^a \times 10^3 (\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}})$	2.30	10.30	10.30

**Saturação**  
**Saturation**

$$n_{\text{sat}} = 10.30 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{g}_{\text{cat}}$$

$$n_{\text{sat}} = 10.30 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$$

$n_{\text{sat}}$  = quantidade adsorvida na saturação (mol/g<sub>cat</sub>)

$n_{\text{sat}}$  = amount adsorbed at saturation (mol/g<sub>cat</sub>)

como:  
as:  $\rho = m/V$

temos:  
we have:  $V = m/\rho$

logo:  
thus:  $V_M^L (\text{N}_2 \text{ liq}) = M/\rho = \frac{28 \text{ g/mol}}{0.80 \text{ g/cm}^3} = 35 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido no estado líquido (cm<sup>3</sup>/mol)

$V_M^L$  = molar volume of the adsorbate in the liquid state (cm<sup>3</sup>/mol)

Dados/Data:

M.M. N<sub>2</sub> = 28 g/mol

$\rho_{\text{N}_2} = 0.8 \text{ g/cm}^3$

$$V_p = n_{\text{sat}} V_M^L = 10.30 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \times 35 \text{ cm}^3/\text{mol} = 0.36 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$$



c) Calcule a área metálica e a dispersão metálica.

c) Calculate the metallic area and metallic dispersion.

Considerando partículas esféricas:  $\frac{\text{volume}}{\text{area}} = \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{d}{6}$  pois diâmetro = 2×raio  
Considering spherical particles:  $\frac{\text{volume}}{\text{area}} = \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{d}{6}$  as diameter = 2×radius

Logo:  $S = \frac{6V}{d} = \frac{6m}{\rho d}$  Thus: pois:  $\rho = m/V \Leftrightarrow V = m/\rho$  as:

Semelhante a:  $S_M = \frac{6y}{\rho d_p} = \frac{6 \times 0.01}{8.9 \times 10^6 \text{ g/m}^3 \times 20 \times 10^{-10} \text{ m}} = 3.37 \text{ m}^2/\text{g}$   
Similar to:

$$D_M = \frac{S_M n_s}{N y / M} = \frac{3.37 \text{ m}^2/\text{g} \times 1.54 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 0.01 / 58.7 \text{ g/mol}^{-1}} = 0.51 \text{ (51\%)}$$

Dados/Data:

$$N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$M.M.(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g/mol}$$

$$n_s = 1.54 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$$

$$d_p = 20 \text{ \AA}$$

$$y = 1\% \text{ Ni (0.01)}$$

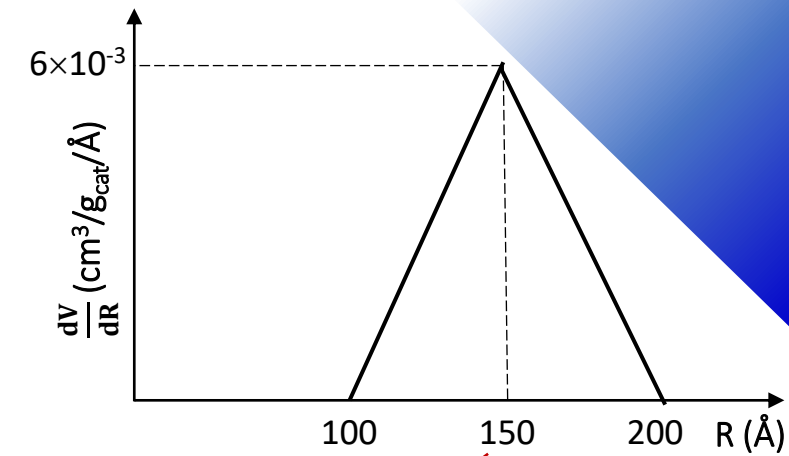
**Nota:** Fórmulas semelhantes usadas em XRD e quimissorção, mas os diâmetros obtidos pelas duas técnicas não são comparáveis, pois correspondem a médias diferentes (em difração de raios X temos média em volume e em quimissorção temos média em área)

**Note:** Similar formulas used in XRD and chemisorption, but the diameters obtained by the two techniques are not comparable because they correspond to different averages (in X-ray diffraction, we have a volume average, and in chemisorption, we have an area average)

d) Calcule o volume e a área de meso e microporos.

