

CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

- catalisador
- vantagens
- homogêneo e heterogêneo

- Catálise

- Um caminho de reação com energia de ativação menor

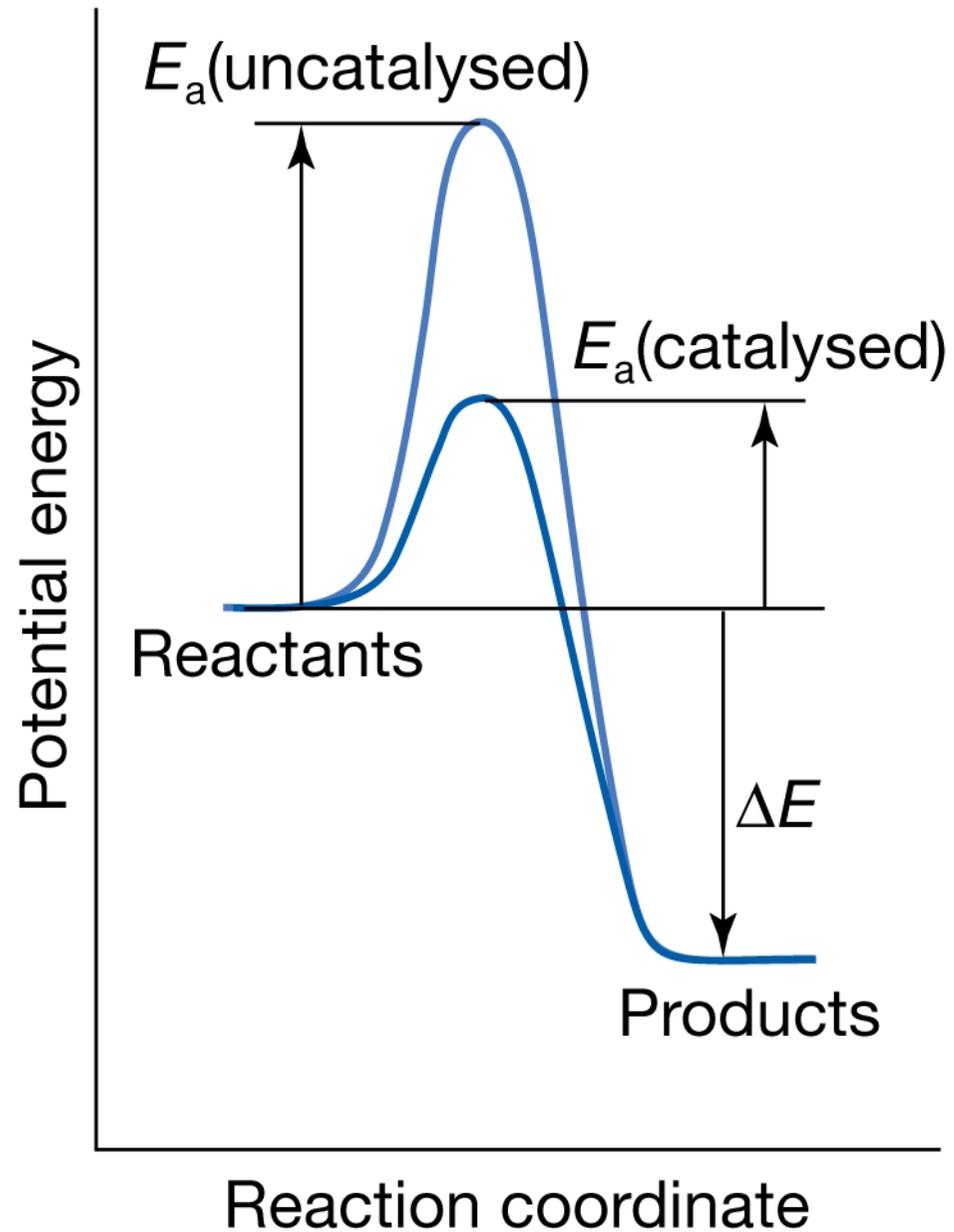
- Decomposição de H_2O_2 :

E_a : 76 para 57 kJ/mol

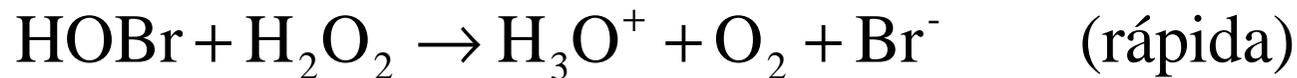
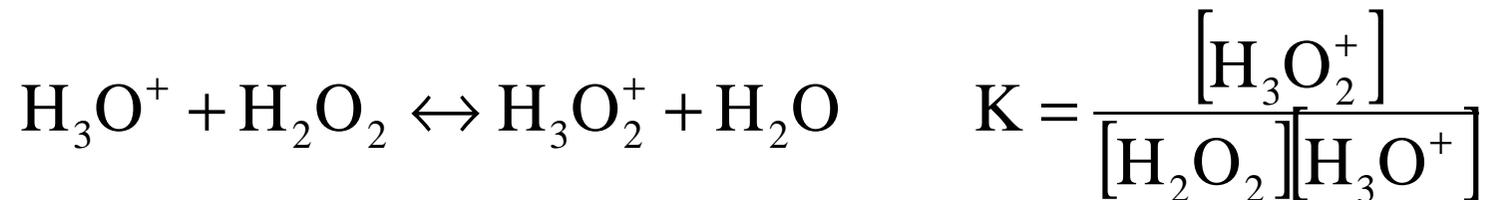
$k_2 = 2000 k_1$

Enzima catalase:

10^{15} X mais rápida a 298 K



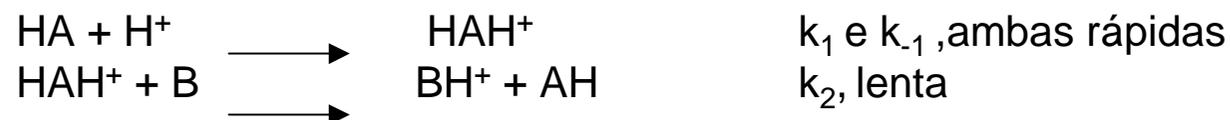
Catálise homogênea



$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{ef}} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-]$$



(1) Seja a reação catalisada por ácidos:



Deduza a lei da velocidade e mostre que pode ser independente da concentração de H^+ .

A taxa de produção do produto é: $\frac{d[\text{BH}^+]}{dt} = k_2[\text{HAH}^+][\text{B}]$

Da etapa em equilíbrio rápido: $\frac{[\text{HAH}^+]}{[\text{HA}][\text{H}^+]} = \frac{k_1}{k'_1} \quad [\text{HAH}^+] = \frac{k_1[\text{HA}][\text{H}^+]}{k'_1}$

$$\frac{d[\text{BH}^+]}{dt} = \boxed{\frac{k_1 k_2}{k'_1} [\text{HA}][\text{H}^+][\text{B}]}$$

Da etapa em equilíbrio ácido:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}^+] = (K_a[\text{HA}])^{1/2}$$

Resultado:

$$\frac{d[\text{BH}^+]}{dt} = \boxed{\frac{k_1 k_2 K_a^{1/2}}{k'_1} [\text{HA}]^{3/2} [\text{B}]}$$

Superfícies sólidas e catálise heterogênea

Crescimento e estrutura

Composição

Adsorção

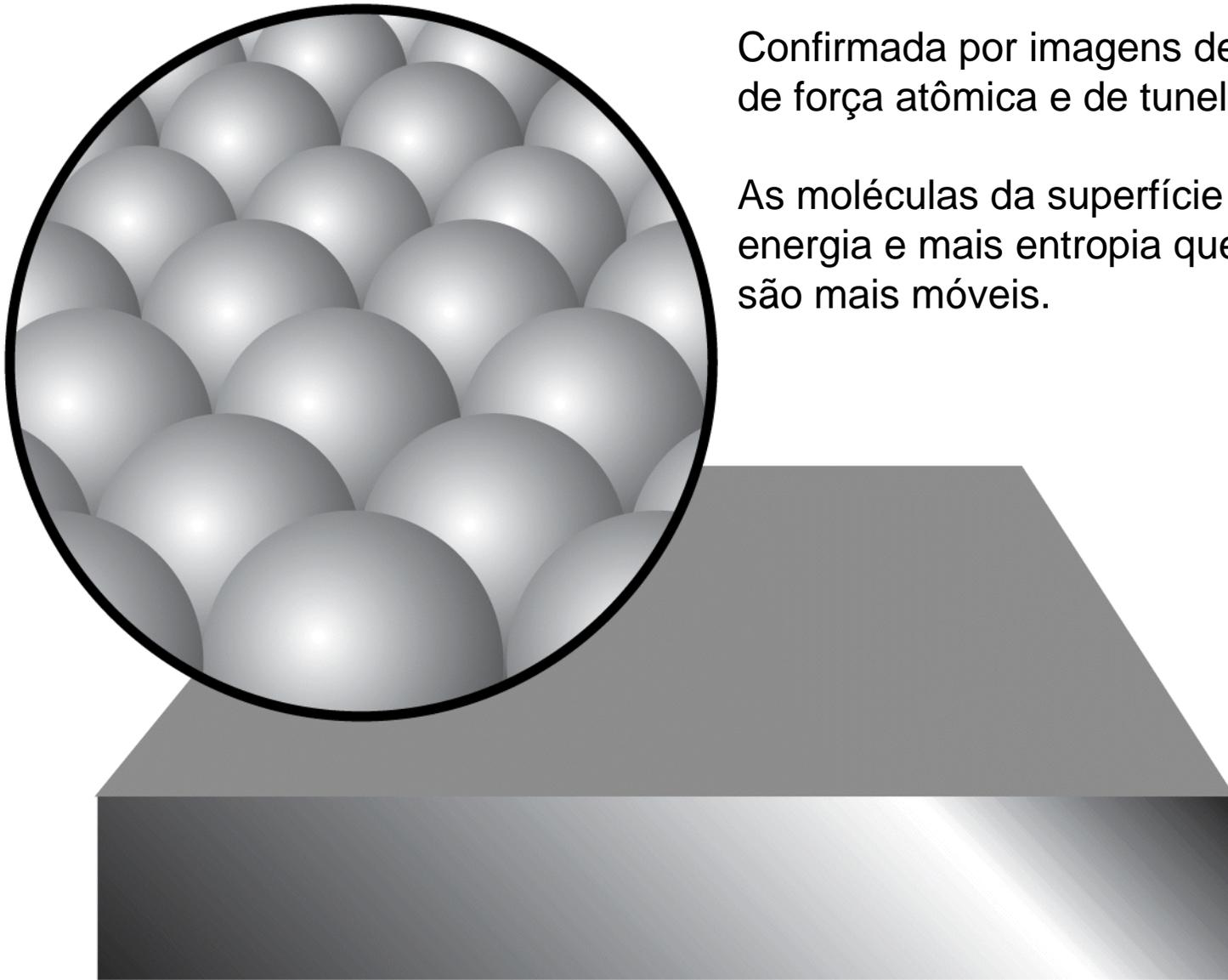
Cinética dos processos

Atividade catalítica

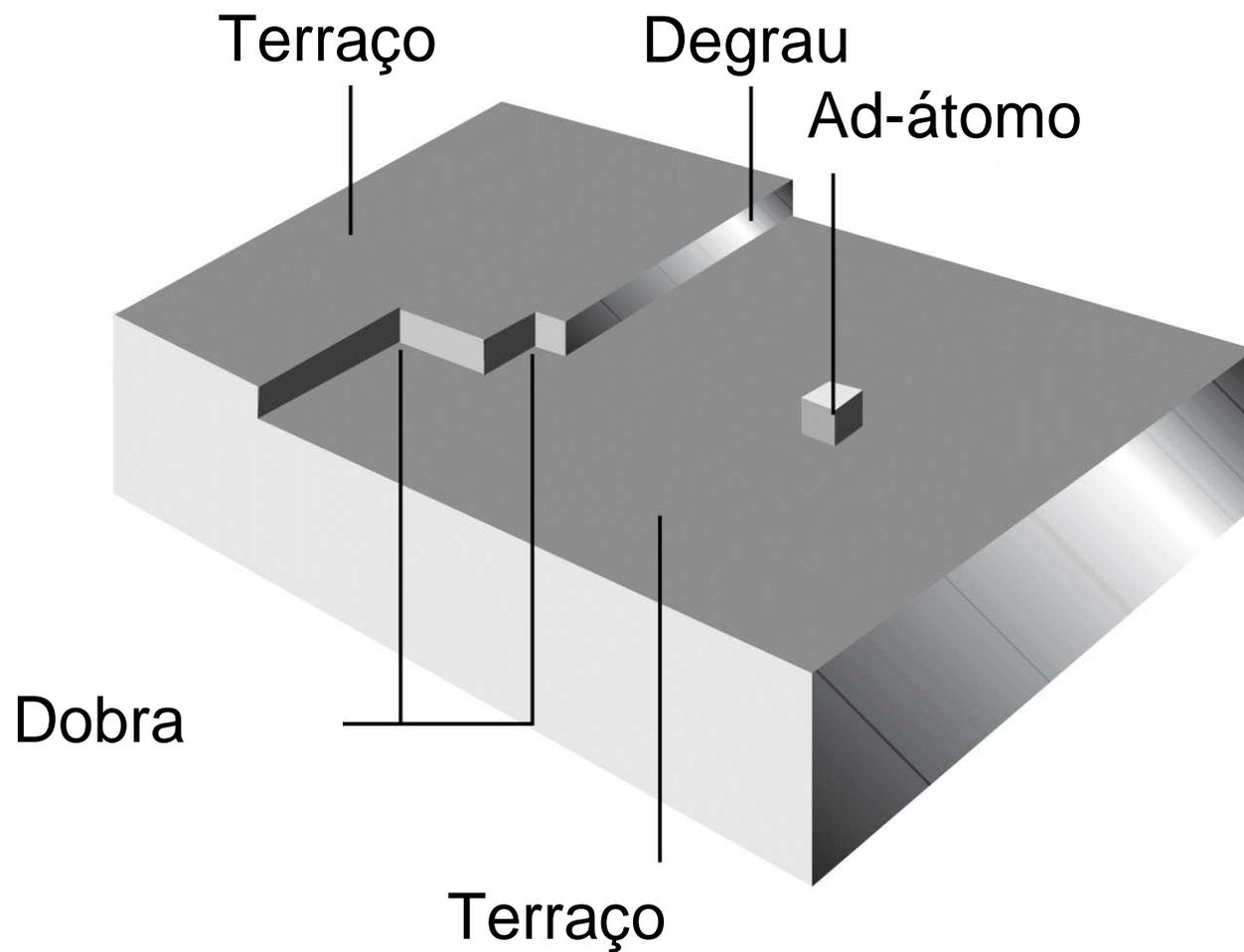
Uma superfície de cristal perfeito.