d) Calculate the volume and area of meso and micropores.

$$\text{vol}_{\text{meso}} = \int_{100}^{200} \frac{dV}{dR} dR = \frac{(200-100) \text{ \AA} \times 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}/\text{\AA}}{2} = 0.30 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$$



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:  $S = 2 \pi R h$

Logo:  $S_{\text{meso}} = \frac{2 V_{\text{meso}}}{R_{\text{meso}}} = \frac{2 \times 0.30 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}_{\text{cat}}}{150 \times 10^{-10} \text{ m}} = 40 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$   
 Thus:

$R_{\text{meso}} = 150 \text{ \AA}$  (valor médio)  
 (average value)

$\text{vol}_{\text{total}} = \text{vol}_{\text{meso}} + \text{vol}_{\text{mic}}$  Logo:  $\text{vol}_{\text{mic}} = \text{vol}_{\text{total}} - \text{vol}_{\text{meso}} = 0.36 - 0.30 = 0.06 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$   
 Thus:

$S_{\text{mic}} = S_{\text{total}} - S_{\text{meso}} = 179 - 40 = 139 \text{ m}^2/\text{g}$

$R_{\text{mic}} = \frac{2 V_{\text{mic}}}{S_{\text{mic}}} = \frac{2 \times 0.06 \text{ cm}^3/\text{g}}{139 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}} = 8.6 \times 10^{-8} \text{ cm} = 8.6 \text{ \AA}$

6) Um catalisador de Fe suportado com 0.5% do metal em peso foi caracterizado por picnometria, adsorção de azoto e adsorção de hidrogénio.

- Densidade determinada por picnometria de He:  $2.82 \text{ g/cm}^3$
- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K:

$P/P_0$	Adsorção (mmol/g <sub>cat</sub> )	Dessorção (mmol/g <sub>cat</sub> )
0.03	2.20	-
0.15	5.15	-
0.45	7.15	-
0.65	9.10	9.30
0.75	10.7	12.5
0.80	12.0	15.9
0.85	13.9	17.9
0.90	16.4	17.9
0.95	17.9	17.9
1.00	17.9	17.9

A quantidade de  $\text{H}_2$  adsorvido que satura a superfície à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  é  $0.85 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}_{\text{cat}}$ .

Faça a representação da isotérmica.

Determine, justificando os cálculos:

- A área específica do catalisador.
- O raio médio dos poros.
- A porosidade e as massas específicas real e aparente.
- A dimensão máxima dos poros do catalisador.
- A área específica do metal, o tamanho médio das cristalites e a sua dispersão.

**Dados (Fe):**

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

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

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

**Dados ( $\text{N}_2$  a 77 K):**

$$\text{M.M.}(\text{N}) = 14 \text{ g/mol};$$

$$\rho = 0.80 \text{ g/cm}^3$$

$$A_m = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$$

$$\gamma = 8.95 \text{ mN/m (tensão superficial)}$$

6) A 0.5% by weight iron-supported catalyst was characterized through helium pycnometry, nitrogen adsorption, and hydrogen adsorption.

- Density determined by He pycnometry:  $2.82 \text{ g/cm}^3$
- Equilibrium adsorption and desorption isotherms of  $\text{N}_2$  at 77K:

$P/P_0$	Adsorption (mmol/g <sub>cat</sub> )	Desorption (mmol/g <sub>cat</sub> )
0.03	2.20	-
0.15	5.15	-
0.45	7.15	-
0.65	9.10	9.30
0.75	10.7	12.5
0.80	12.0	15.9
0.85	13.9	17.9
0.90	16.4	17.9
0.95	17.9	17.9
1.00	17.9	17.9

The amount of  $\text{H}_2$  adsorbed that saturates the surface at a temperature of  $50^\circ\text{C}$  is  $0.85 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}_{\text{cat}}$ .

Make the representation of the isotherm.

Calculate, justifying the calculations:

- The specific surface area of the catalyst.
- The average pore radius.
- Porosity and real and apparent specific masses.
- The maximum pore size of the catalyst
- The specific surface area of the metal, the average size of the crystallites, and their dispersion.