Confirmada por imagens de microscopia de força atômica e de tunelamento.

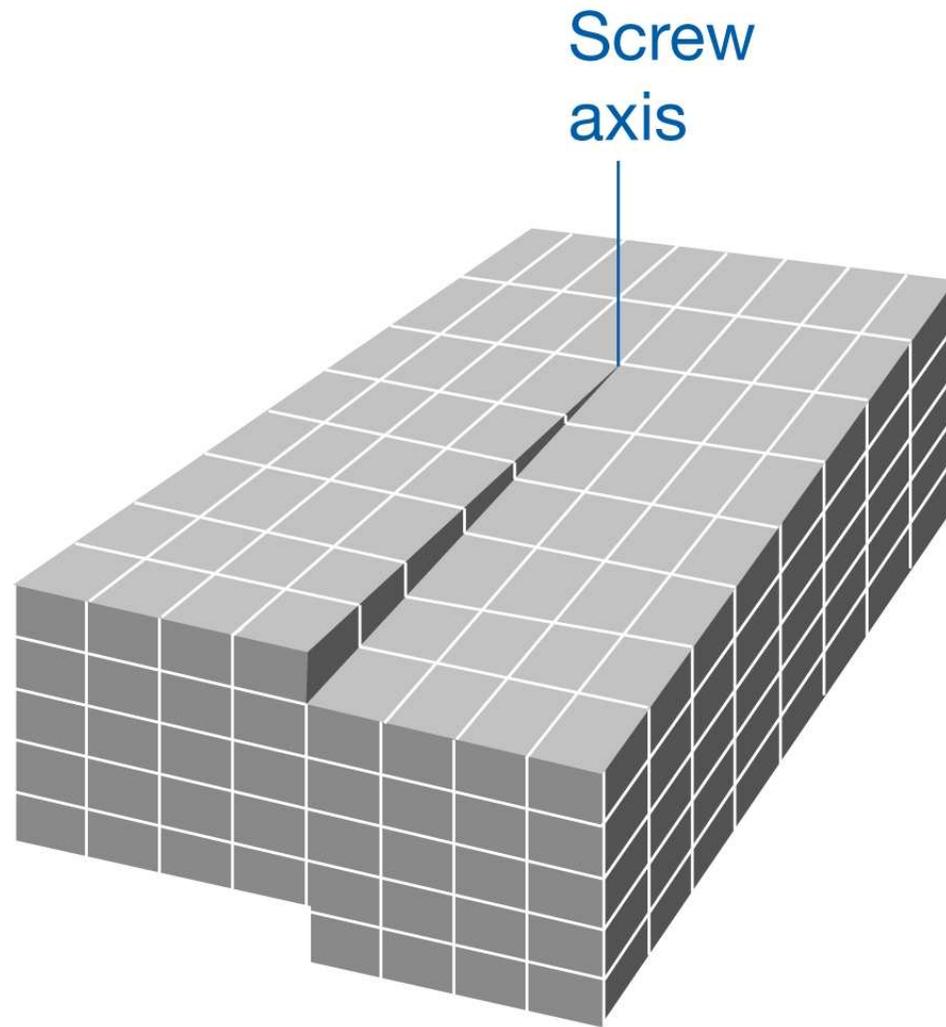
As moléculas da superfície têm mais energia e mais entropia que as do interior: são mais móveis.



Defeitos aumentam a entropia (e a energia) do cristal: estão sempre presentes, porque estabilizam o cristal



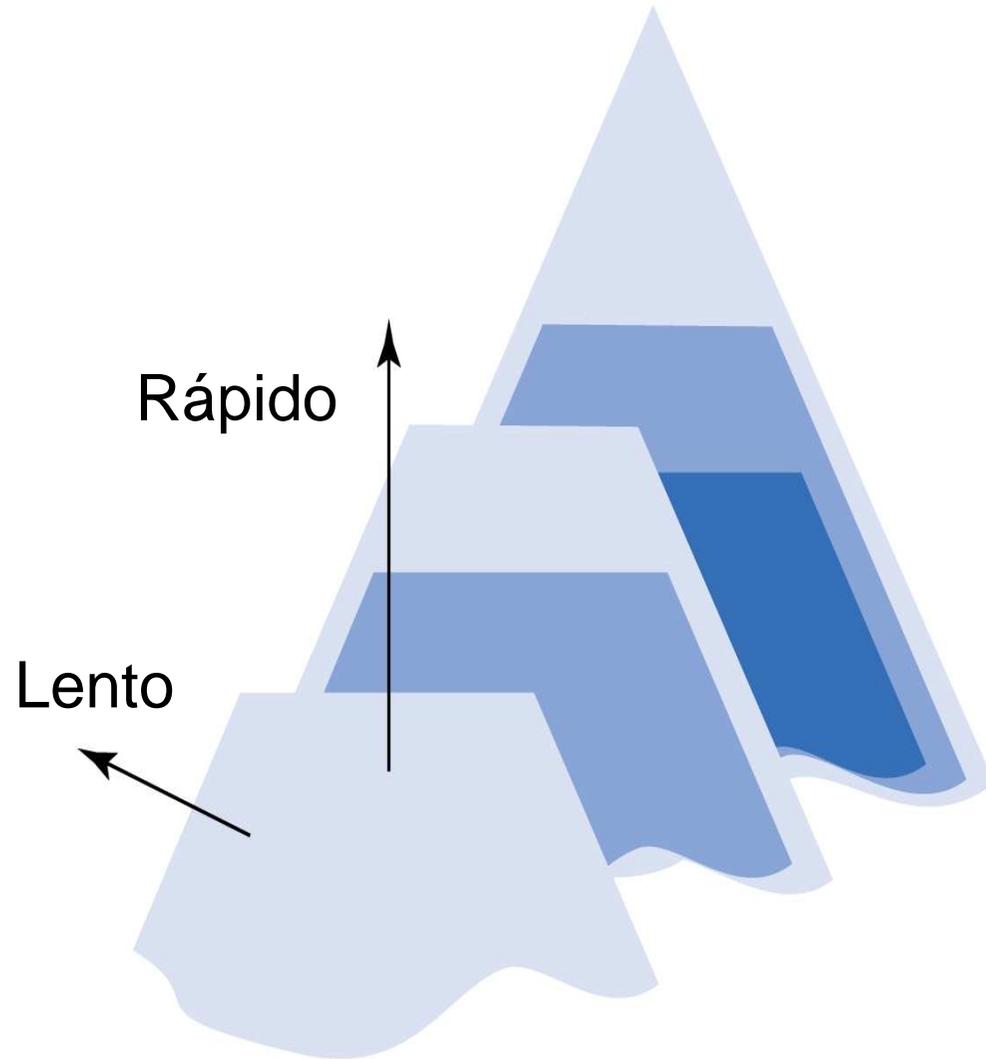
Discordância helicoidal gera hélices

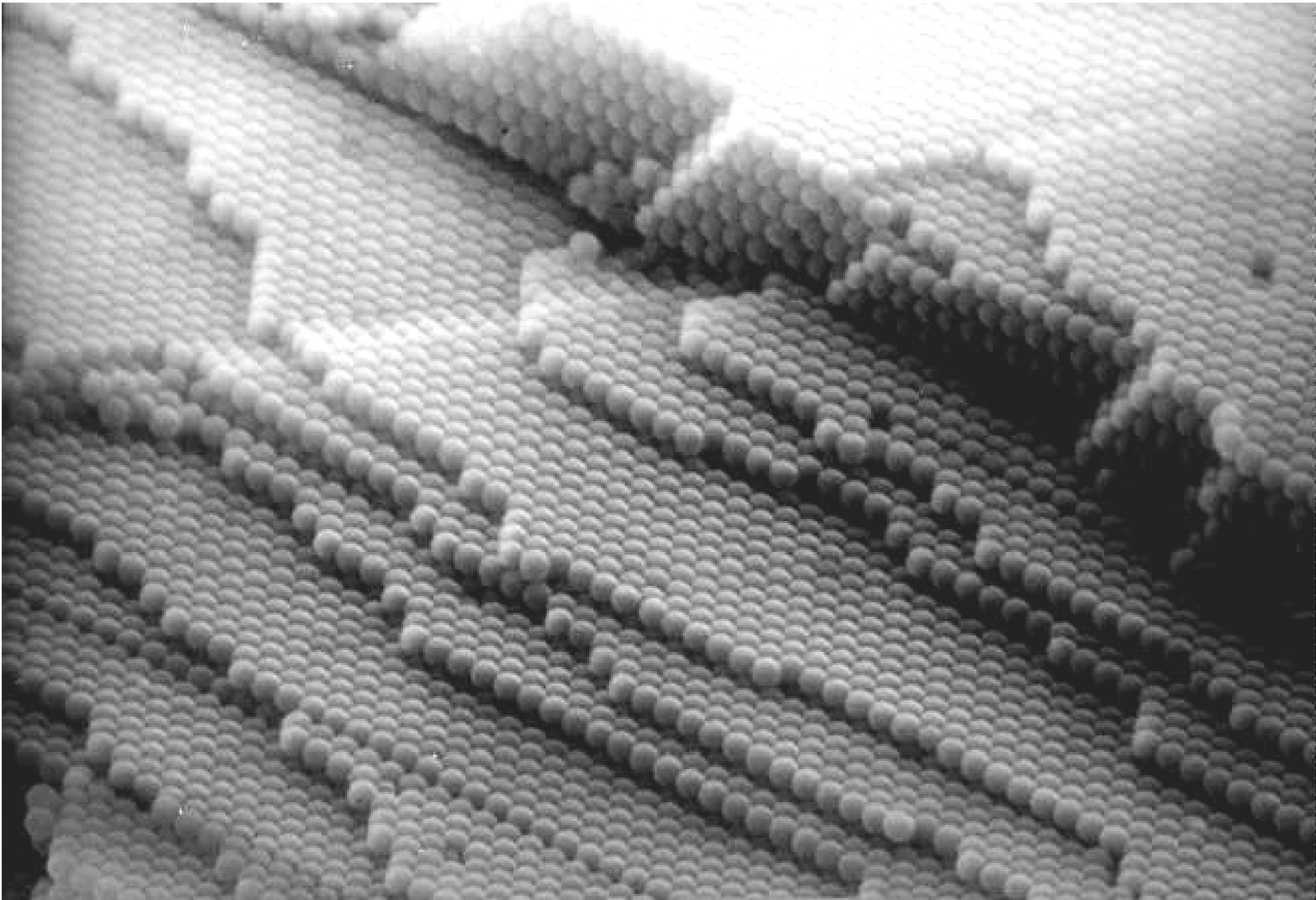


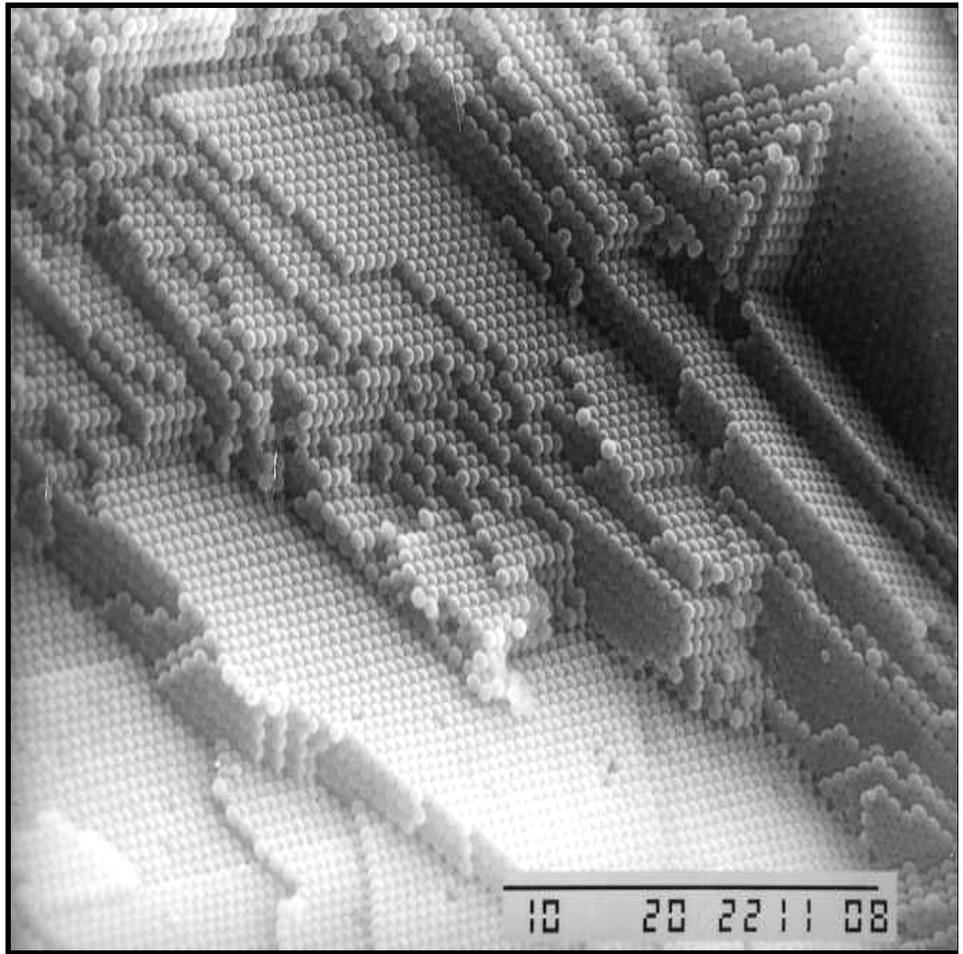
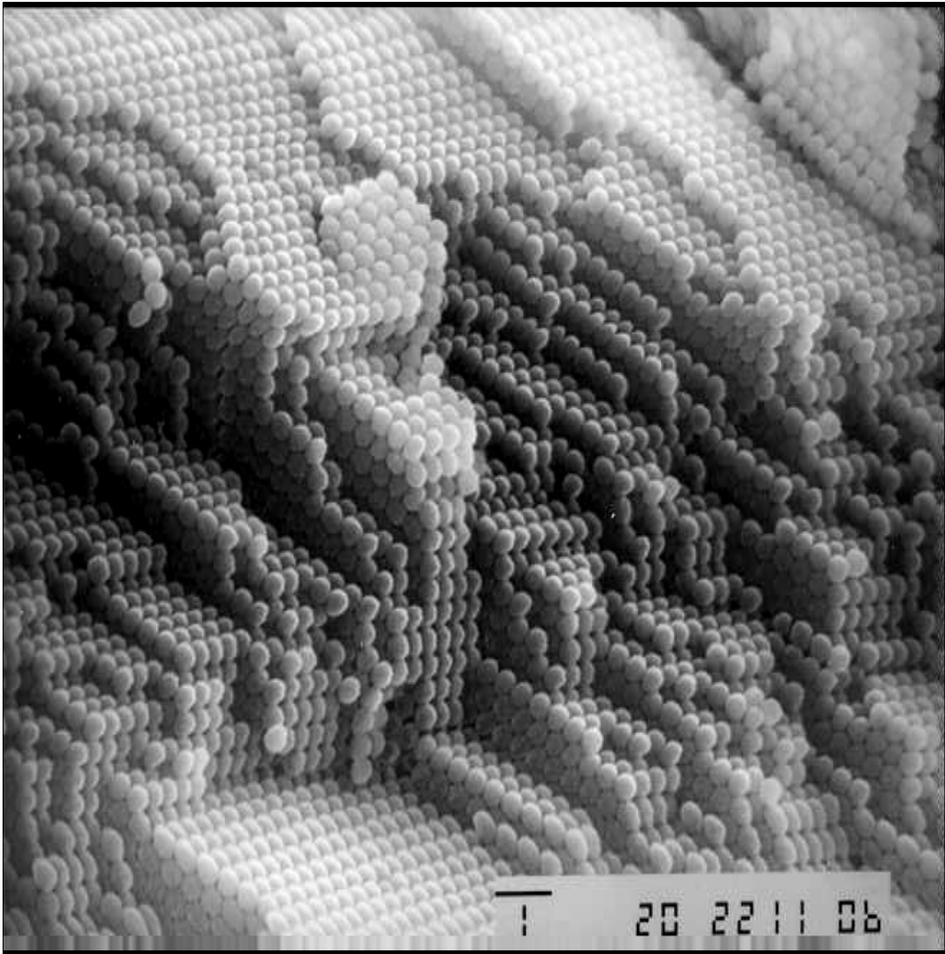
Hábito do cristal é determinado pela cinética de crescimento e pela termodinâmica das faces.

No equilíbrio, predominam as faces de menor tensão superficial.

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{P,T}$$







Superfícies limpas?

- No ar, $Z_w = p/(2\pi mkT)^{1/2}$, aprox. $3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$
 - Há 10^{19} átomos m^{-2} de superfície.
 - Portanto, cada átomo sofre 10^8 colisões por segundo.
- Superfícies expostas ao ar são rapidamente recobertas com moléculas de ar adsorvidas (O_2 , H_2O , hidrocarbonetos...)
- Estudo de superfícies exige vácuo: 10^{-7} - 10^{-9} Pa
 - Uso de superfícies de clivagem

Análise de superfícies

Espectro de fotoelétrons:
XPS (ESCA) ou UPS

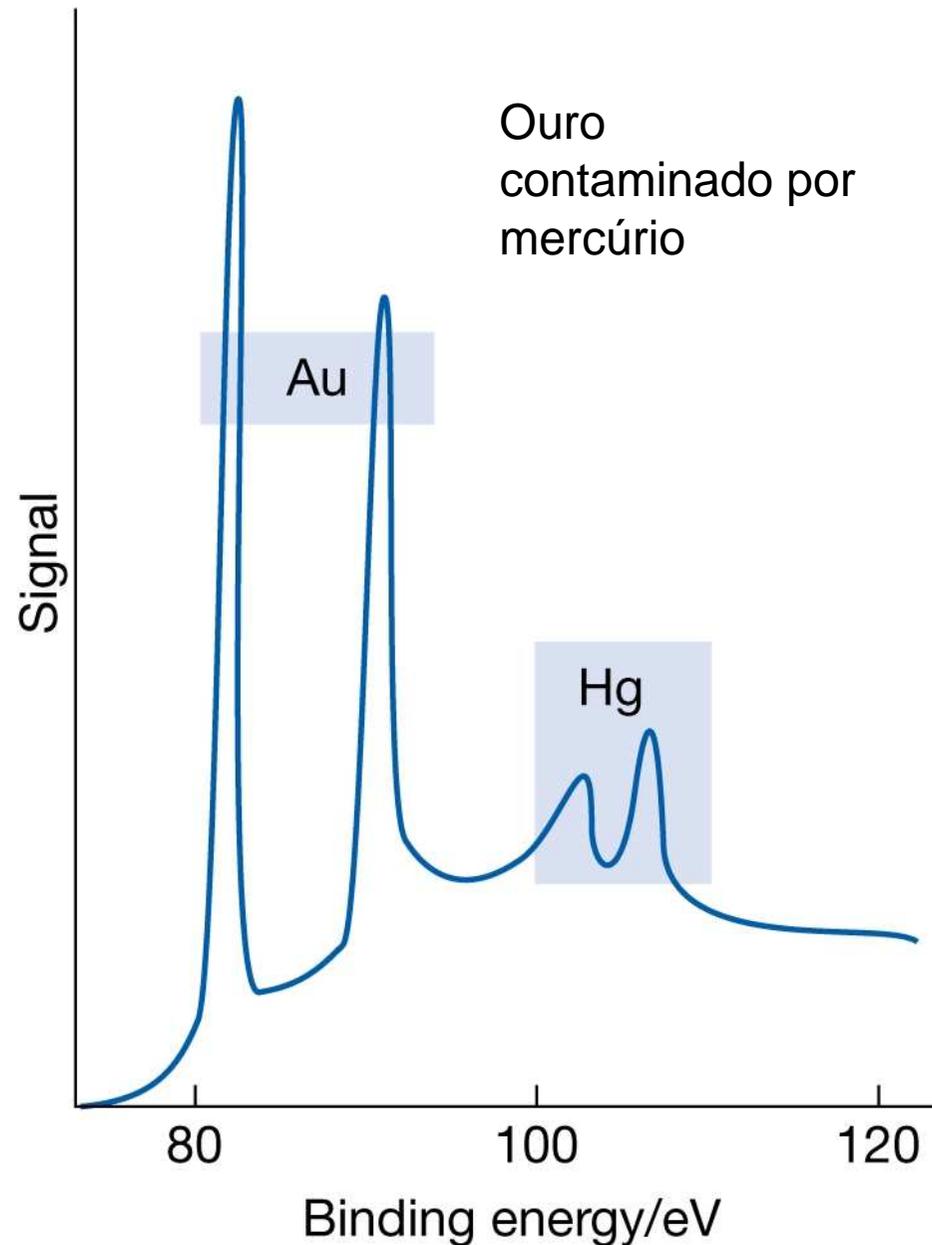
Técnica de ionização

Amostra é bombardeada
com Raios-X ou UV, emite
elétrons que são
analisados

Elétrons de camadas
internas: identificação de
elementos

Elétrons de camadas
externas: ligações

DUBLETOS
(efeitos do ambiente)

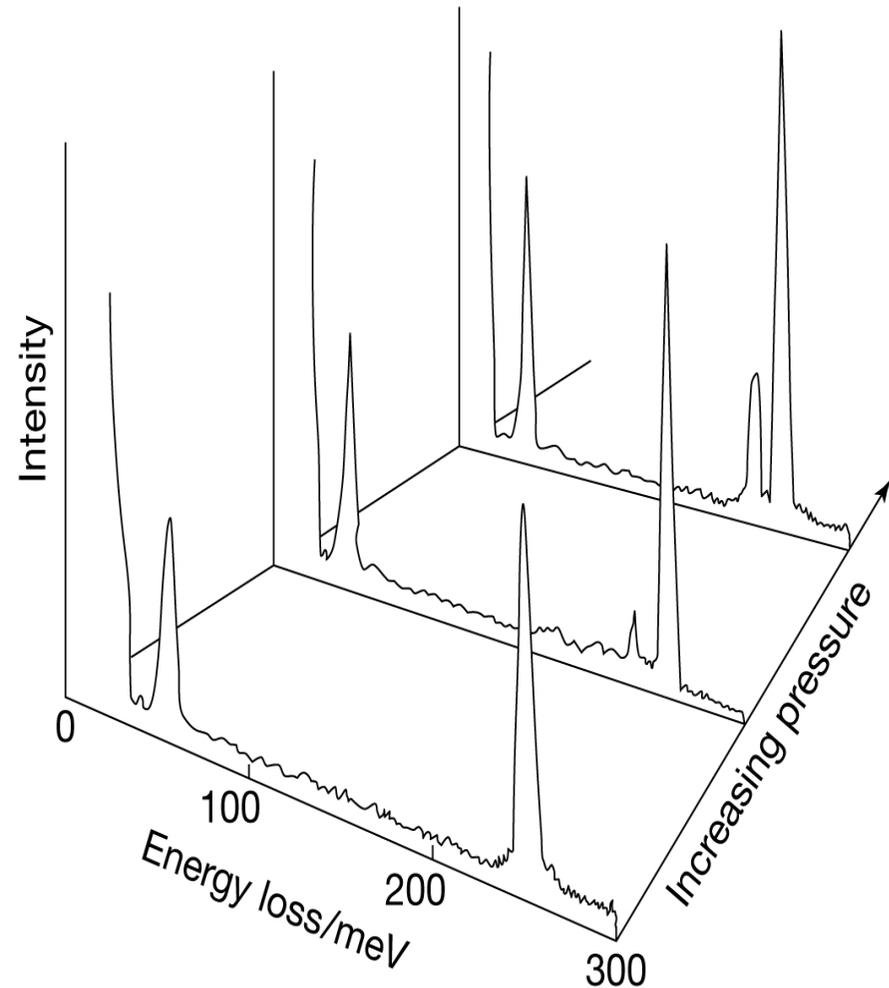


SIMS: espectrometria de massas de íons secundários

- Superfície é bombardeada com um feixe de íons (Ar^+) que arrancam fragmentos da superfície.
- Íons são analisados em um espectrômetro de massas.
- Identifica-se e quantifica-se componentes da superfície.
- VANTAGENS: detecta He e H, elevada sensibilidade do detector
- DESVANTAGEM: pode ocorrer erosão da amostra