Data (Fe):

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

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

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

Data ( $\text{N}_2$  at 77 K):

$$\text{M.M.}(\text{N}) = 14 \text{ g/mol};$$

$$\rho = 0.80 \text{ g/cm}^3$$

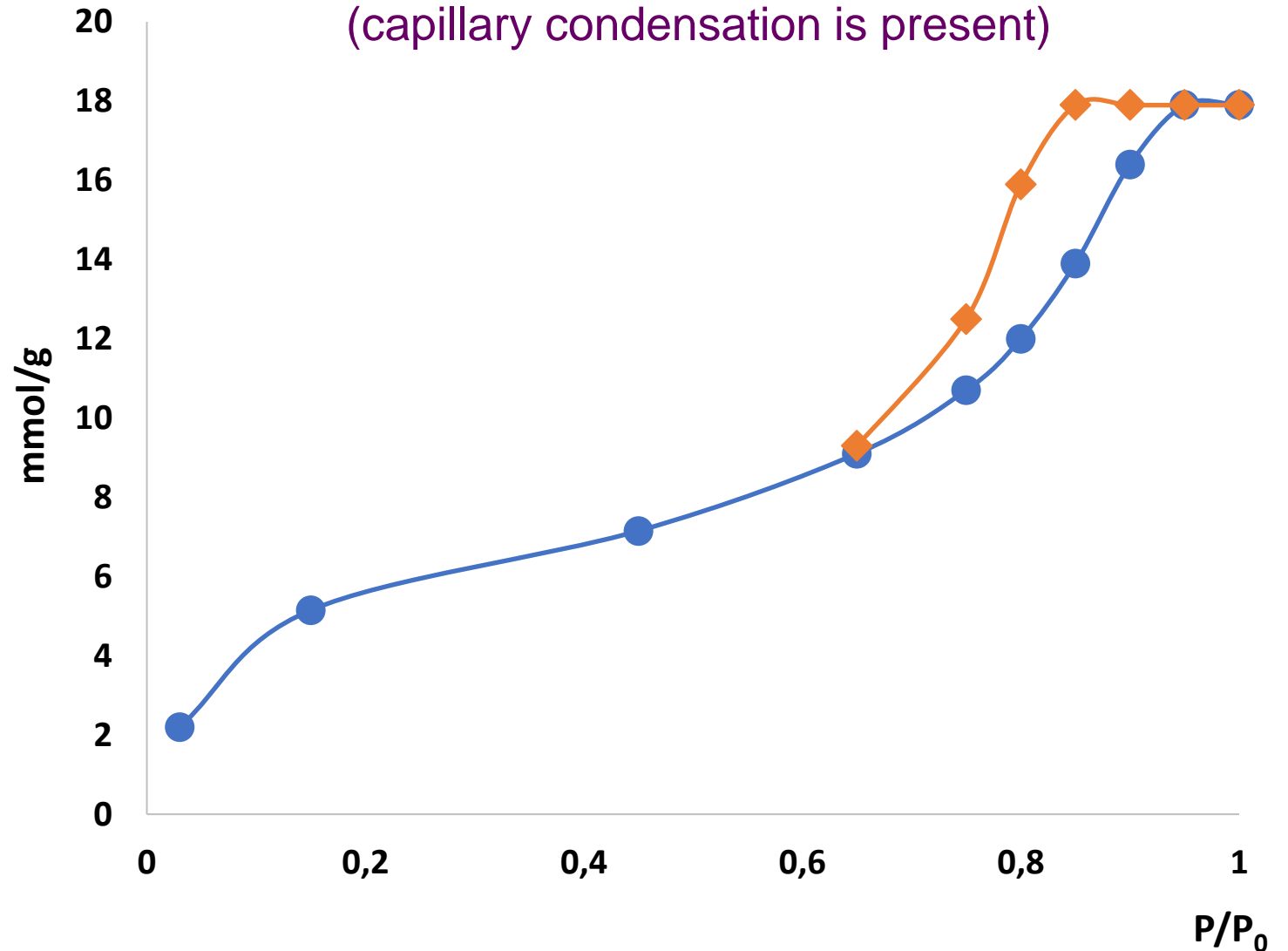
$$A_m = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$$

$$\gamma = 8.95 \text{ mN/m (surface tension)}$$

Faça a representação da isotérmica.  
Make the representation of the isotherm.