Espectroscopia de Perda de Energia de elétrons (EELS)

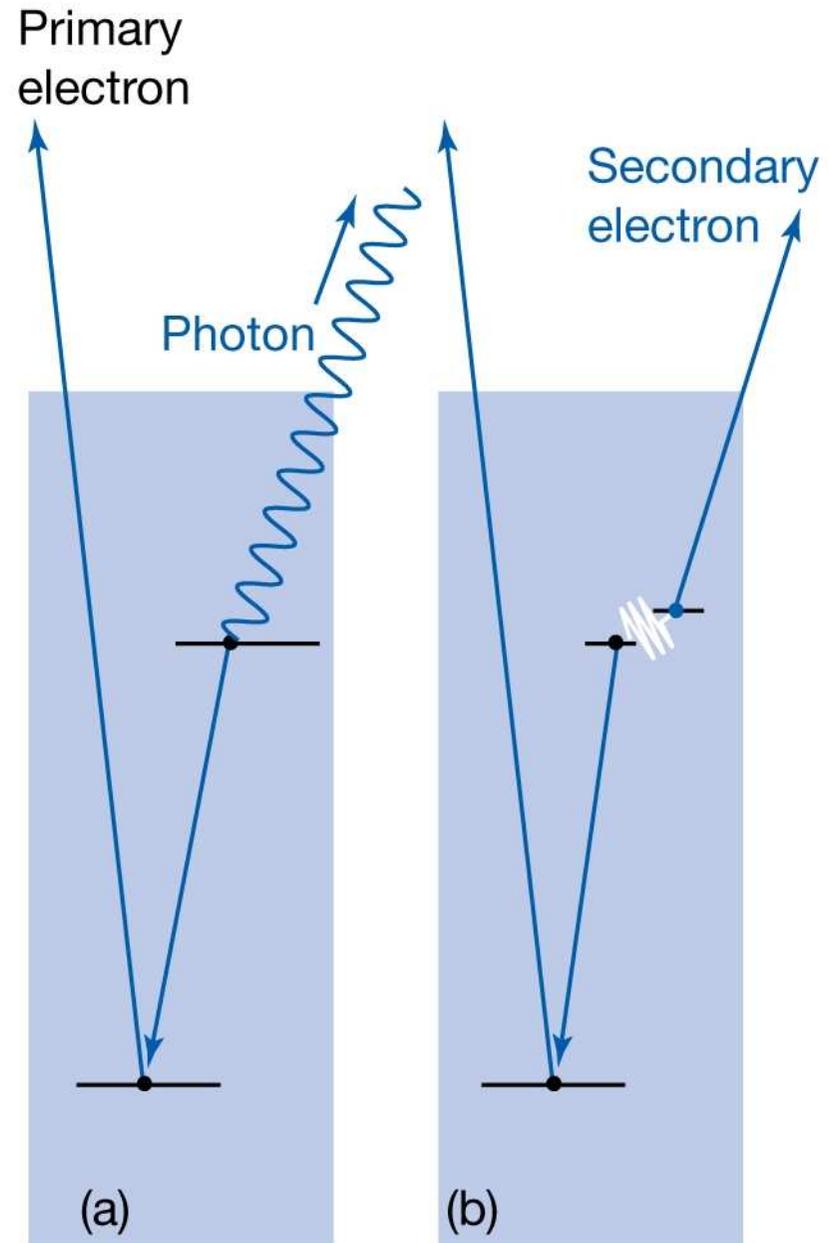
- Elétrons de energia conhecida bombardeiam a superfície
- Mede-se a energia perdida em colisões inelásticas (informação vibracional)
- Sensível a elementos leves, alta resolução e grande sensibilidade.



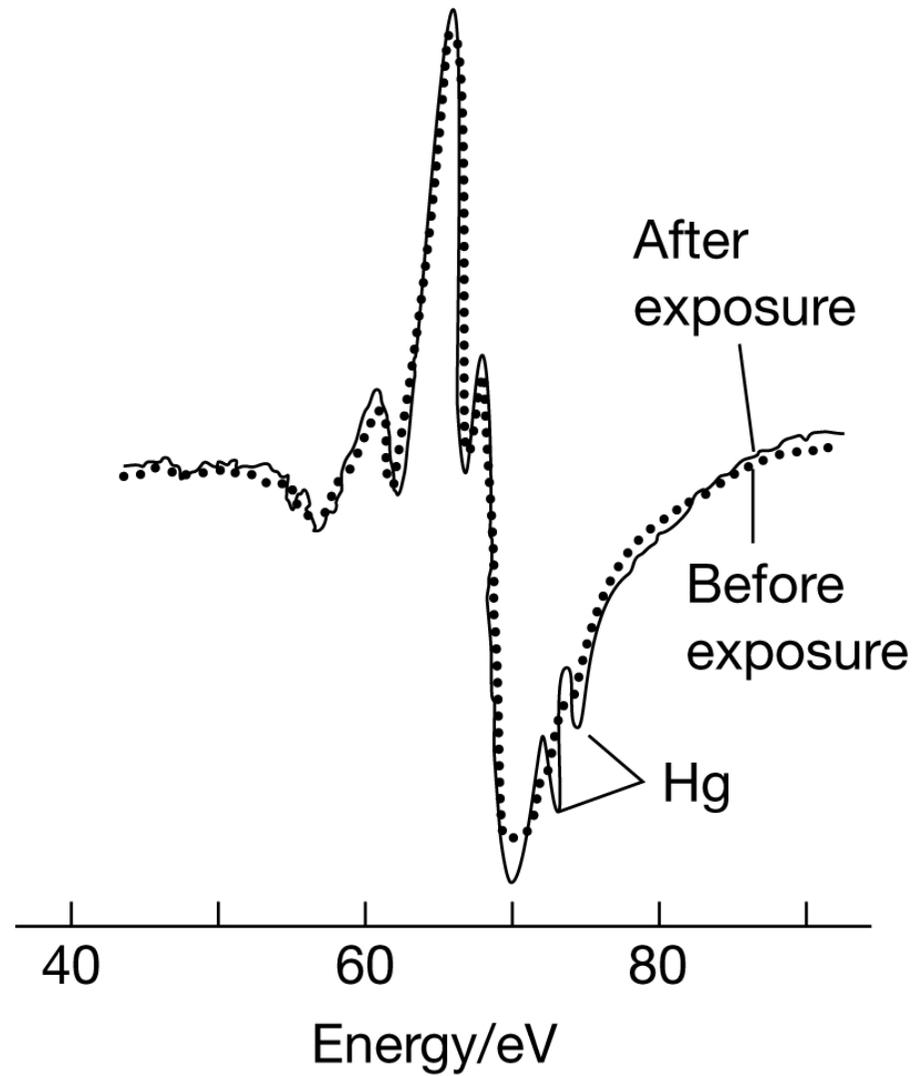
Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

Radiação de alta energia
(feixe de elétron de 1 a 5 keV)

Emissão de fotoelétron e
Efeito Auger

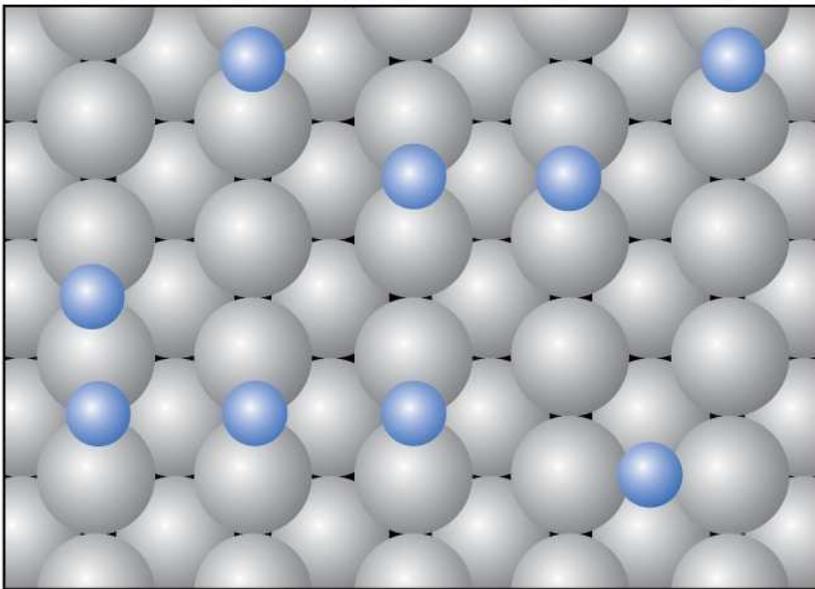


Detecção da
contaminação de
mercúrio por
espectroscopia
Auger

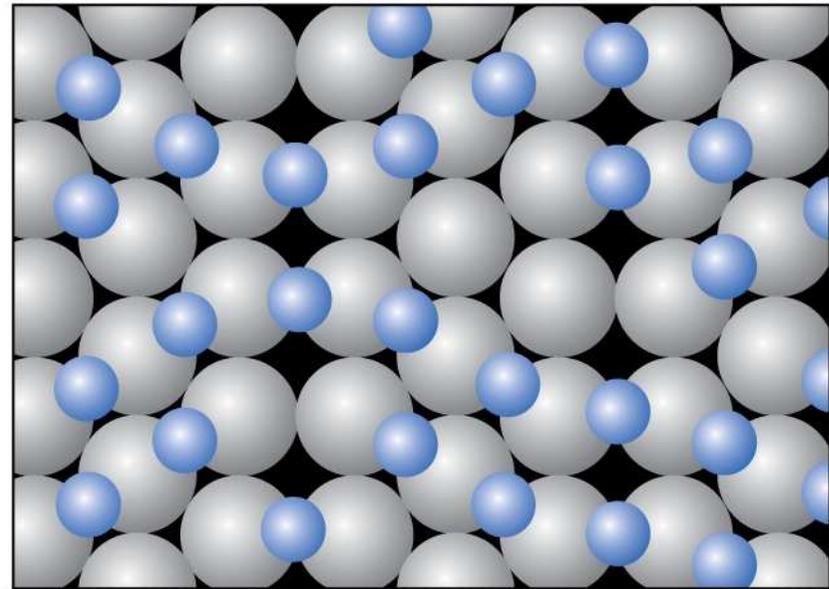


Reconstrução

- Arranjos cristalinos nas superfícies podem ser modificados, quando há adsorção.
- Detecta-se por Espectroscopia de Estrutura Fina por Absorção Superficial de Raio X (SEXAFS) ou por Espectroscopia por Perda de Energia de Elétron (EELS)



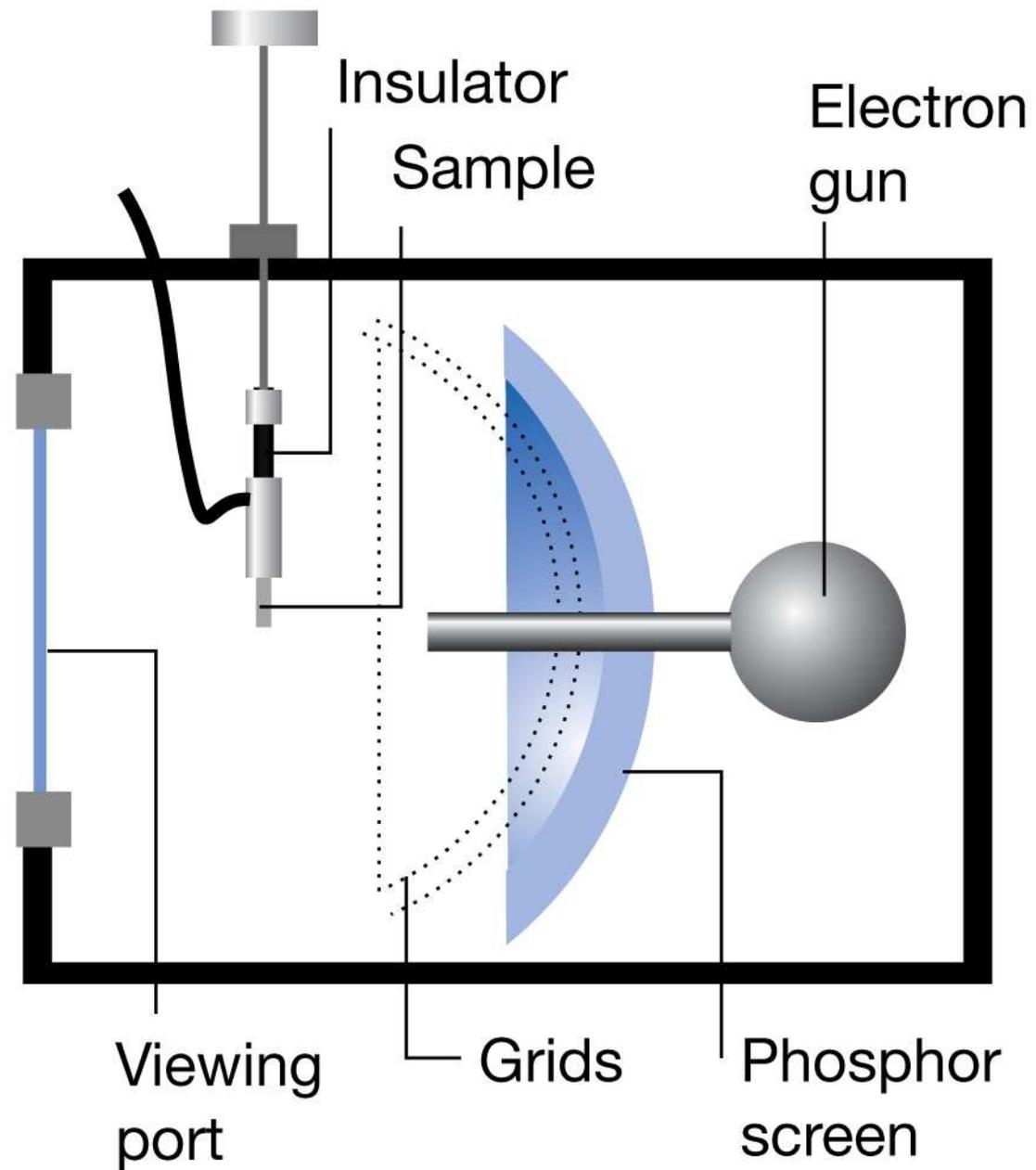
(a)



(b)

Difração de
elétrons de baixa
energia (LEED)

Faixa de 10 a
100 eV,
penetração de 5
a 10 Å.



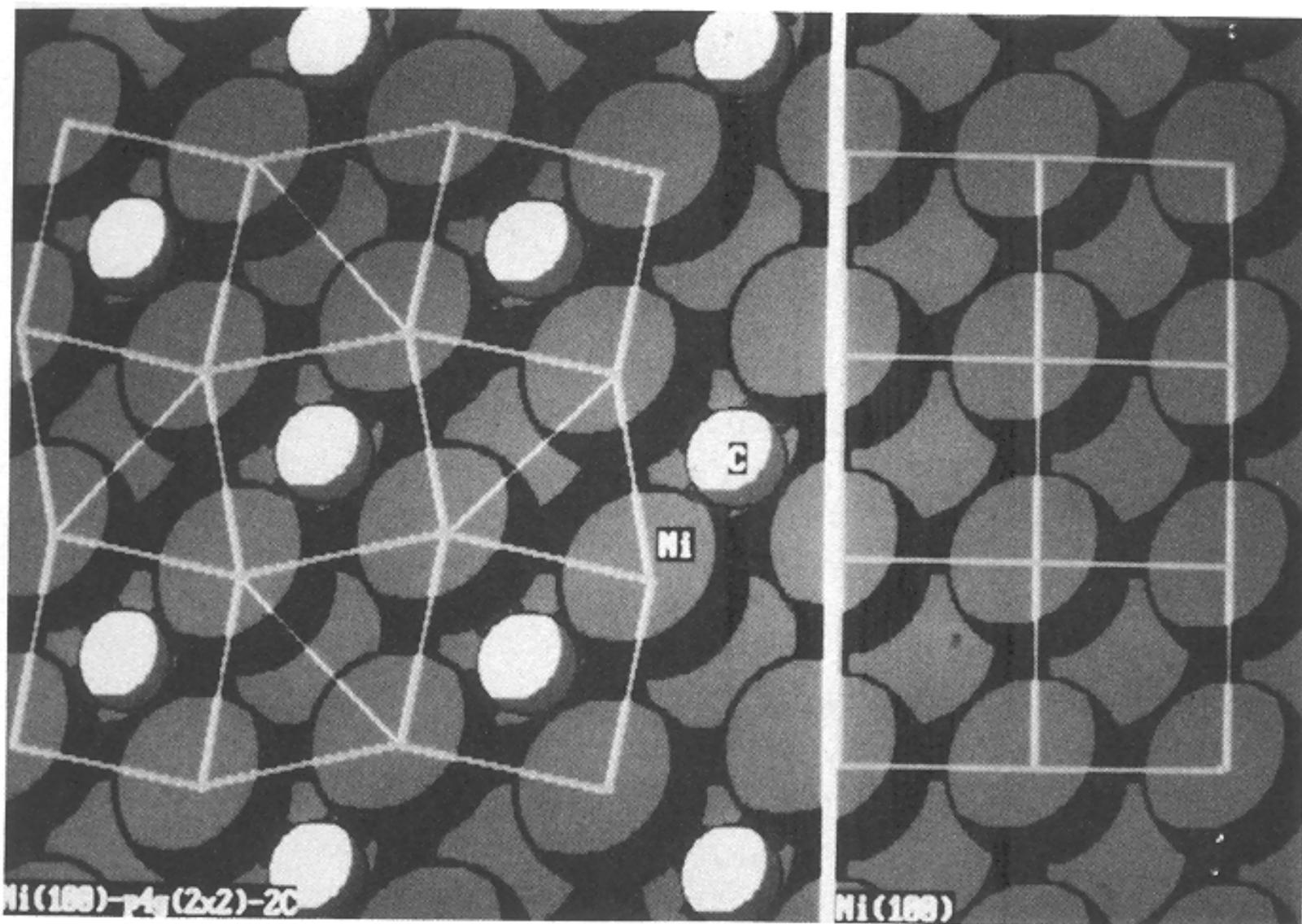


Figure 2.17. Carbon chemisorption induced restructuring of the Ni(100) surface [172, 173].

Reconstrução de Ni(100) induzida por quimisorção de C

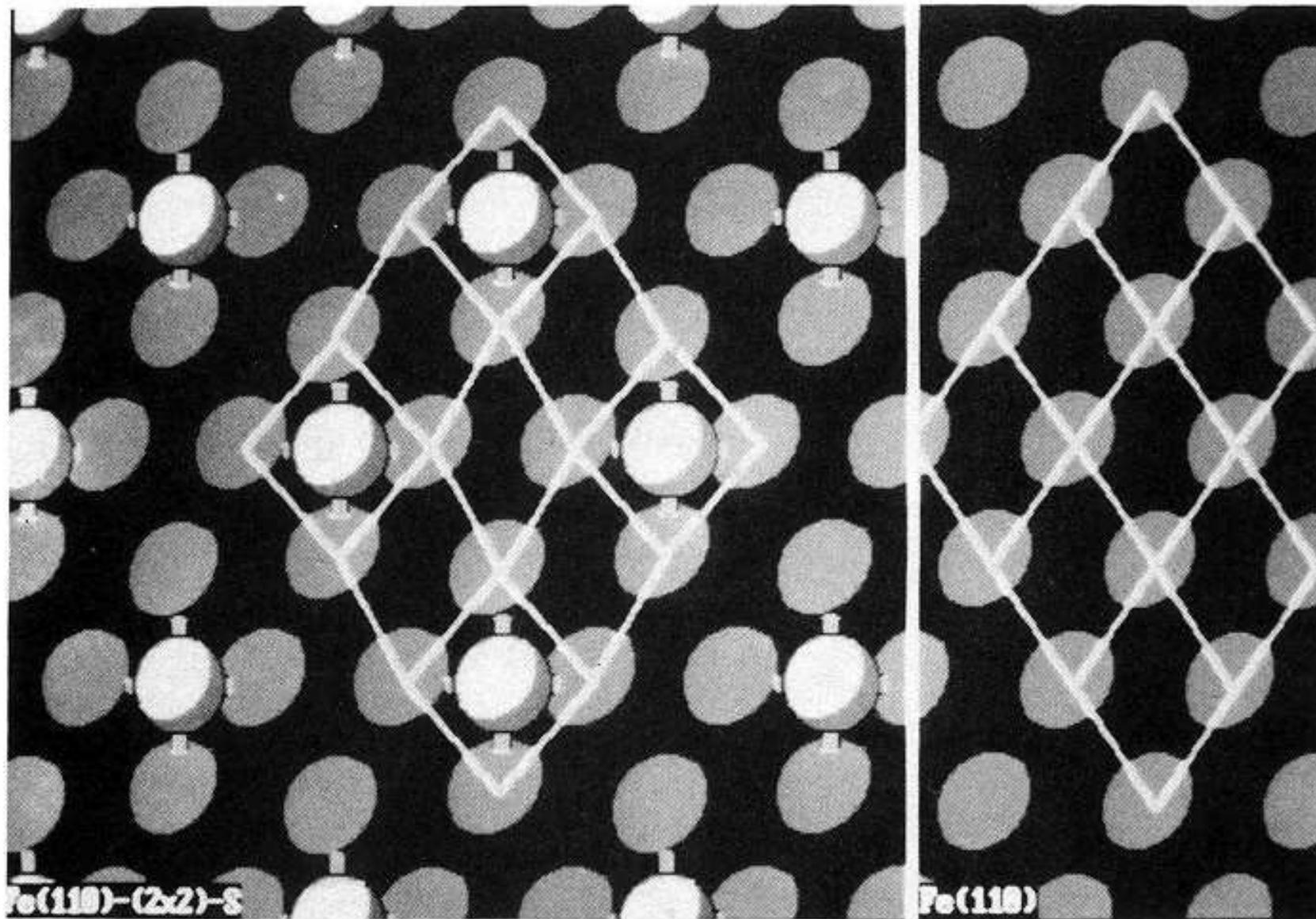
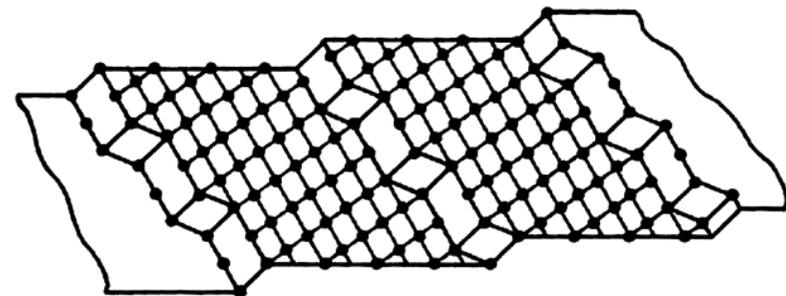
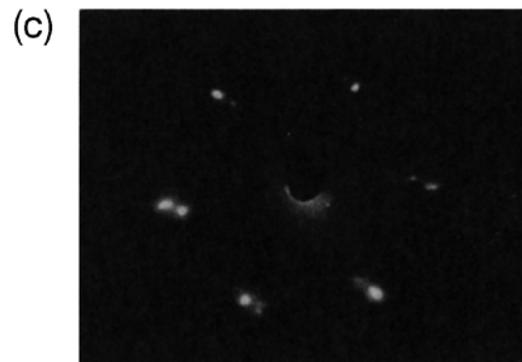
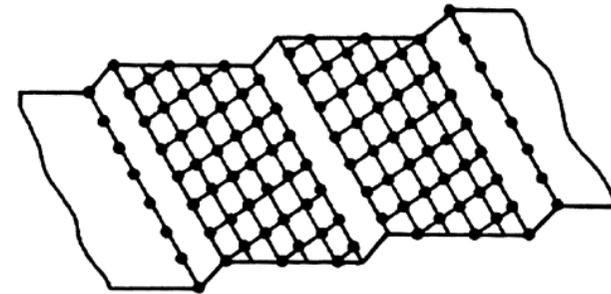
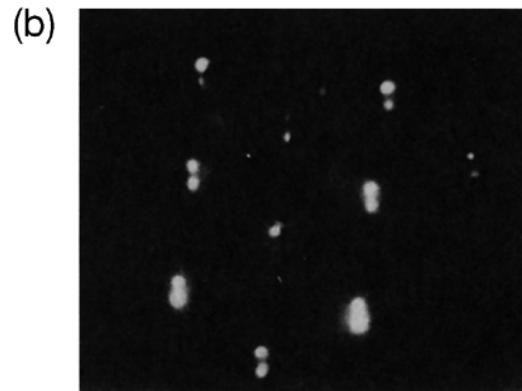
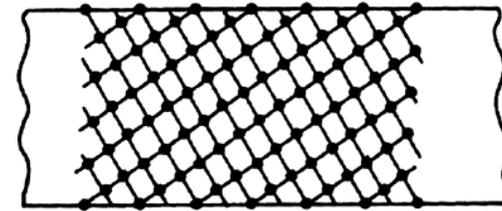
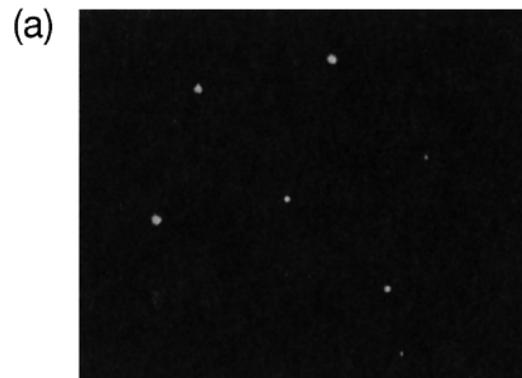


Figure 2.18. S-Fe(110). Sulfur-chemisorption-induced restructuring of the Fe(110) surface [174].