$P/P_0$	Adsorção Adsorption (mmol/g <sub>cat</sub> )	Dessorção Desorption (mmol/g <sub>cat</sub> )
0.03	2.20	-
0.15	5.15	-
0.45	7.15	-
0.65	9.10	9.30
0.75	10.7	12.5
0.80	12.0	15.9
0.85	13.9	17.9
0.90	16.4	17.9
0.95	17.9	17.9
1.00	17.9	17.9

**Tipo IV com histerese**  
(há condensação capilar)  
**Type IV with hysteresis**  
(capillary condensation is present)





a) Determine a área específica do catalisador. a) Calculate the specific surface area of the catalyst.

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

dividindo por P :  $\frac{1}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a P_0}$  ou seja:  $\frac{P_0}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a}$  Logo:  $n_m^a = \frac{n^a (P_0 - P)}{P_0} = n^a (1 - \frac{P}{P_0})$   
dividing by P:

P/P <sub>0</sub>	Ads. (mmol/g <sub>cat</sub> )	Des. (mmol/g <sub>cat</sub> )
0.03	2.20	-
0.15	5.15	-
0.45	7.15	-
0.65	9.10	9.30
0.75	10.7	12.5
0.80	12.0	15.9
0.85	13.9	17.9
0.90	16.4	17.9
0.95	17.9	17.9
1.00	17.9	17.9

$P/P_0 = 0.15$  é o único ponto possível (abaixo de 0.3)  
 $P/P_0 = 0.15$  is the only possible point (below 0.3)

Assim/Thus:  $n_m^a = 5.15 \times (1 - 0.15) = 4.38 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$

$S = n_m^a N A_m = 4.38 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

$S = 427 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$

Dados/Data: N = número de Avogadro = Avogadro's number =  $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $A_m$  = área ocupada por molécula de adsorvido = Area occupied by an adsorbed molecule =  $16.2 \text{ Å}^2/\text{molecule}$  (for  $N_2$  at 77K)  
 $n^a$  = moles adsorbato/grama adsorvente = moles adsorbate/ gram adsorbent  
 $n_m^a$  = 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

b) Determine o raio médio dos poros.  
b) Calculate the average pore radius.

**Regra de Gurvitch** (isotérmica tipo IV)  
**Gurvitch Rule** (type IV isotherm)

$$V_p = n_{\text{sat}} V_M^L$$

P/P <sub>0</sub>	Ads. (mmol/g <sub>cat</sub> )	Des. (mmol/g <sub>cat</sub> )
0.03	2.20	-
0.15	5.15	-
0.45	7.15	-
0.65	9.10	9.30
0.75	10.7	12.5
0.80	12.0	15.9
0.85	13.9	17.9
0.90	16.4	17.9
0.95	17.9	17.9
1.00	17.9	17.9

**saturação**  
**saturation**

$$n_{\text{sat}} = 17.9 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$$

$V_p$  = volume (total) de poros = (total) pores volume (cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>)

$n_{\text{sat}}$  = quant. adsorvida na saturação = amount adsorbed at saturation (mol/g<sub>cat</sub>)

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido (est. líq.) = molar volume of adsorbate in the liquid state (cm<sup>3</sup>/mol)

como / as:  $\rho = m/V$  temos / we have:  $V = m/\rho$  logo / thus:

$$V_p = n_{\text{sat}} V_M^L = n_{\text{sat}} \frac{M}{\rho} = 17.9 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \times 28 \text{ g/mol} / 0.80 \text{ g/cm}^3 = 0.626 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$$

Para **poros cilíndricos**:

For **cylindrical pores**:

$$\frac{V}{S} = \frac{R}{2}$$

pois:  $V = \pi R^2 h$

as:  $S = 2 \pi R h$

$$\text{Logo: } R_p = \frac{2 V_p}{S} = \frac{2 \times 0.626 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}_{\text{cat}}}{427 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}} = 2.93 \times 10^{-9} \text{ m} = 29.3 \text{ \AA}$$

a)

**Dados/Data:** (N<sub>2</sub> at 77 K):  $\rho_{\text{N}_2} = 0.80 \text{ g/cm}^3$ ; M.M. N<sub>2</sub> = 28 g/mol

c) Determine a porosidade e as massas específicas real e aparente.

c) Calculate the porosity and real and apparent specific masses.