Reconstrução de Fe(110) induzida por quimisorção de S

Detecção de defeitos por LEED – difração de elétrons de baixa energia



Adsorção *física* e Adsorção *química*

- **Equilíbrio atingido rapidamente (exceto em meios porosos)**
- **Entalpia de adsorção ~10-100 kJ/mol (van der Waals)**
- **Revertida por redução de pressão**
- **A superfície de substrato molecular se reestrutura**
- **A superfície de substrato refratário permanece inalterada**
- **Equilíbrio pode ser atingido rápida ou lentamente**
- **Entalpia de adsorção >100 kJ/mol (reação química)**
- **Pode ou não ser revertida por redução de pressão**
- **A superfície de substrato molecular é quimicamente modificada**
- **A superfície de substrato refratário é quimicamente modificada e se reorganiza**

Isoterma de Langmuir

Baseada em 3 hipóteses:

1. Somente formação de monocamada
2. A superf. é plana e os sítios de adsorção são equivalentes
3. A adsorção de uma moléc. independe da ocupação dos sítios vizinhos



- Adsorção:

$$d\theta/dt = k_a p N (1 - \theta)$$

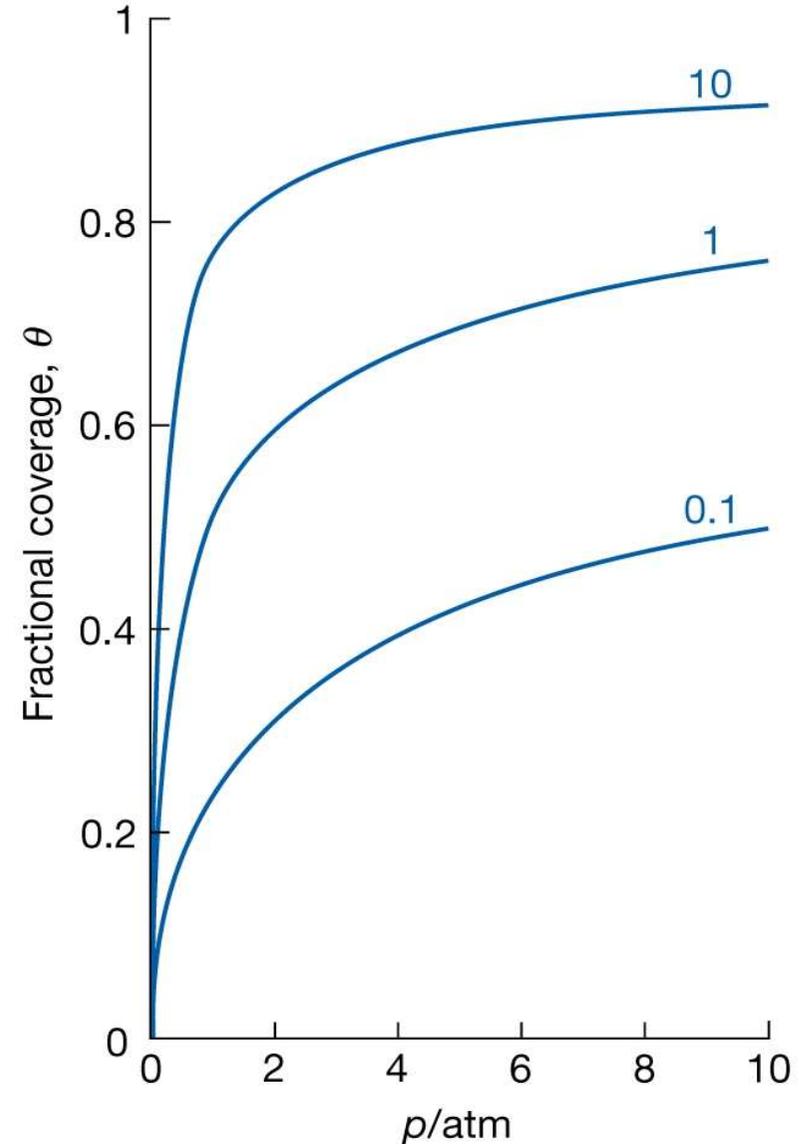
- Dessorção:

$$d\theta/dt = k_d N \theta$$

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção ocupados}}{\text{n}^\circ \text{ de sítios totais}}$$

- No equilíbrio:

$$\theta = Kp / (1 + Kp), \text{ onde } K = k_a / k_d$$



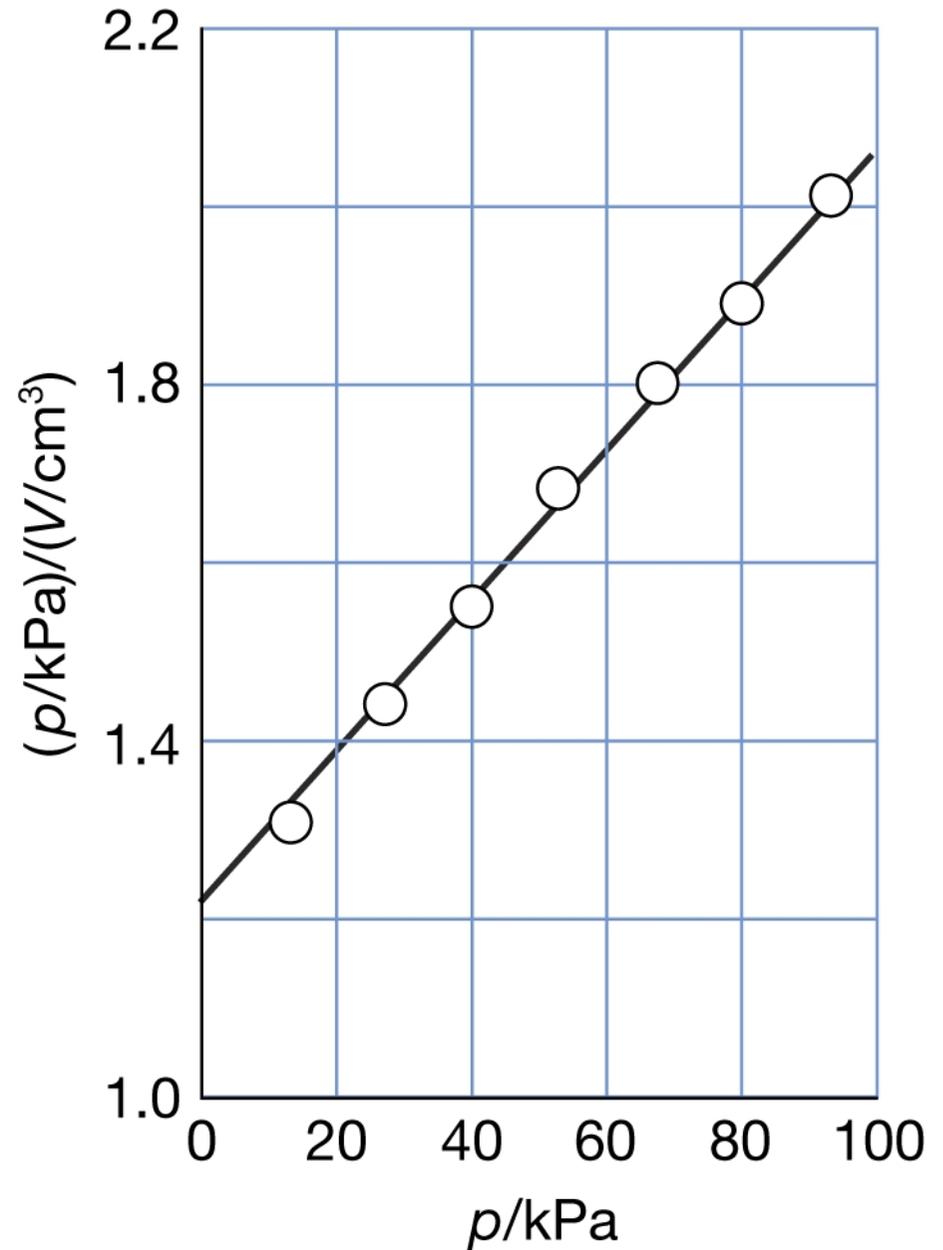
Forma linear da Isoterma de Langmuir

$$\theta = Kp / (1 + Kp), \text{ onde } K = k_a / k_d$$

$$\theta = V / V_{\infty}$$

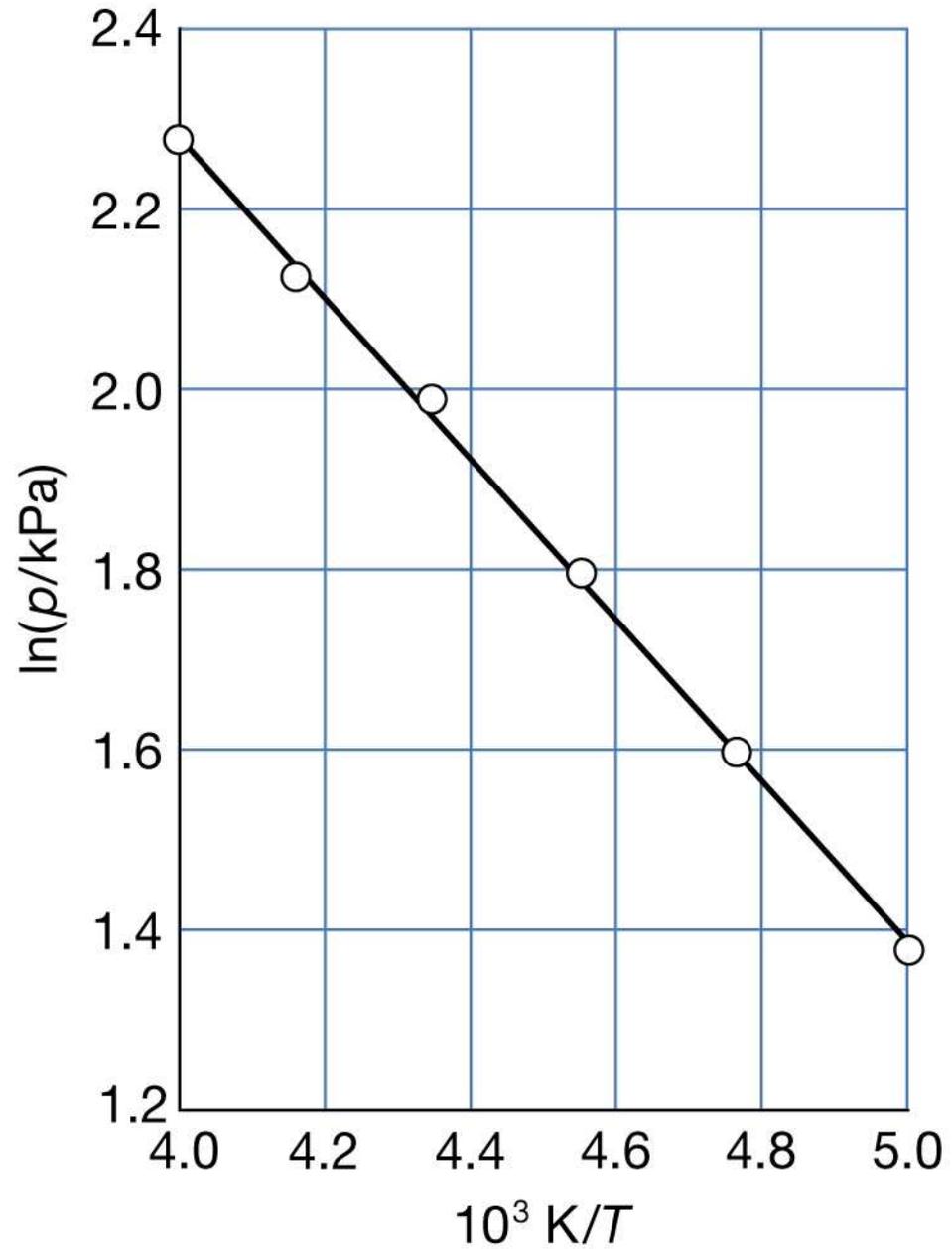
V_{∞} equivale ao recobrimento completo

$$p/V_{\text{ads}} = p/V_{\infty} + 1/KV_{\infty}$$



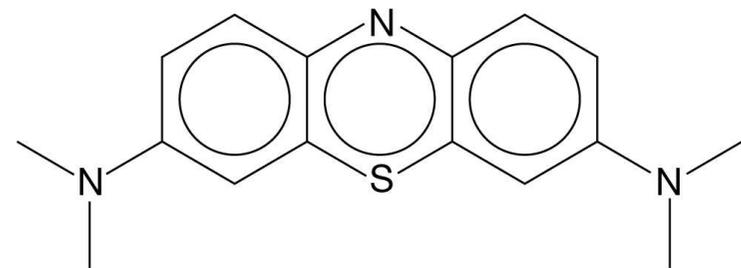
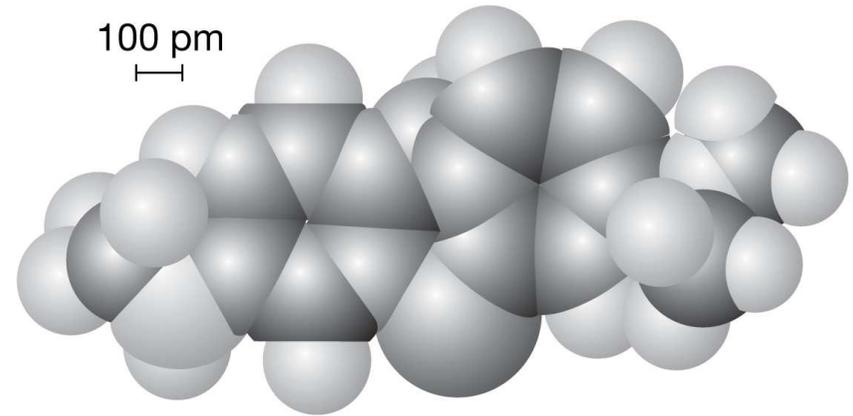
Entalpia de adsorção

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\Theta} = \frac{\Delta_{ads} H^{\ominus}}{RT^2}$$



Adsorção de solução

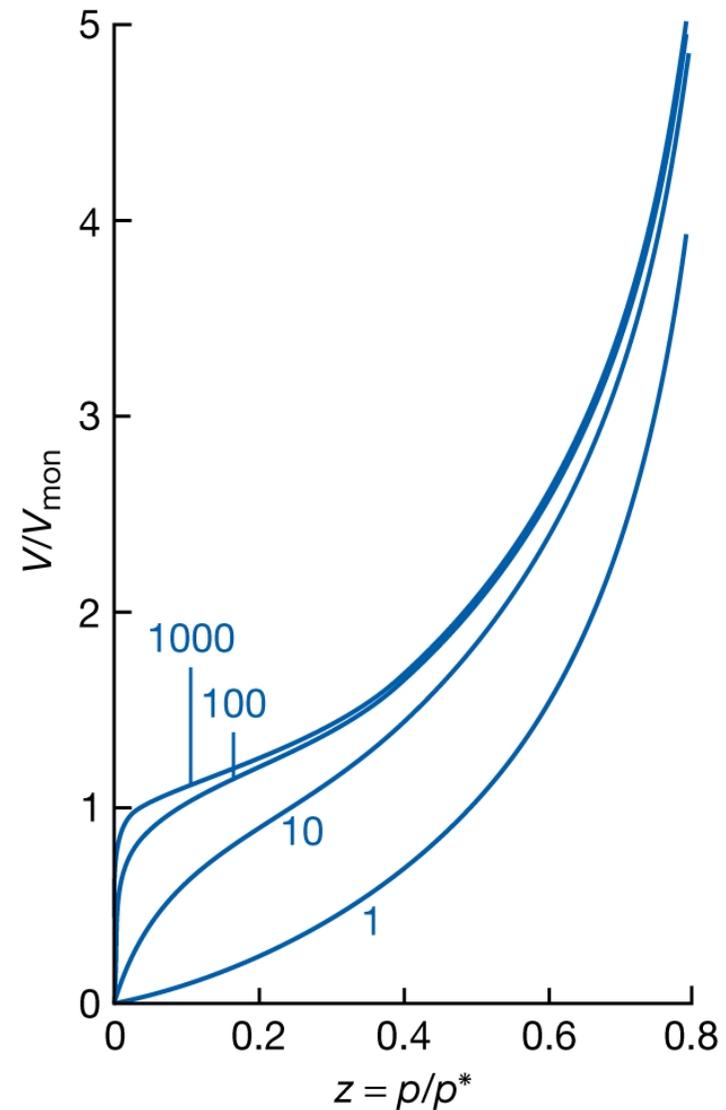
- Mede-se a quantidade de soluto adsorvida
- Conhecendo-se a geometria do adsorbato e a quantidade máxima adsorvida, calcula-se a **área específica** do sólido.



Azul de metileno

Isotermas BET (Brunauer – Emmett e Teller)

- Descrevem adsorção em multicamadas
- A forma depende de c , função da diferença entre as entalpias de dessorção e de vaporização

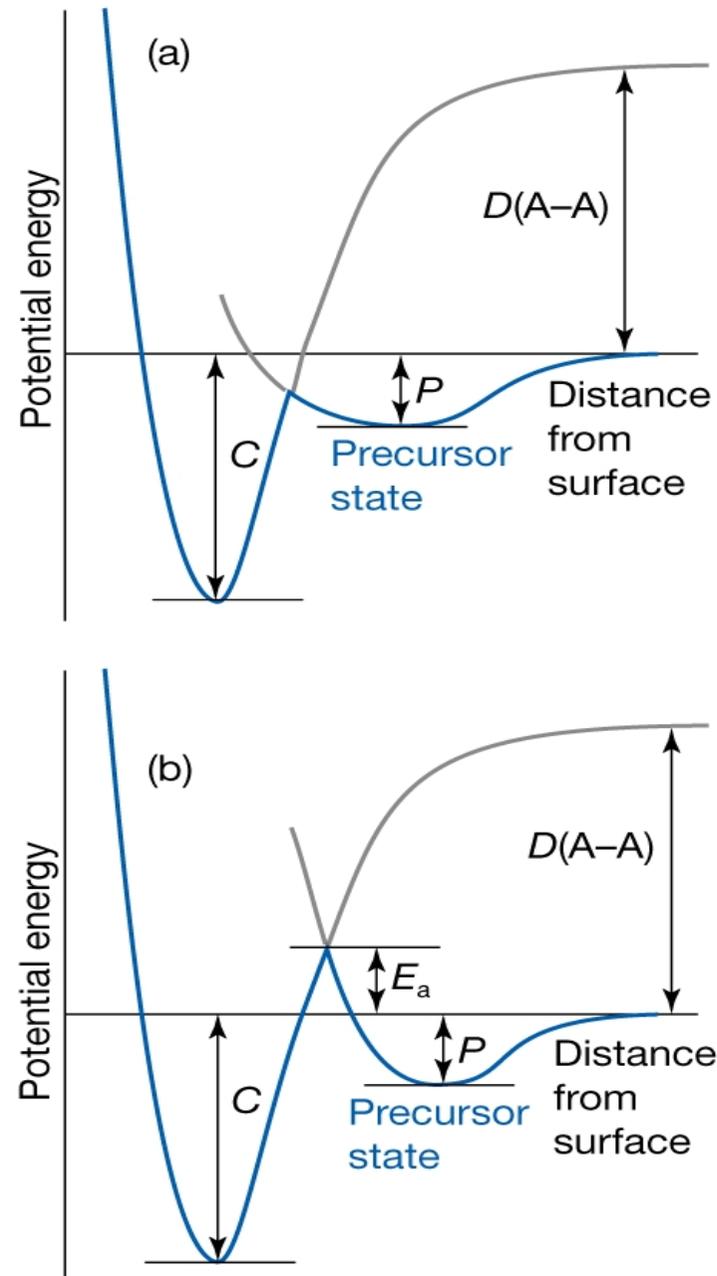


Quimissorção pode ser ativada ou não.

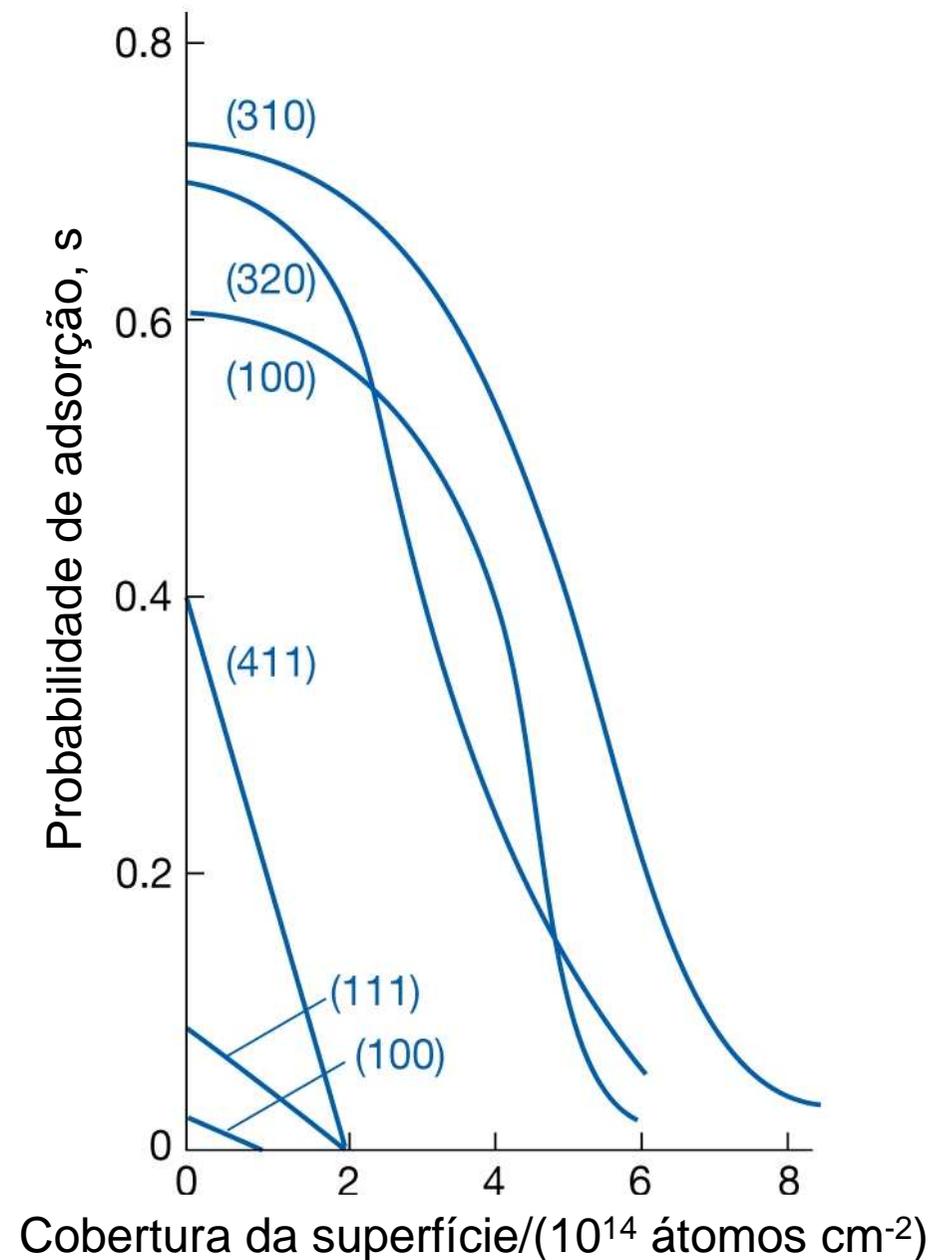
•EX. Não ativada:
Adsorção de muitos gases em superf. metálicas limpas

•EX. Ativada:
 H_2 em Cu:
 $E_a = 20-40$ kJ/mol

P = entalpia da adsorção física (não dissociativa)
 C = entalpia da adsorção química (em $T = 0$)



- **Probabilidade de adsorção**, na colisão entre molécula e superfície
- CO em metais do grupo **d**: entre 0,1 e 1
- N₂ sobre tungstênio: depende da face cristalina
 - A probabilidade de adsorção não é simplesmente proporcional a $(1-\theta)$