## Picnometria de Hélio e Mercúrio

### Helium and mercury picnometry

- ✓ Medição sucessiva dos volumes de hélio ( $V_{\text{He}}$ ) e de mercúrio ( $V_{\text{Hg}}$ ) deslocados por imersão da amostra
- ✓ Successive measurement of the volumes of He ( $V_{\text{He}}$ ) and Hg ( $V_{\text{Hg}}$ ) displaced by immersing the sample
- ✓ O sólido é imerso em Hg a 1 atm; o Hg não pode penetrar em poros de diâmetro inferior a 14 mm
- ✓ The solid is immersed in Hg at 1 atm; and Hg cannot penetrate pores with a diameter below 14 mm
- ✓ A molécula de hélio é suficientemente pequena para penetrar nos poros mais finos.
- ✓ The helium molecule is small enough to penetrate even the finest pores

Densidade determinada por **picnometria de Hélio** = densidade (massa específica) **real** do sólido

Density determined by **helium picnometry** = **Real density** (specific mass) of the solid =

$$= \rho_s = 2.82 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_s = \frac{m}{V_{\text{He}}} = \frac{m}{\text{volume de sólido}} = \frac{m}{\text{volume of solid}} = \frac{m}{V_s} \quad \text{Logo thus: } V_s = \frac{1}{\rho_s} = \frac{1}{2.82 \text{ g/cm}^3} = 0.355 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$$

$$\rho_p = \text{Densidade aparente do sólido} = \text{Apparent density of the solid} = \frac{m}{V_{\text{Hg}}} = \frac{m}{V_p + V_s} =$$
$$= \frac{m}{\text{vol. total (poros+sólido)}} = \frac{m}{\text{total vol. (pores+solid)}} = \frac{1}{0.626 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} + 0.355 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}} = 1.02 \text{ g/cm}^3$$

$V_p$  (b)

$$\text{Porosidade} = \text{Porosity} = \epsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{0.626 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}}{(0.626 + 0.355) \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}} = 0.638 \text{ (63.8\%)}$$

(considerando / considering **m = 1 g** amostra / sample)

d) Determine a dimensão máxima dos poros do catalisador.

d) Calculate the maximum pore size of the catalyst.

**Equação de Kelvin** (relaciona a **curvatura do menisco líquido** no poro com a pressão relativa  $P/P_0$  para a qual se verifica a condensação). Para **poros cilíndricos**:

**Kelvin equation** (relating the **curvature of the liquid meniscus** in the pore to the relative pressure  $P/P_0$  at which condensation occurs). For **cylindrical pores**:

$$r_K = \frac{-2 \gamma V_M^L}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

Onde:

$r_K$  = raio médio de curvatura do menisco líquido no poro (unidade de comprimento)

$\gamma$  = tensão superficial (unidades de força/unidade de comprimento)

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido no estado líquido ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$R$  = constante dos gases perfeitos ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  = temperatura (K)

$P/P_0$  = pressão relativa

Where:

$r_K$  = average radius of curvature of the liquid meniscus in the pore (length unit)

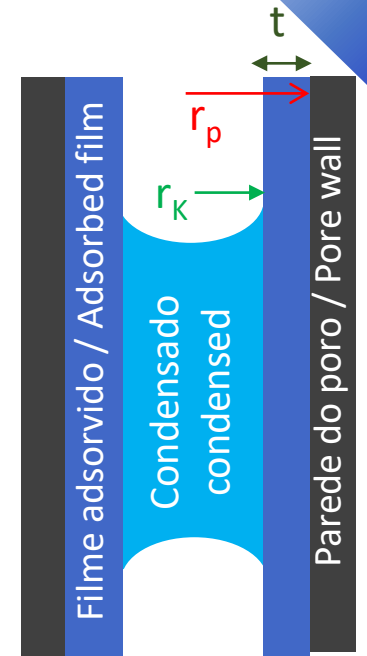
$\gamma$  = surface tension (force per length unit)

$V_M^L$  = molar volume of the adsorbate in the liquid state ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$R$  = universal gas constant ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  = temperature (K)

$P/P_0$  = relative pressure





$$r_K = \frac{-2\gamma V_M^L}{RT \ln(\frac{P}{P_0})} = \frac{-2 \times 8.95 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1} \times \overbrace{28 \text{ g mol}^{-1} / 0.80 \times 10^6 \text{ gm}^{-3}}^{V = M/\rho}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 77 \text{ K} \times \ln(0.85)} = 6.02 \times 10^{-9} \text{ m} = 60.2 \text{ \AA}$$

$J = N \cdot m$

P/P <sub>0</sub>	Ads. (mmol/g <sub>cat</sub> )	Des. (mmol/g <sub>cat</sub> )
0.03	2.20	-
0.15	5.15	-
0.45	7.15	-
0.65	9.10	9.30
0.75	10.7	12.5
0.80	12.0	15.9
0.85	13.9	17.9
0.90	16.4	17.9
0.95	17.9	17.9
1.00	17.9	17.9

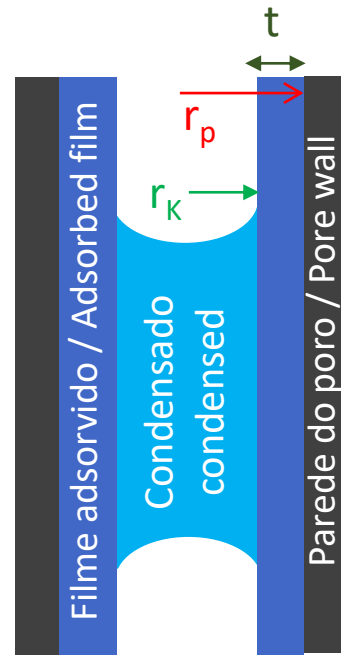
**t (Halsey)**  $t = 3.54 \times \left| \frac{-5}{\ln(\frac{P_0}{P})} \right|^{1/3} = 3.54 \times \left| \frac{-5}{\ln(\frac{1}{0.85})} \right|^{1/3} = 11.1 \text{ \AA}$

$$r_p = r_K + t = 60.2 + 11.1 = 71.3 \text{ \AA}$$

**raio dos poros maiores (r<sub>p</sub>)**  
radius of the larger pores (r<sub>p</sub>)

**raio do menisco (r<sub>K</sub>)**  
radius of the meniscus (r<sub>K</sub>)

**espessura do filme adsorvido**  
thickness of the adsorbed film



**Não há evaporação até P/P<sub>0</sub> = 0.85**  
**No evaporation until P/P<sub>0</sub> = 0.85**

**Dados / Data** (N<sub>2</sub>, 77 K): ρ = 0.80 g/cm<sup>3</sup>; M.M.(N<sub>2</sub>) = 28 g/mol  
γ = tensão superficial = **surface tension** = 8.95 mN/m

- 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) =  $1.63 \times 10^{19} \text{ átomos Fe/m}^2$   
 = number of atoms on the surface per unit area (tabulated value) =  $1.63 \times 10^{19} \text{ atoms Fe/m}^2$

**Dados:** Quantidade de  $H_2$  adsorvido que satura a superfície à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  é  $0.85 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}_{\text{cat}}$ .

**Data:** Quantity of  $H_2$  adsorbed that saturates the surface at a temperature of  $50^\circ\text{C}$  is  $0.85 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}_{\text{cat}}$ .

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

1 mol ---  $22400 \text{ cm}^3$  (volume molar gás perfeito = molar volume of perfect gas =  $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )  
 $\propto$  -----  $0.85 \text{ cm}^3$

Considerando **partículas esféricas**: **volume**  $= \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{d}{6}$  pois diâmetro = 2×raio  
 Considering **spherical particles**: **area**  $= \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{d}{6}$  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:  $S_M = \frac{6y}{\rho d_p} \Leftrightarrow d_p = 6y / \rho S_M = \frac{6 \times 0.005}{7.6 \text{ g/cm}^3 \times 2.8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}} 1.36 \times 10^{-7} \text{ cm} = 13.6 \text{ \AA}$

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

**Dados/Data:**

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

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

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

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