Cinética de dessorção

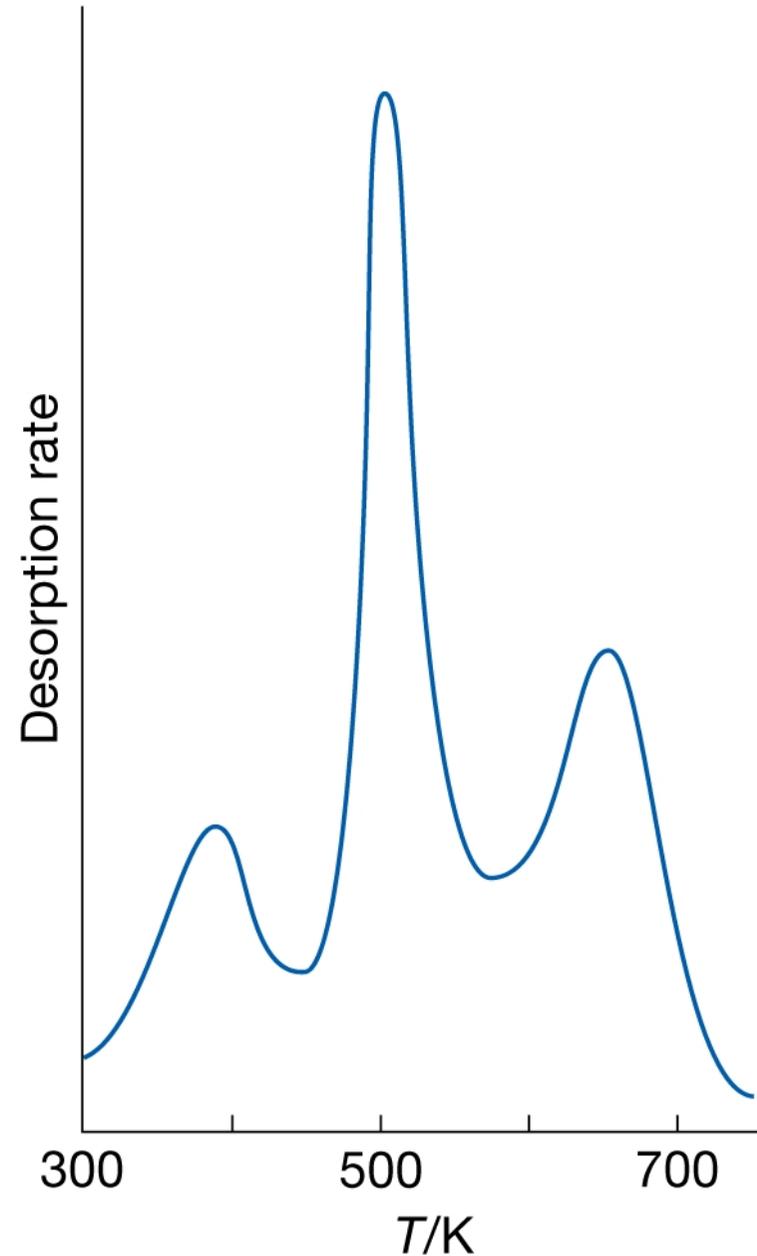
- Processo ativado, de primeira ordem
- Toma-se $E_a \sim E_d$ na equação de Arrhenius

$E_d/ \text{kJ mol}^{-1}$	τ/seg
25	10×10^{-9} t ambiente
100	3000 t ambiente
100	1 350 K

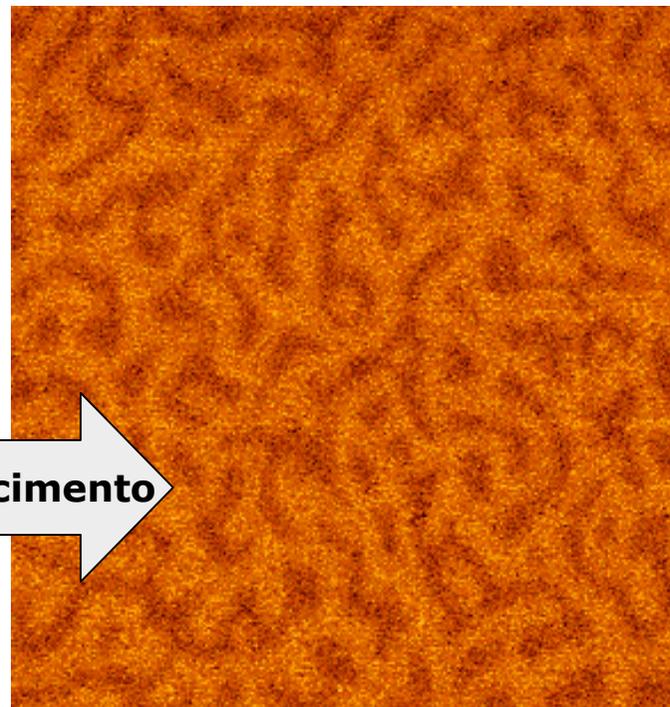
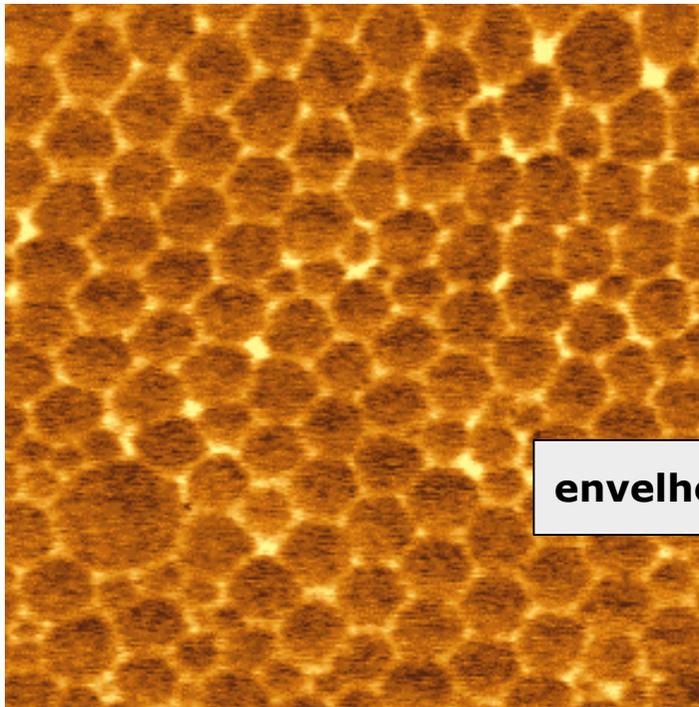
TPD
Dessorção
programada
termicamente

ou TDS
Espectroscopia de
dessorção térmica

H₂ em tungstênio:
três sítios com
entalpias de adsorção
e energias de
ativação de
dessorção diferentes



- Moléculas podem difundir na superfície
- Visualização: microscopias
 - de ionização de campo
 - de varredura de sonda (SPM: AFM, SEPM)



Filme de poliestireno-acrílico

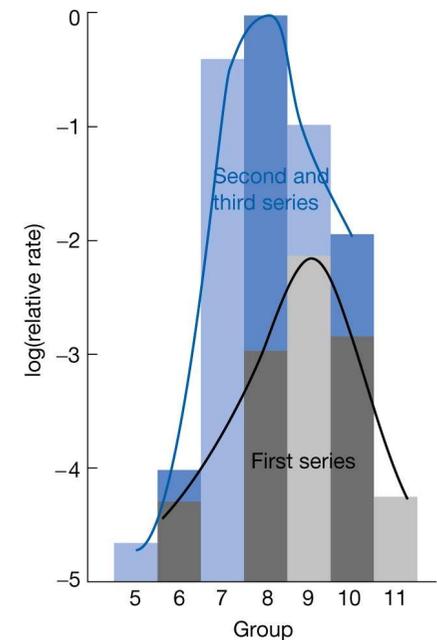
Atividade catalítica

- Caminhos de reação alternativos
- **Menor energia de ativação**
- Mesmos produtos, mesma constante de equilíbrio

Reação	Catalisador	E_a /(kJ mol ⁻¹)
$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$		184
	Au	105
	Pt	59
$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$		350
	W	162

Atividade catalítica

Catalisador	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pt, Ag
	Desidrogenação	
Semicondutores	Oxidação	NiO, ZnO, MgO
	Dessulfurização	Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , MoS ₂
Óxidos isolantes	Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Polimerização	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄
	Isomerização	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , zeólitos
	Craqueamento, alquilação	



Hidrogenação

- A adição de H_2 a um alqueno para formar um alcano é favorecida termodinamicamente, no entanto a velocidade é inapreciável em condições normais, na ausência de catalisador.
- São conhecidos catalisadores para a hidrogenação de alquenos de grande eficiência que são usados na fabricação de margarinas, fármacos e na indústria petroquímica (o aumento na velocidade de reação é o que assegura a fabricação em escala e a competitividade de tais produtos).

Hidrogenação

Passos catalíticos na hidrogenação de alquenos

- molécula de olefina se aproxima da superfície;
- a molécula se liga à superfície, no lugar da dupla ligação;
- hidrogênio atômico está ligado à superfície;
- átomos de hidrogênio se ligam à superfície, em duas etapas
 - evidência: formação de isômeros das olefinas
- aplicação: hidrogenação de óleos, evita rancificação (Ni, parcial)

Oxidação

- Total: amônia a ácido nítrico
- Parcial
 - propeno a acroleína (molibdato de bismuto - Bi_2MoO_6)
 - propeno perde H e adsorve como radical alila;
 - O da superfície se liga a alila formando acroleína;
 - outro O se liga a (2x) H, desprendendo água.
 - O catalisador **se fragmenta**.
 - eteno a etanol
 - acetaldeído a acetato de vinila (na presença de ácido acético)

Craqueamento

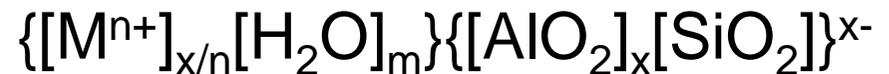
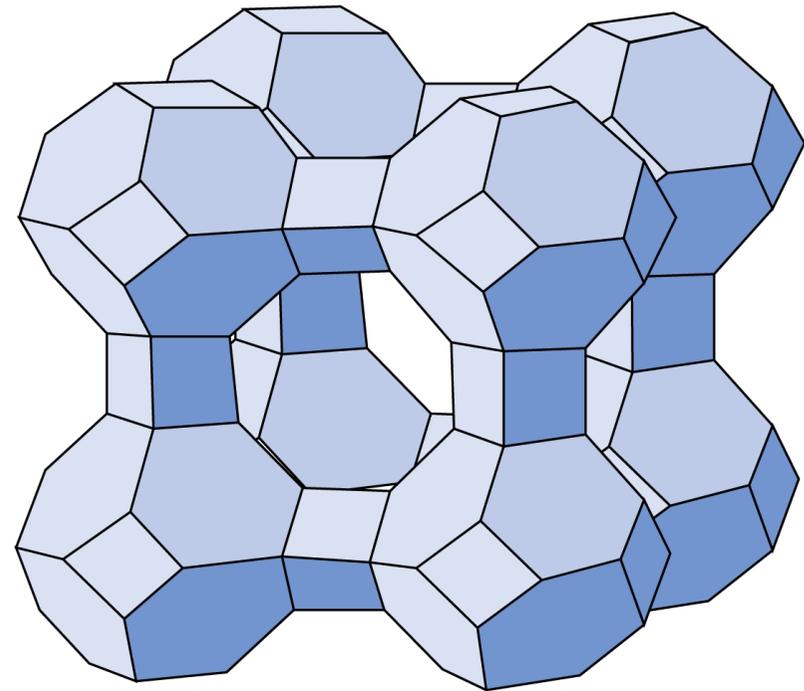
- “Na área de petroquímica, todo o craqueamento de petróleo – que resulta nos insumos básicos desta indústria – é feito com catalisadores ácidos como zeólitas”
- Óleos pesados têm hidrocarbonetos de cadeias longas
- Catalisadores de sílica-alumina formam carbocátions instáveis que se rearranjam formando isômeros muito ramificados
 - Gasolina queima melhor: combustíveis de alta octanagem (maior resistência à compressão)

Reforma

- Catalisador de dupla função: Pt e alumina ácida
- Adsorção de hidrocarboneto de cadeia longa em Pt (com perda de H); formação de alqueno, que forma um carbocátion em um sítio de Brønsted.
- Carbocátion se isomeriza, ramifica ou cicliza, perde próton e migra (como alqueno) até Pt, onde é hidrogenado.
- Resultado: uma grande coleção de moléculas pequenas que são utilizadas como matérias-primas de vários produtos.

Zeólitas

- Aluminossilicatos microporosos
 - Moléculas grandes adsorvem na superfície externa
 - Moléculas pequenas adsorvem também nos poros



Processos com zeólitas

- $M=H^+$
 - Desidratação do metanol, produzindo gasolina
- Isomerização do m-xileno a p-xileno
 - p-xileno pode ser transformado em ácido tereftálico ($C_6H_4(COOH)_2$) ou em bisfenol A (BPA)
- Multiplicidade de aplicações, com muitos sítios (Brönsted, Lewis) e seletividade de poros
 - Semelhança com enzimas

No futuro

- **A importância de catálise só aumenta:** desde a década de 1970 as indústrias dobraram sua produção gastando a mesma quantidade de energia. Estima-se que atualmente 95% dos produtos da indústria química sejam obtidos através de processos catalíticos.
- **Métodos sintéticos clássicos têm um grande problema: geram sub-produtos, em grandes quantidades.** A questão é que, apesar dos níveis ínfimos, catalisadores como os metais de transição – os mais utilizados pela indústria devido à sua reatividade especial – apresentam alta toxicidade. “O catalisador geralmente desativa-se com o tempo, sendo preciso reativá-lo ou descartá-lo no meio ambiente. Por isso, há uma busca por processos que dispensem os metais de transição ou utilizem metais menos tóxicos”.
- **Tendência ao surgimento de novos métodos que gerem menos resíduos.**
 - Biotecnológicos (fermentativos ou enzimáticos)
 - CatalíticosEX: em reações catalíticas, é possível utilizar oxidantes muito mais amigáveis ao meio ambiente. Um exemplo é o uso do peróxido de hidrogênio, em que o subproduto é a água”.
- **“Química verde”** a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso solventes, reagentes ou a geração de produtos e sub-produtos que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente.