

Superfícies sólidas e catálise

Crescimento e estrutura

Composição

Adsorção

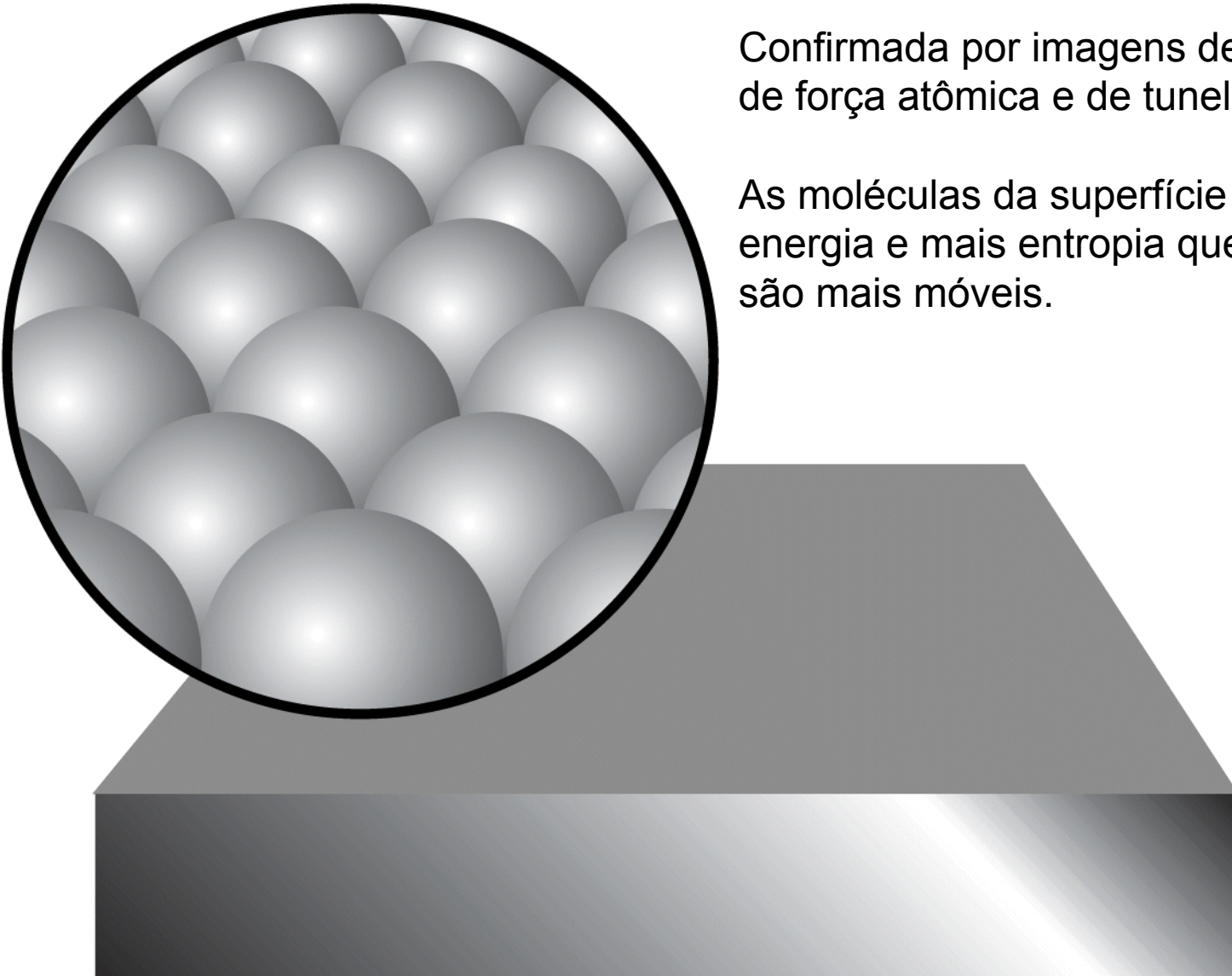
Cinética dos processos

Atividade catalítica

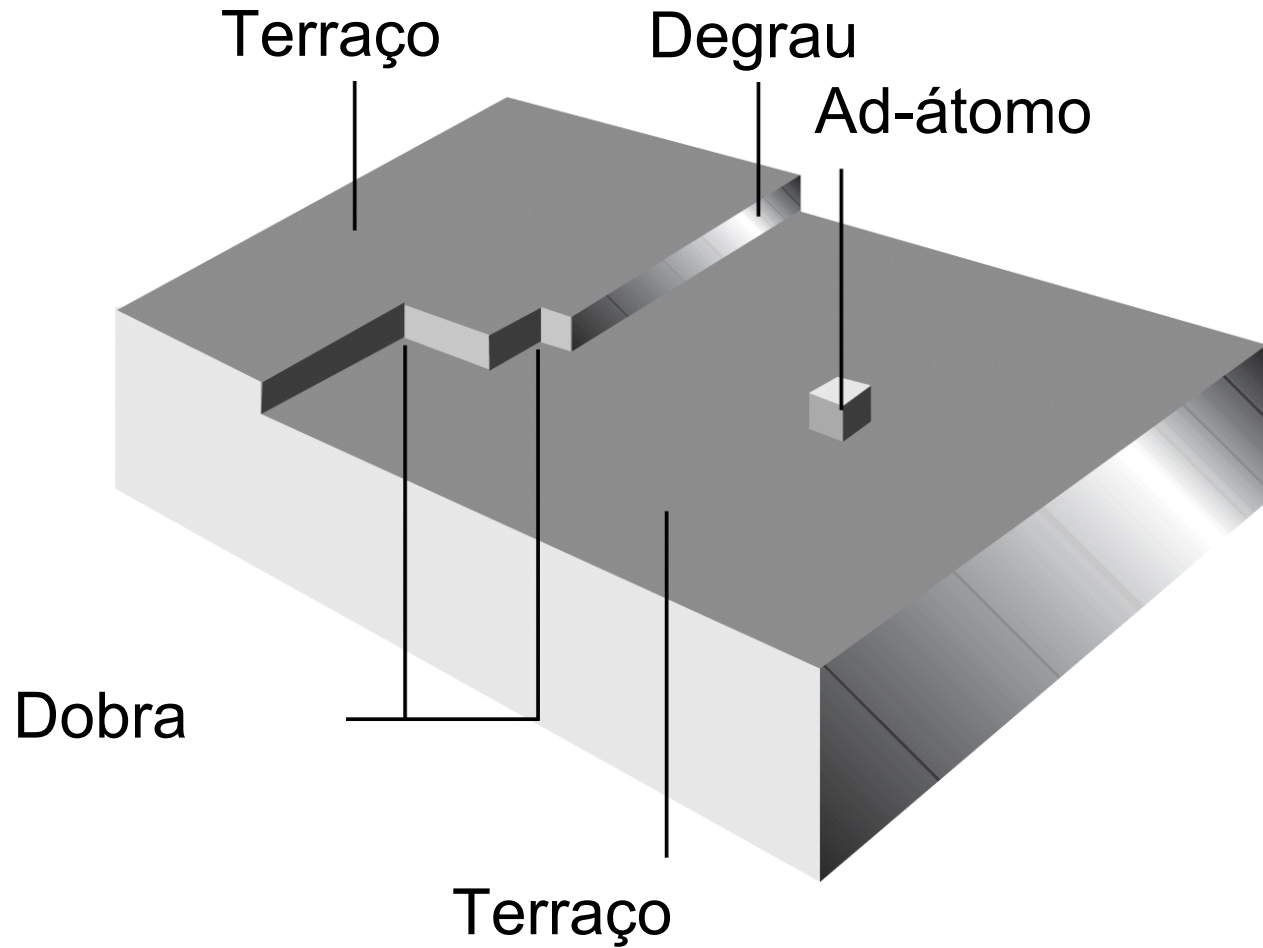
Uma superfície de cristal perfeito.

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

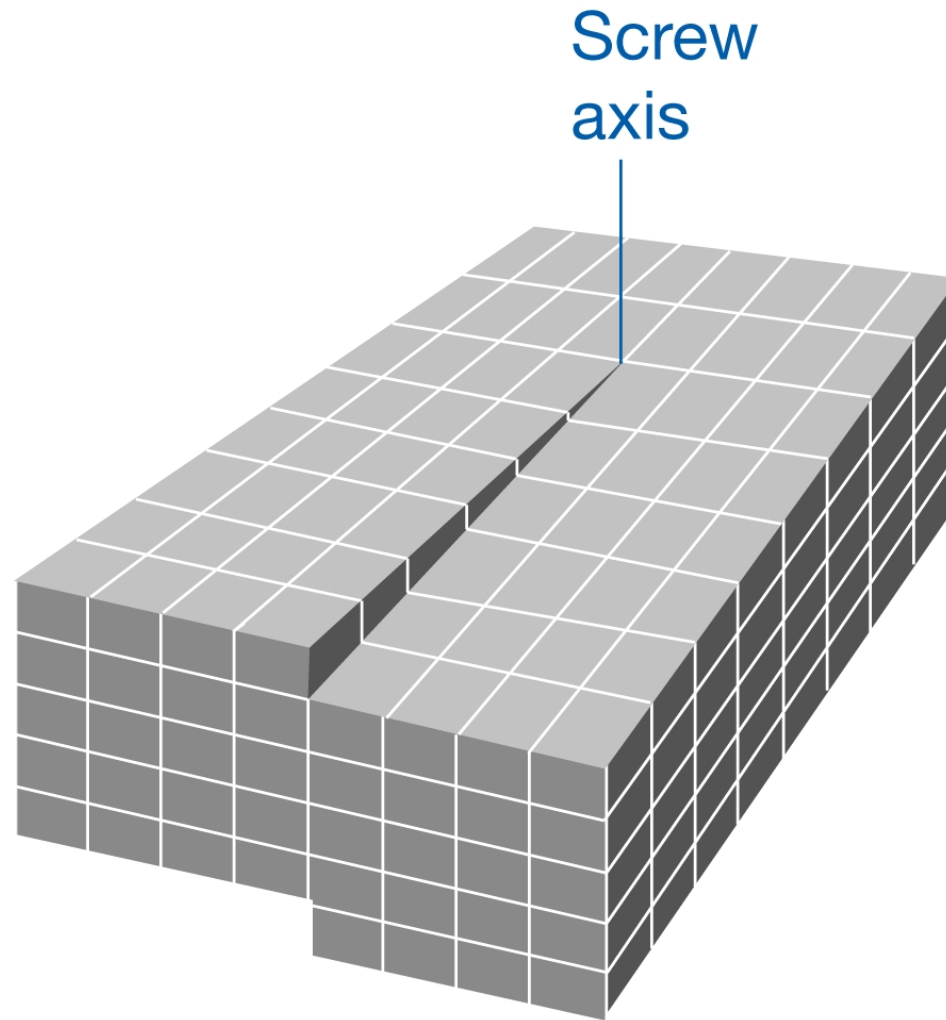
As moléculas da superfície têm mais energia e mais entropia que as do interior: são mais móveis.



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



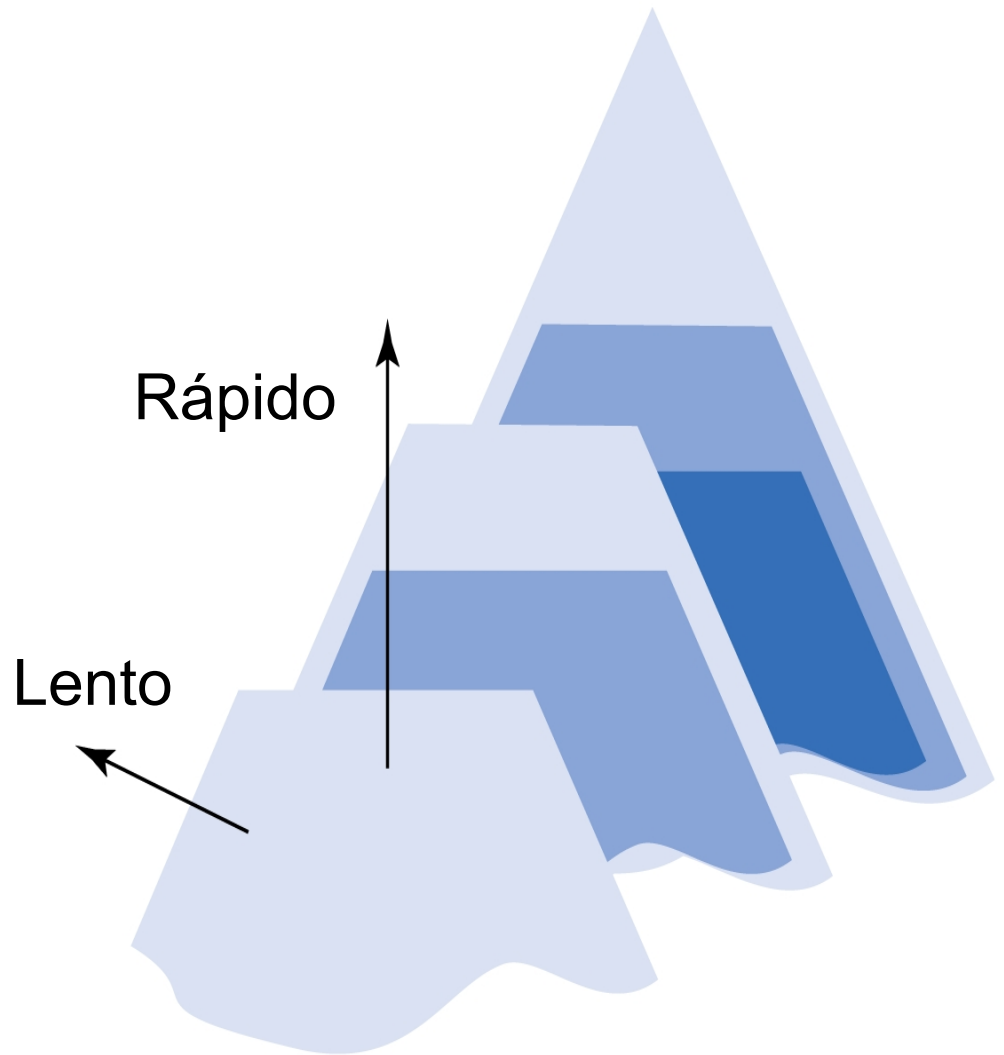
Discordância helicoidal gera hélices

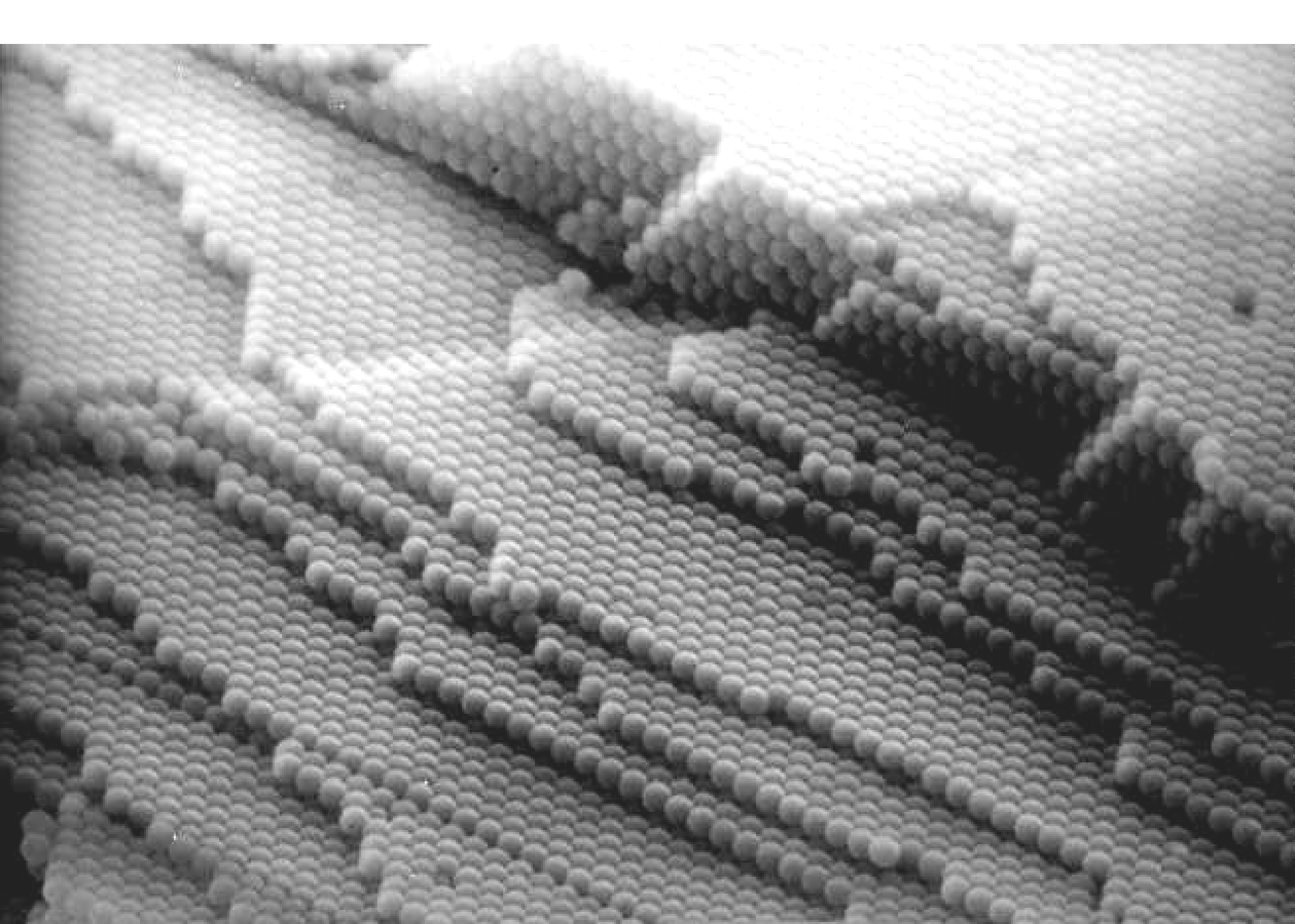


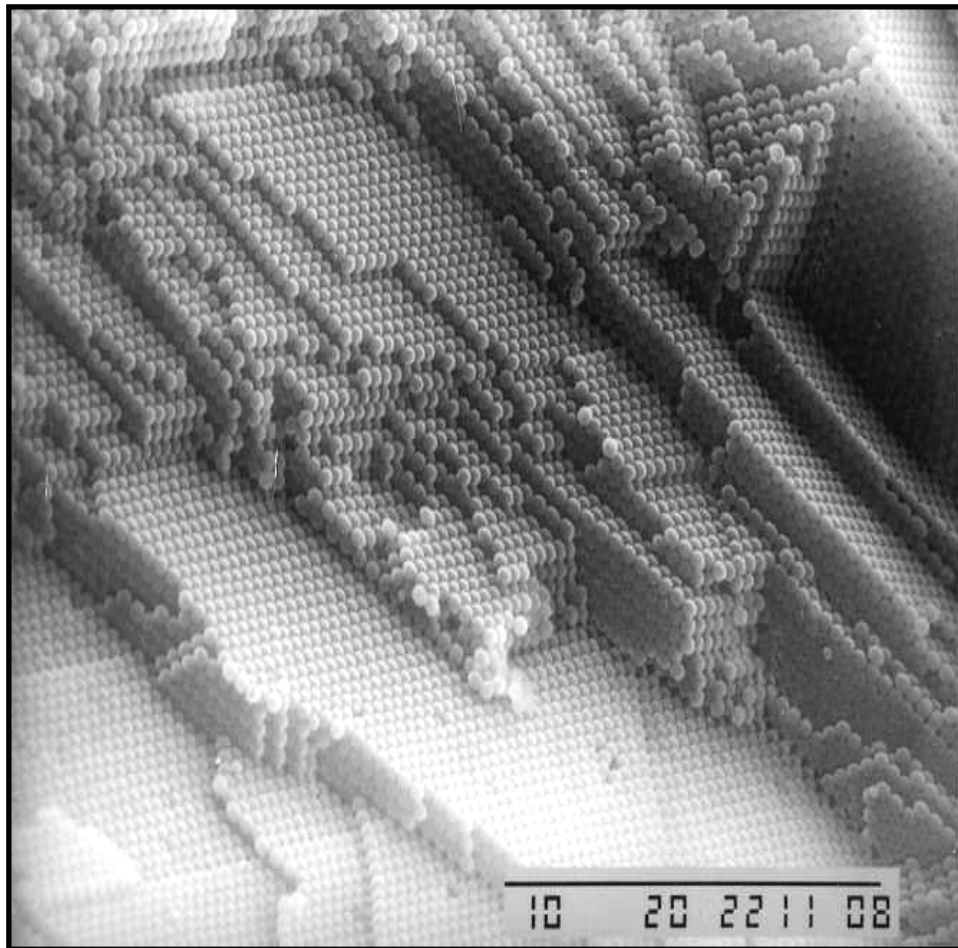
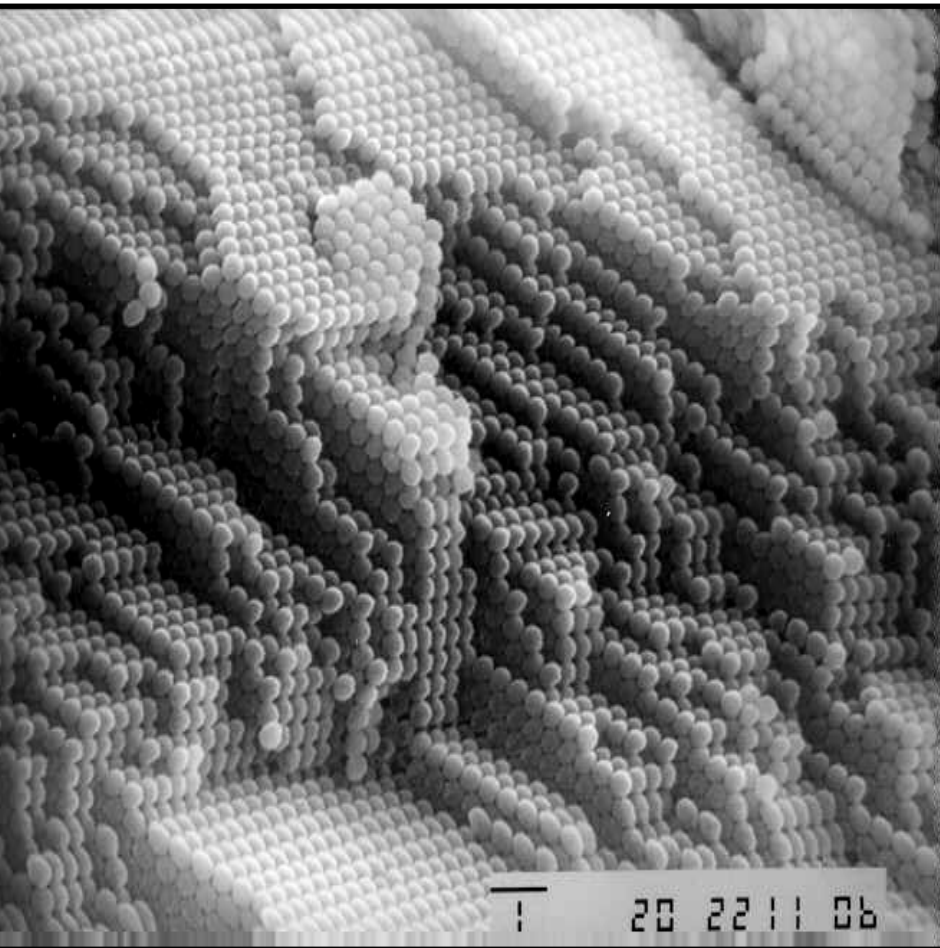
Hábito do cristal é determinado pela cinética de crescimento e pela termodinâmica das faces.

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

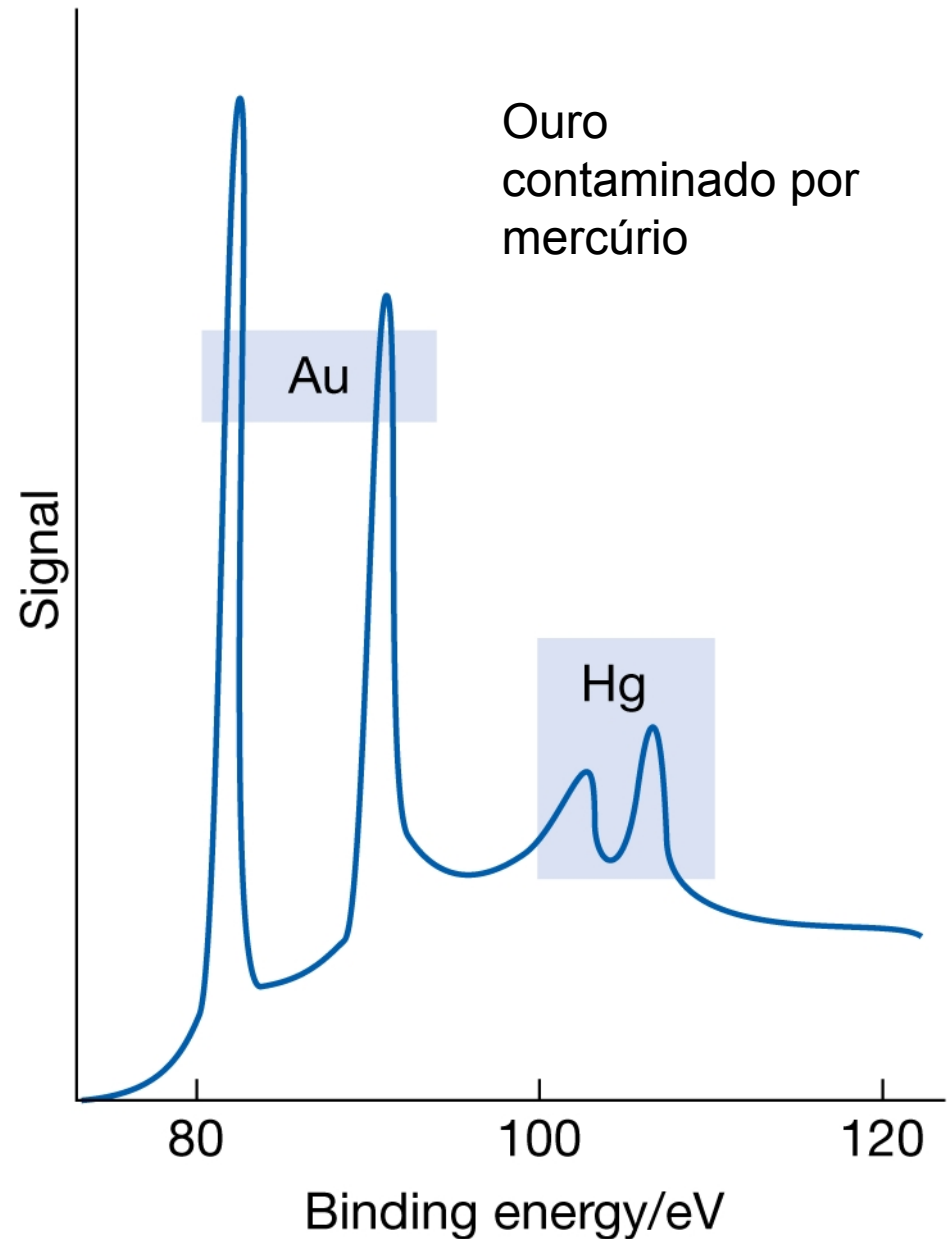
Análise de superfícies

Espectro de fotoelétrons (ESCA)

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

Elétrons de camadas internas: identificação de elementos

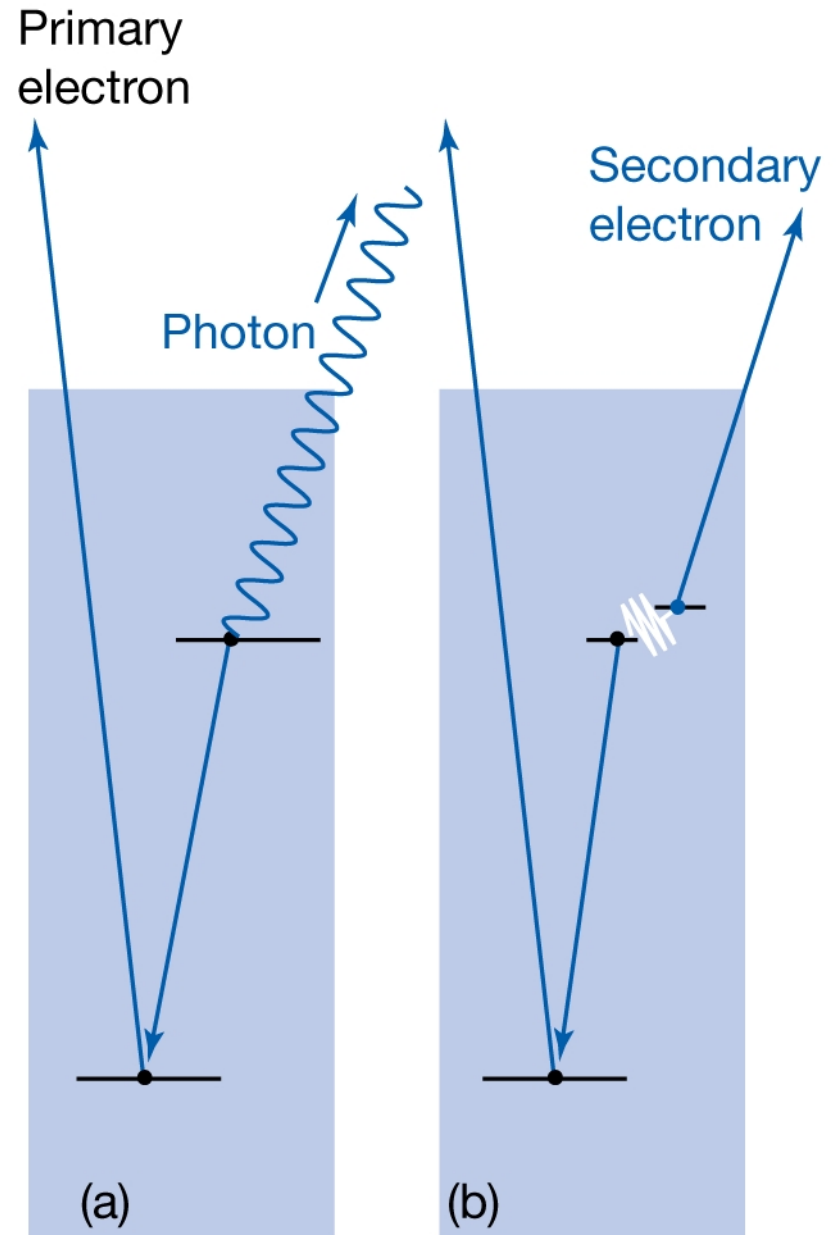
Elétrons de camadas externas: ligações



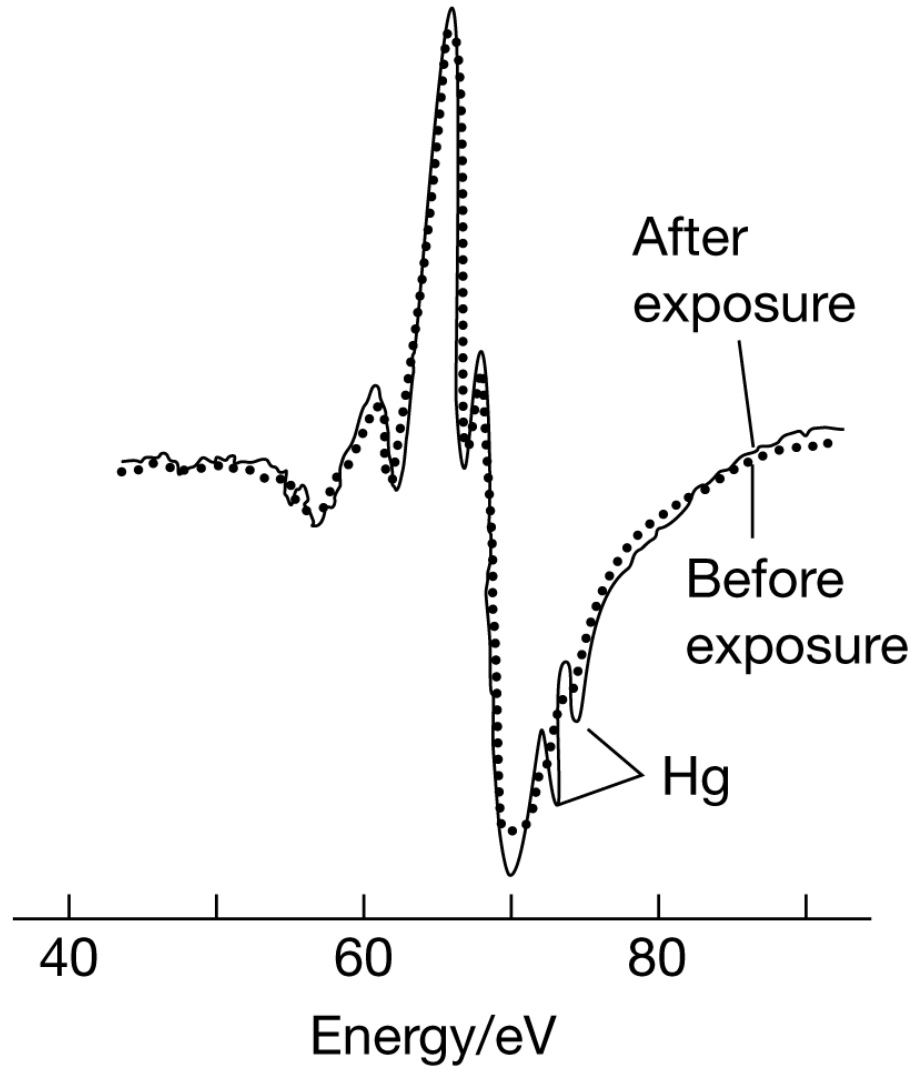
Emissão de
fotoelétron

e

Efeito Auger



Detecção da
contaminação de
mercúrio por
espectroscopia
Auger

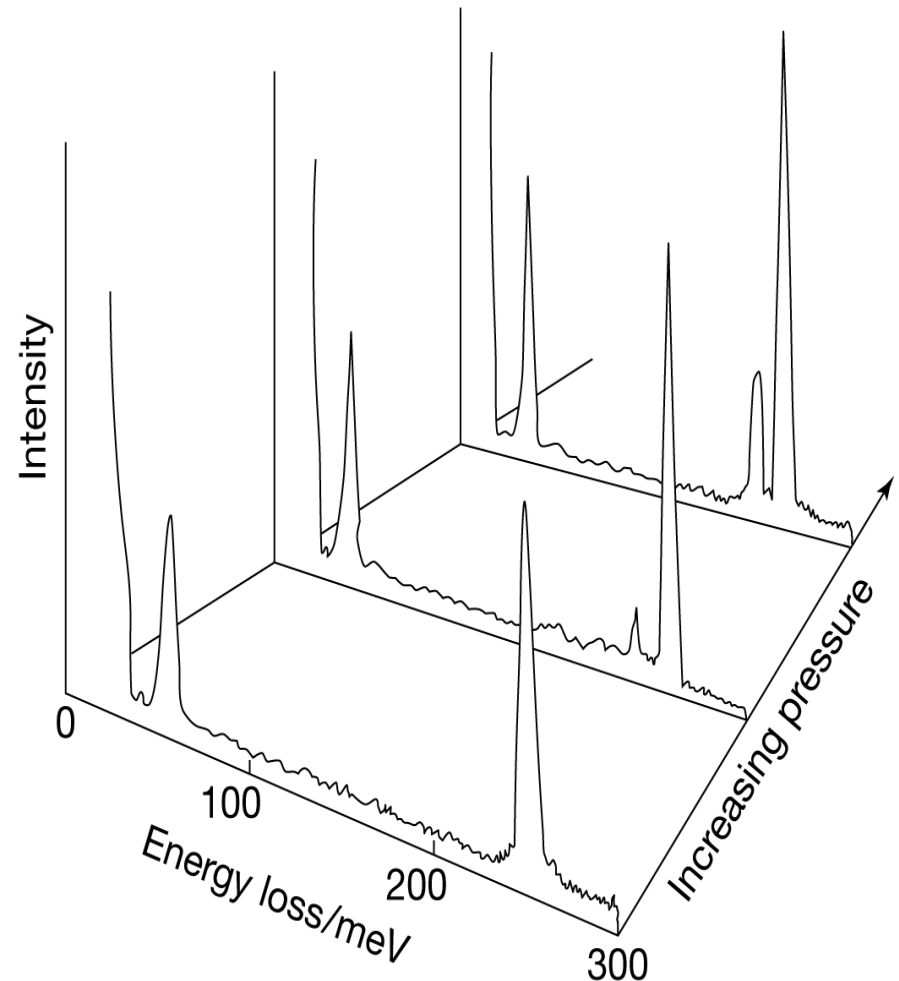


SIMS: espectrometria de massas de íons secundários

- 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.

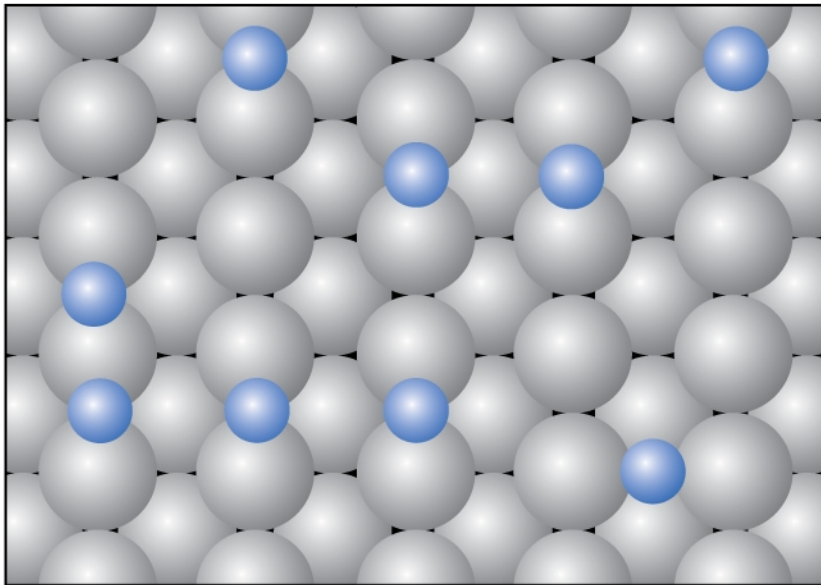
Espectroscopia de Perda de Energia

- Elétrons de energia conhecida bombardeiam a superfície
- Mede-se a energia perdida em colisões inelásticas
- Informação vibracional

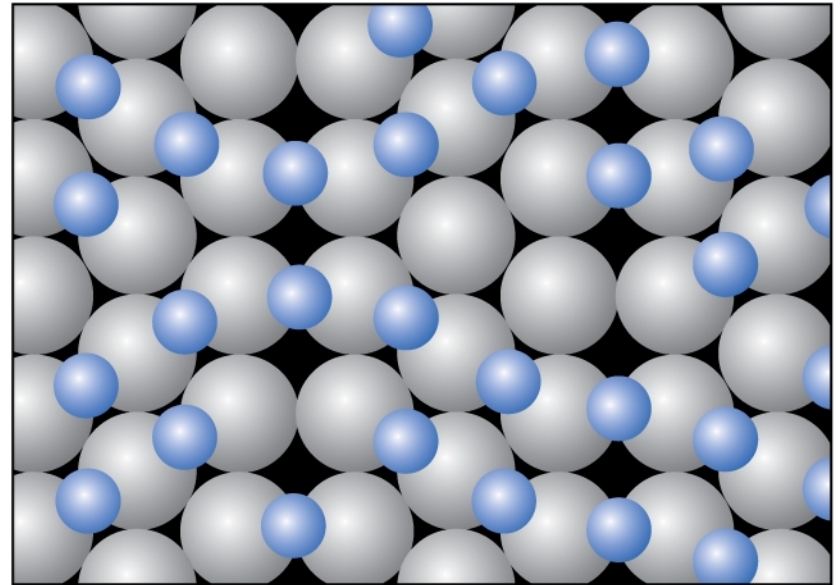


Reconstrução

- Arranjos cristalinos nas superfícies podem ser modificados, quando há adsorção.
- Detecta-se por SEXAFS ou EELS

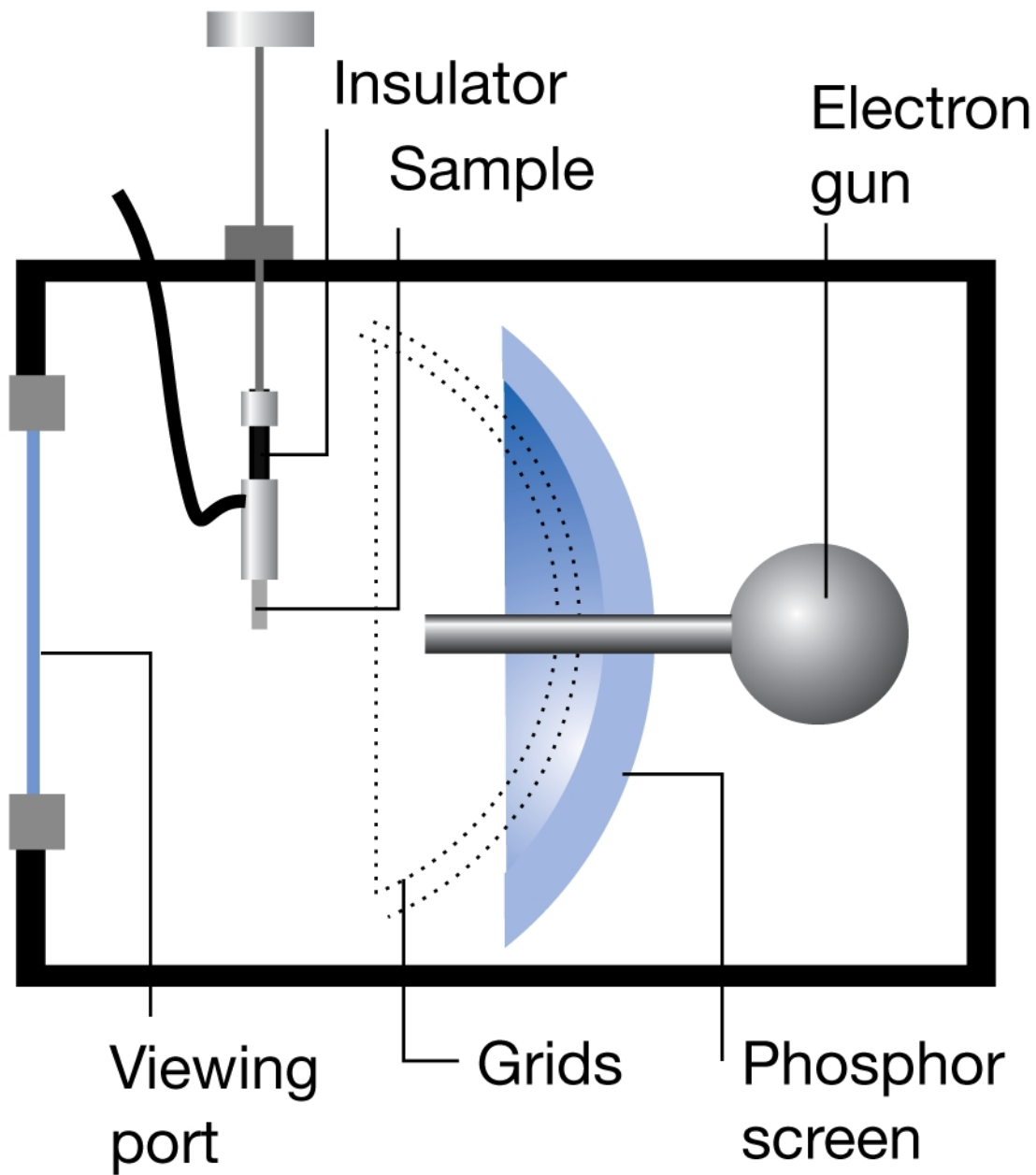


(a)



(b)

Difratômetro de elétrons de baixa energia



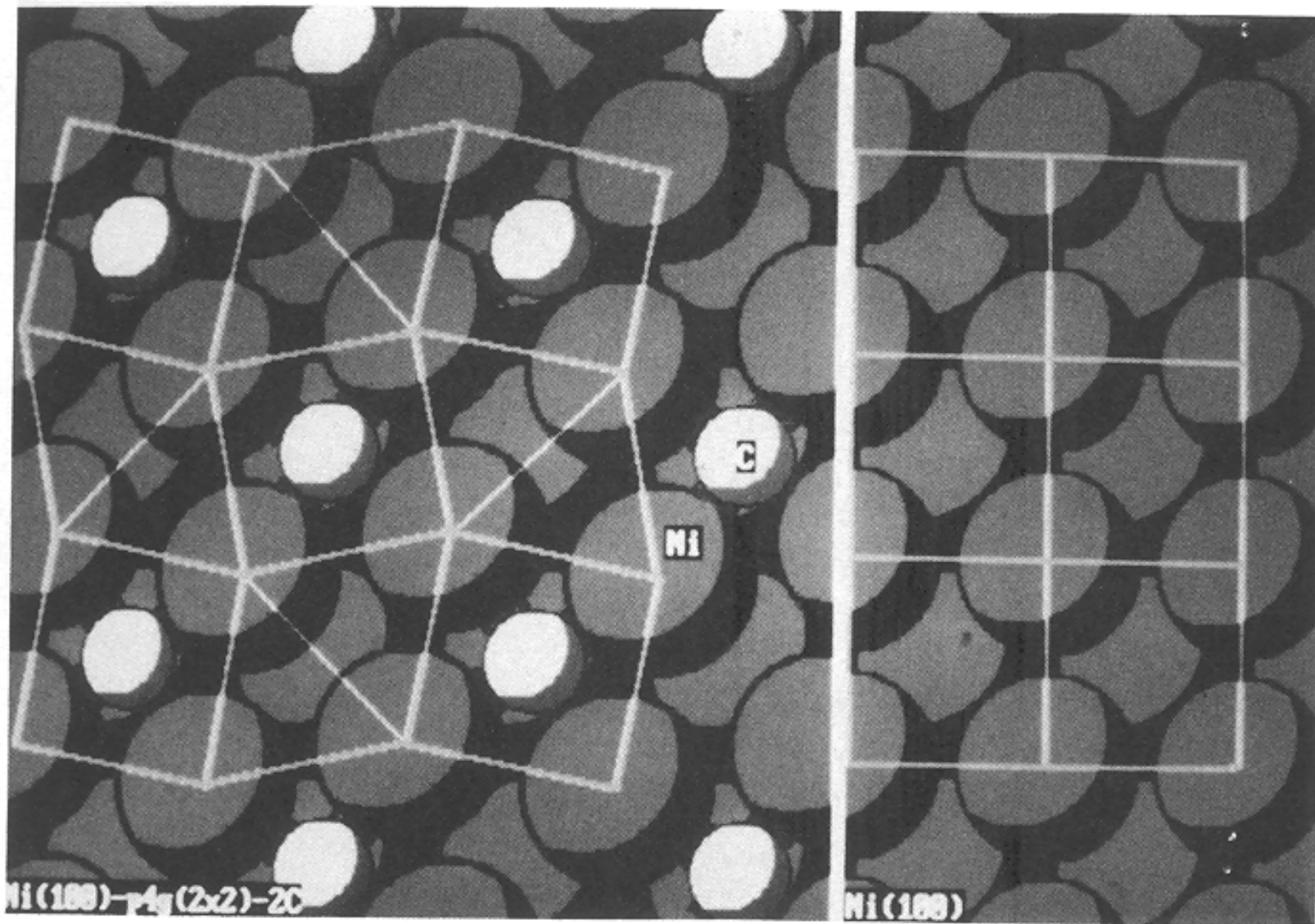


Figure 2.17. Carbon chemisorption induced restructuring of the Ni(100) surface [172, 173].

Reconstrução de Ni(100) induzida por quimisorção de C

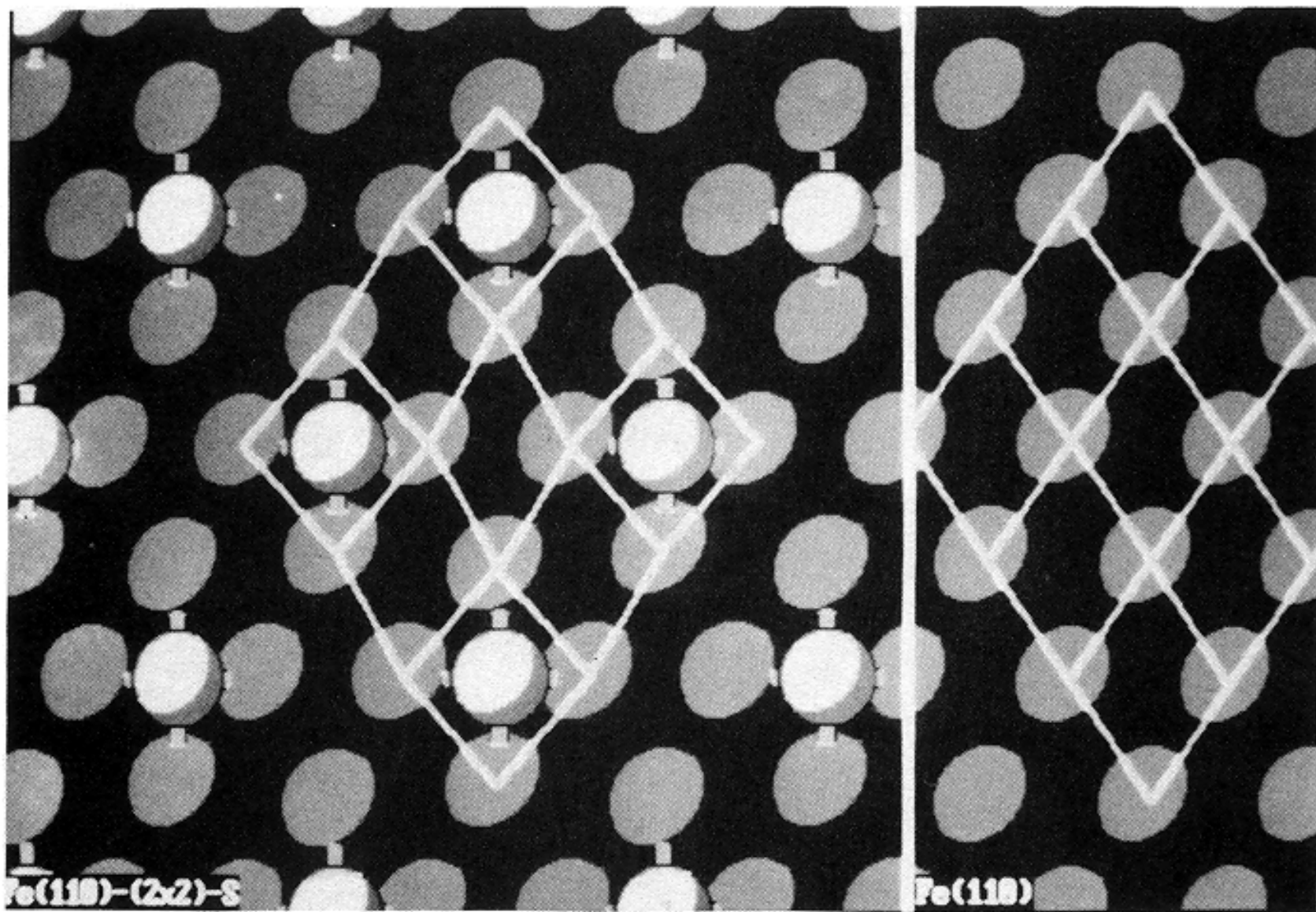
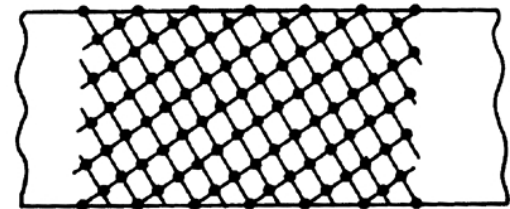
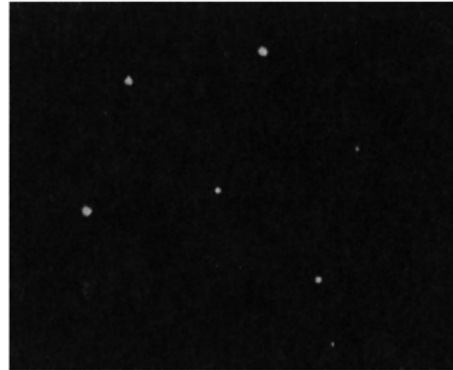


Figure 2.18. S-Fe(110). Sulfur-chemisorption-induced restructuring of the Fe(110) surface [174].

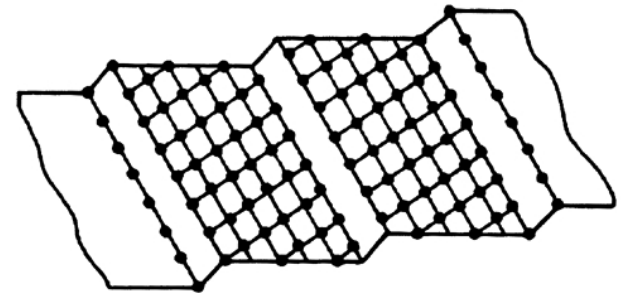
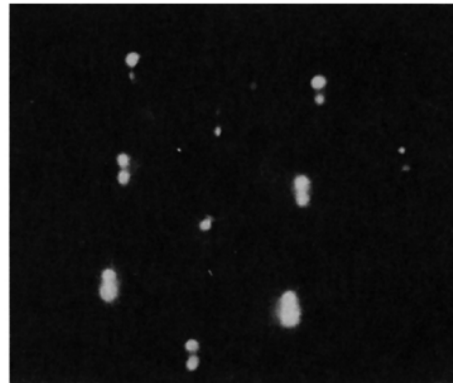
Reconstrução de Fe(110) induzida por quimisorção de S

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

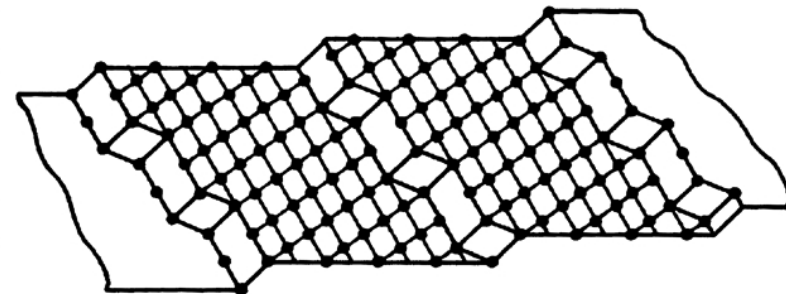
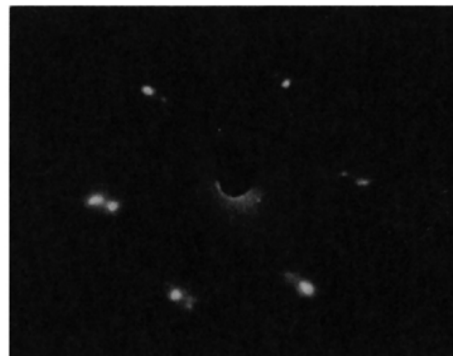
(a)

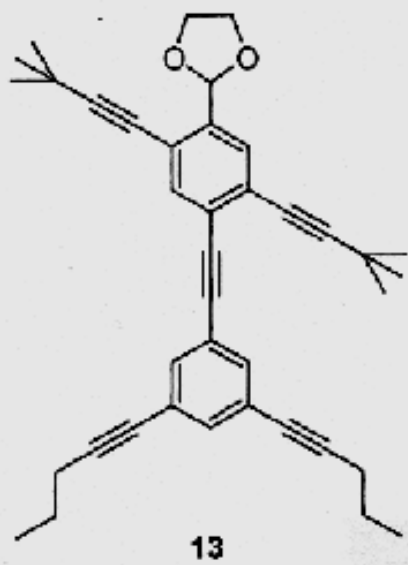


(b)

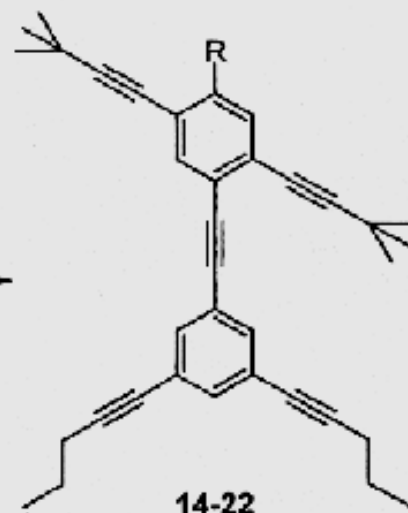
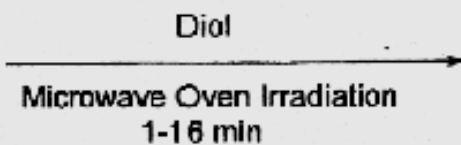


(c)



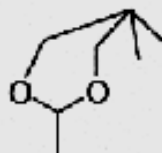


13
NanoKid

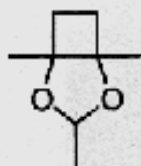


14-22

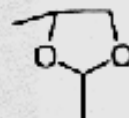
R = acetal head and neck



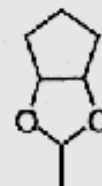
NanoAthlete (14)



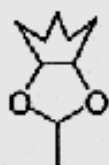
NanoPilgrim (15)



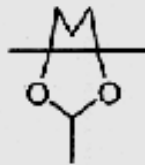
NanoGreenBeret (16)



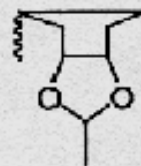
NanoJester (17)



NanoMonarch (18)



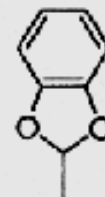
NanoTexan (19)



NanoScholar (20)



NanoBaker (21)



NanoChef (22)

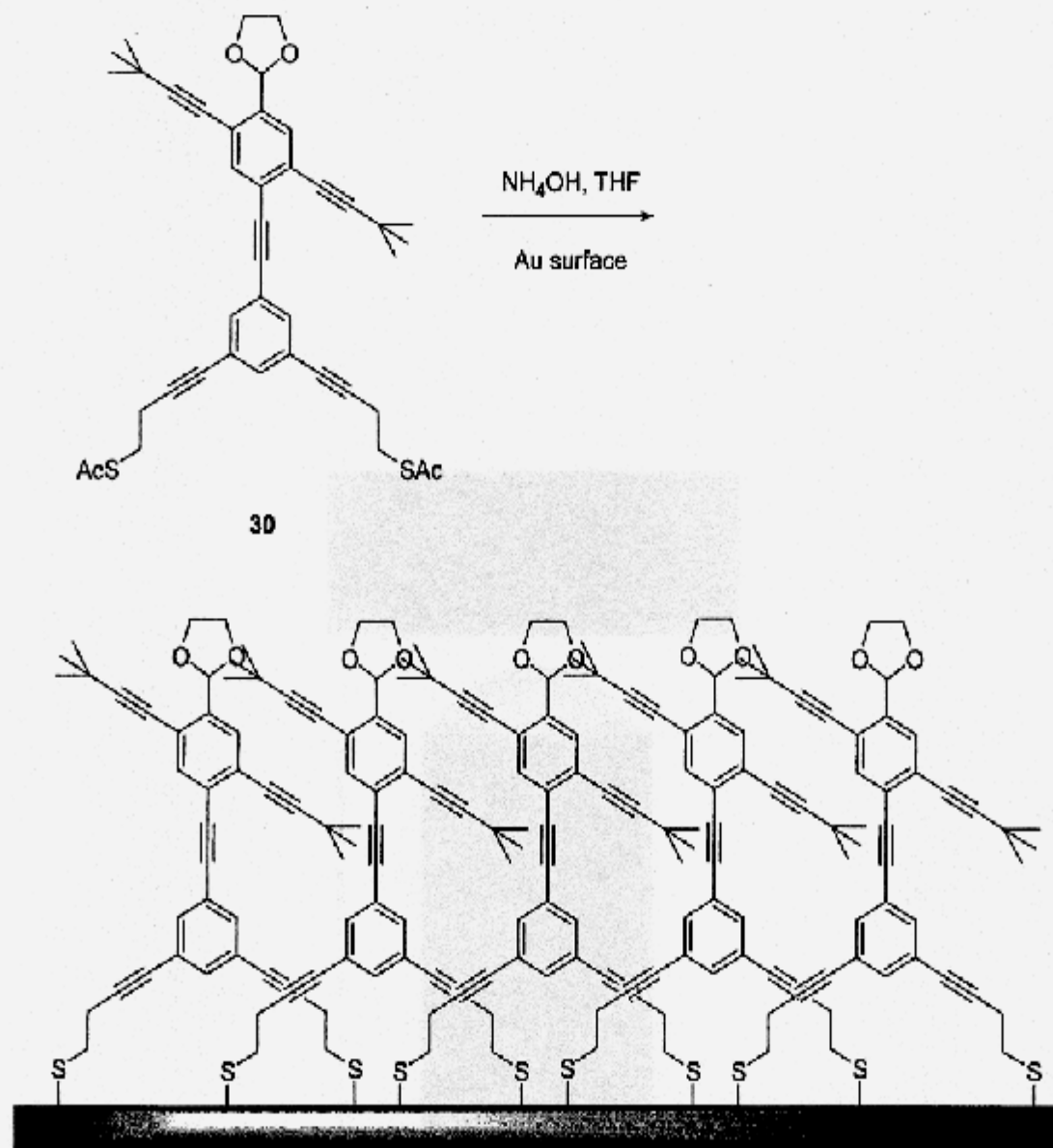


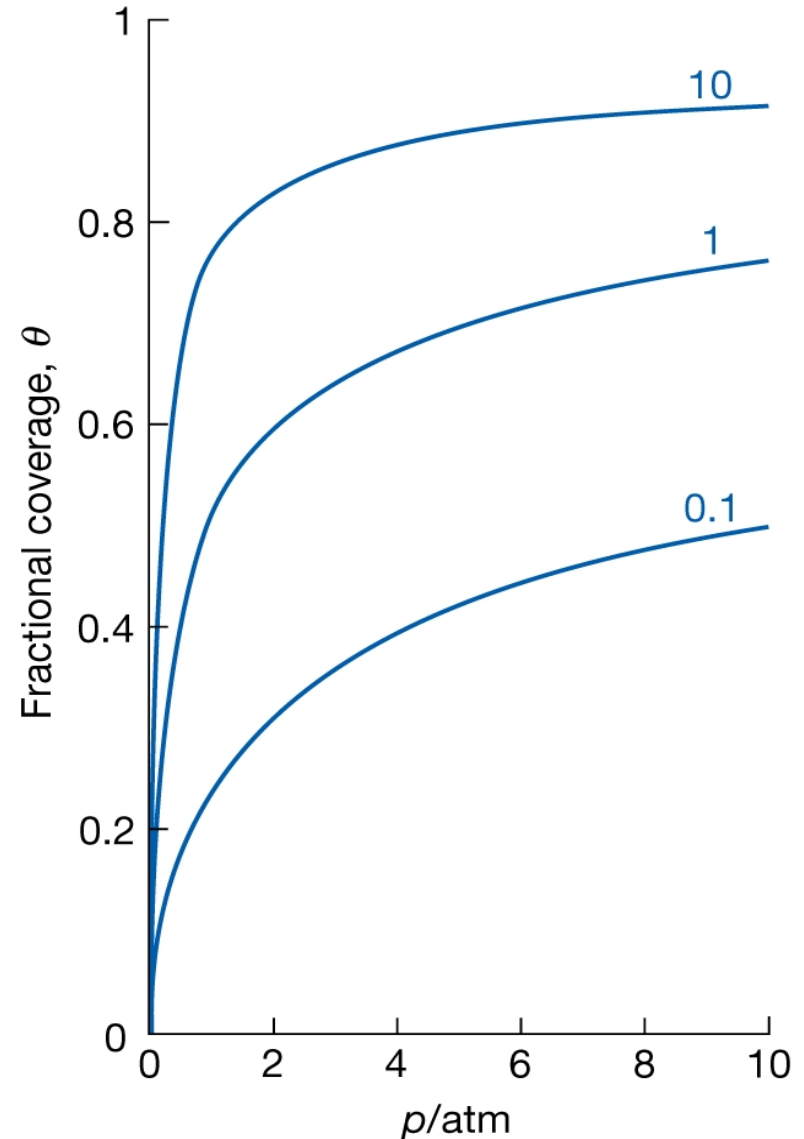
FIGURE 3. Self-assembly of **30** on a gold surface. Surface packing is greater than represented here since monolayer coverage was achieved.

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**

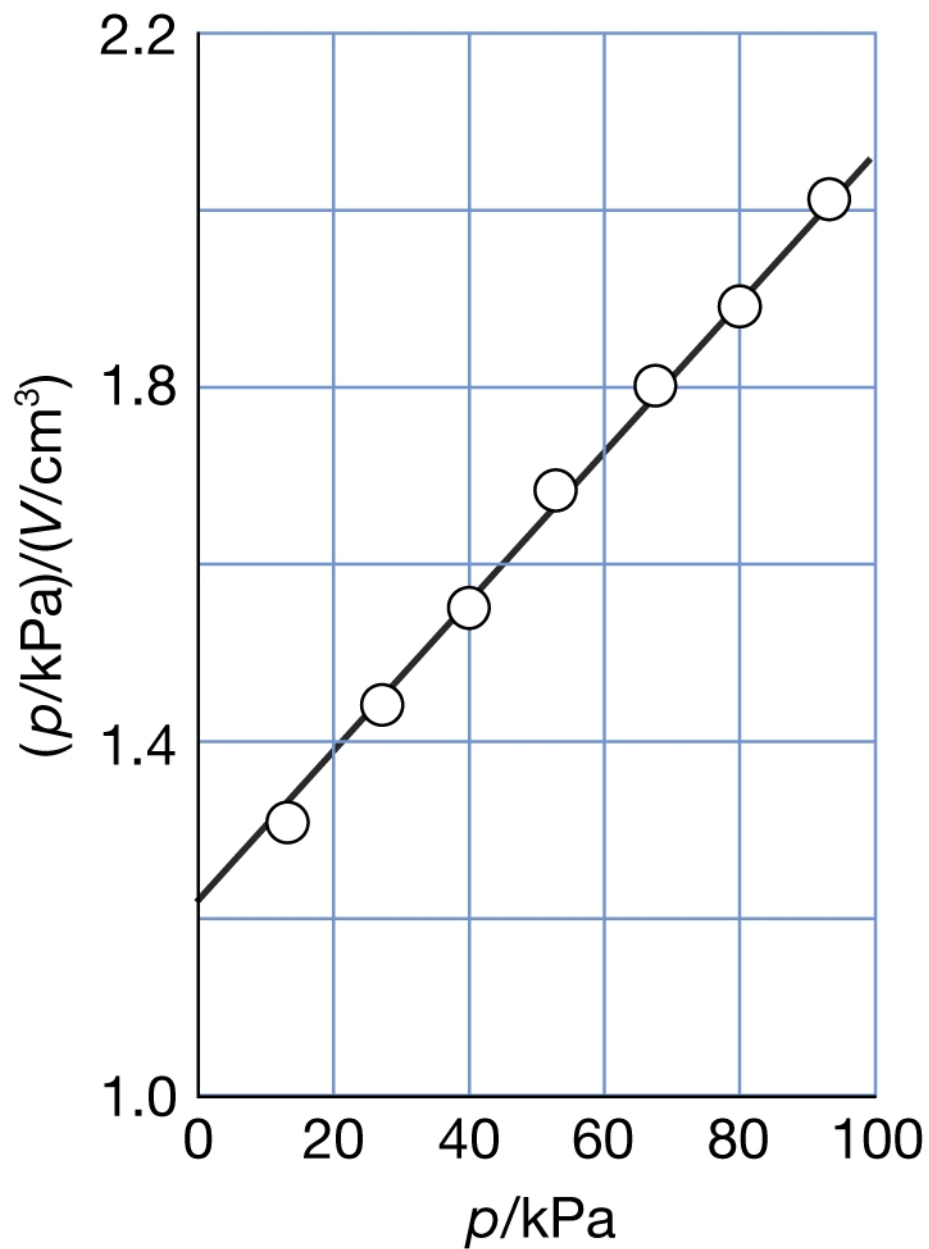
Isotermas de Langmuir

- $A(g) + M(\text{superfície}) \leftrightarrow AM(\text{superfície})$
- Adsorção:
$$d\theta/dt = k_a p N (1 - \theta)$$
- Dessorção:
$$d\theta/dt = k_d N \theta$$
- No equilíbrio:
- $\theta = Kp/(1+Kp)$, onde
 $K = k_a/k_d$



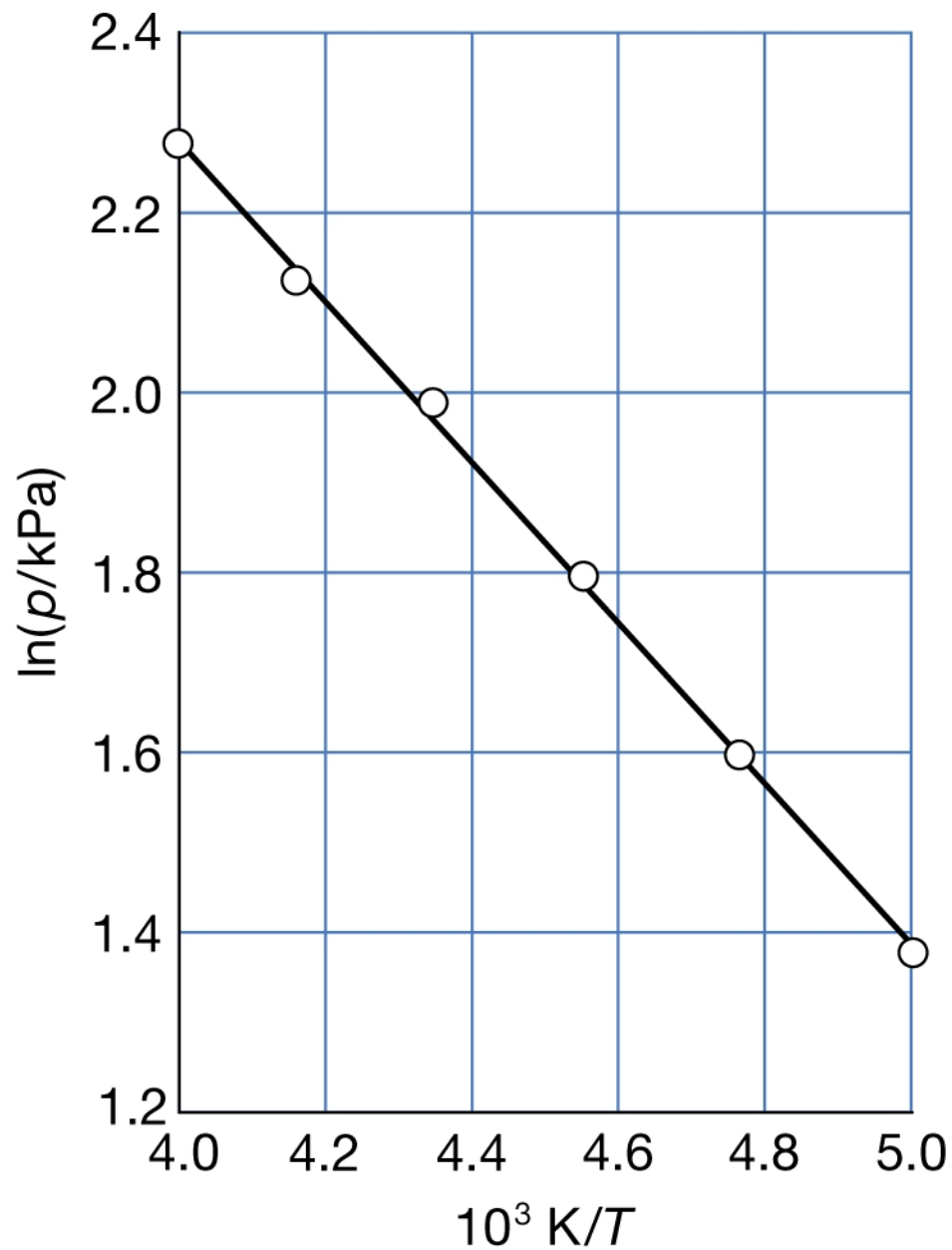
Forma linear

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



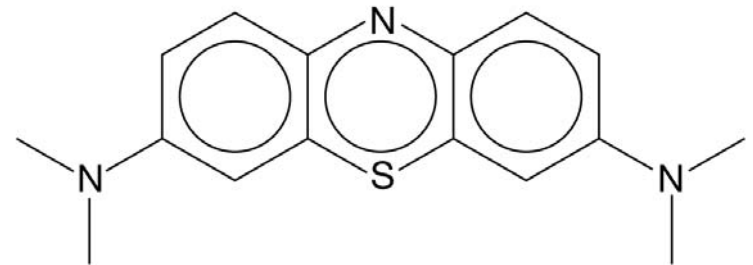
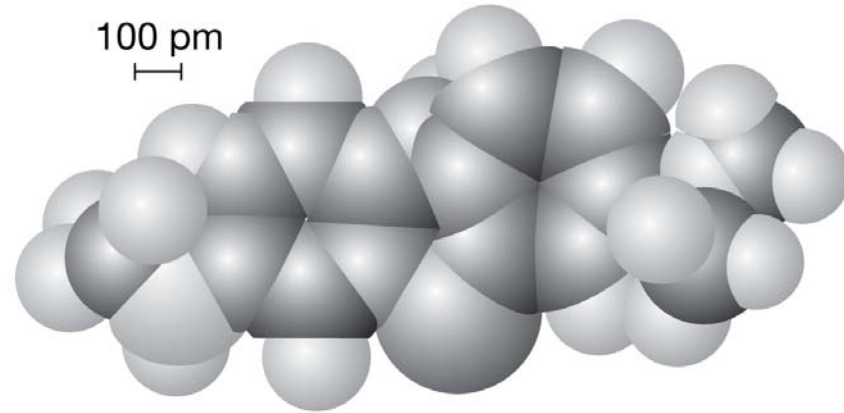
Entalpia de adsorção

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



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.

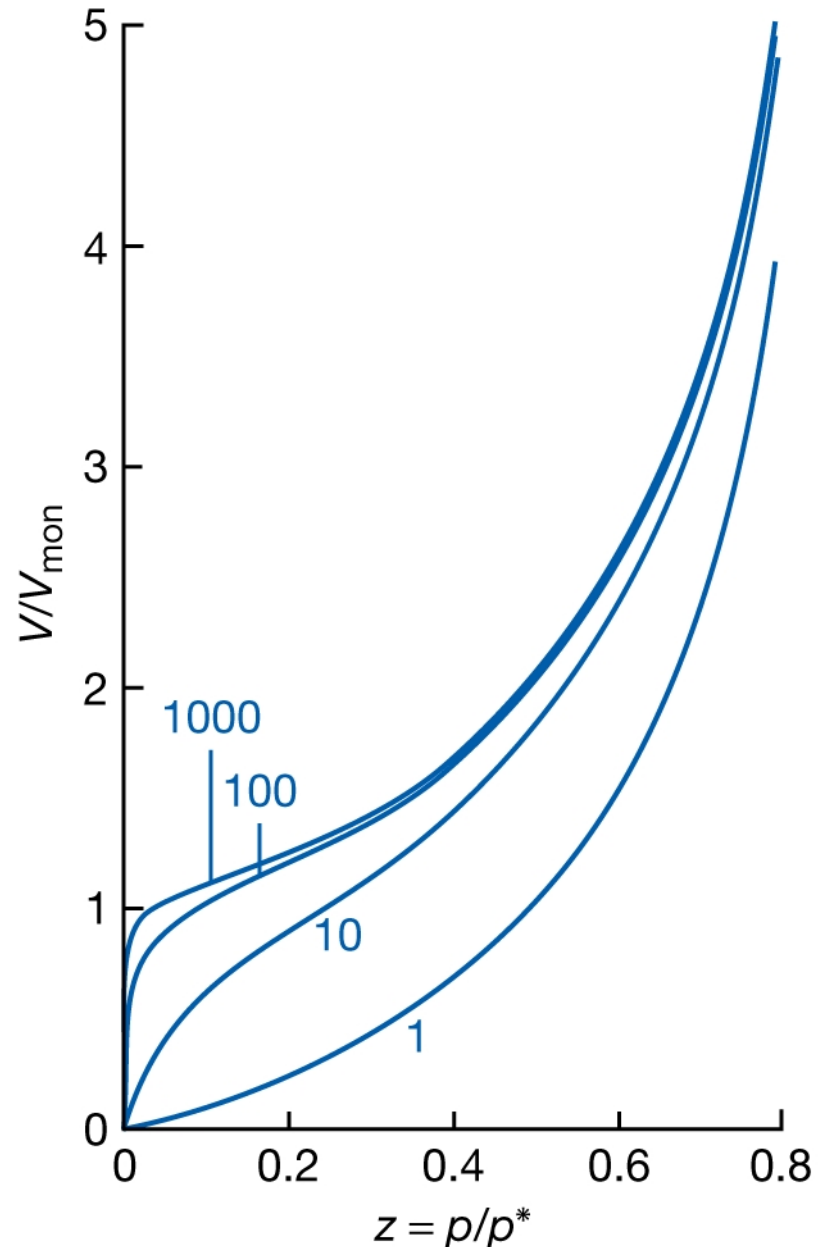


Azul de metileno

Isotermas BET

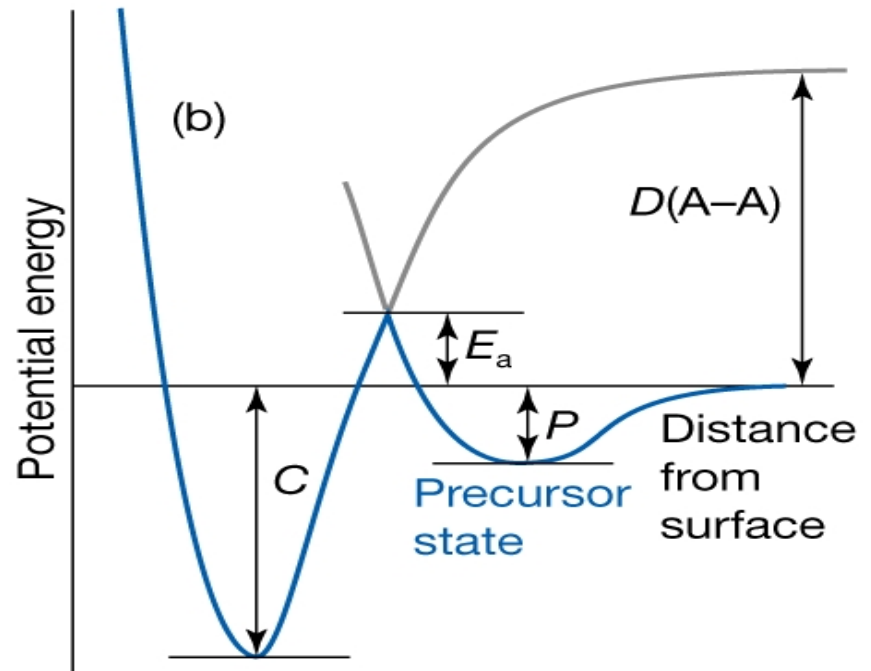
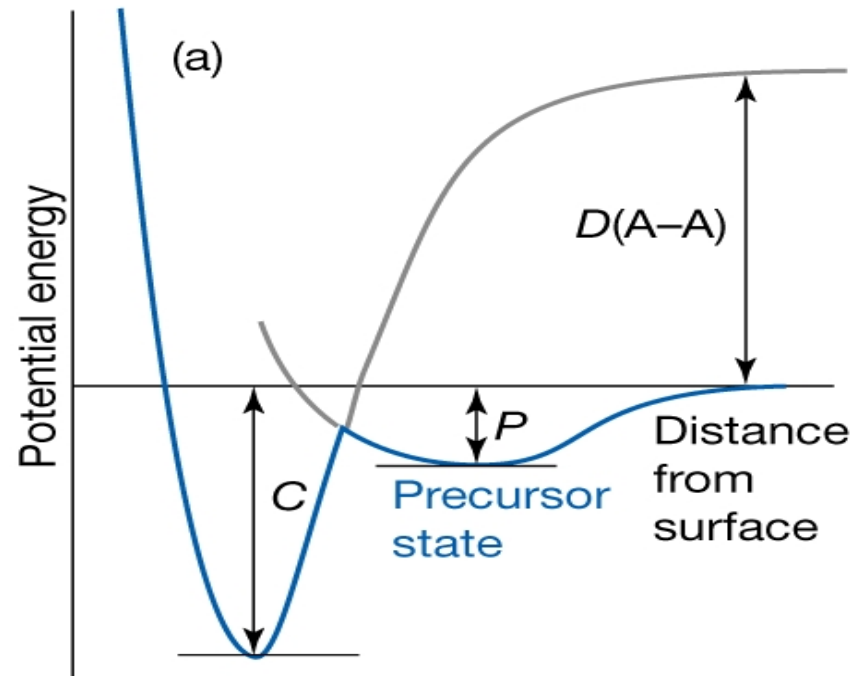
Descrevem
adsorção em
multicamadas

A forma depende de
 c , função da
diferença entre as
entalpias de
dessorção e de
vaporização

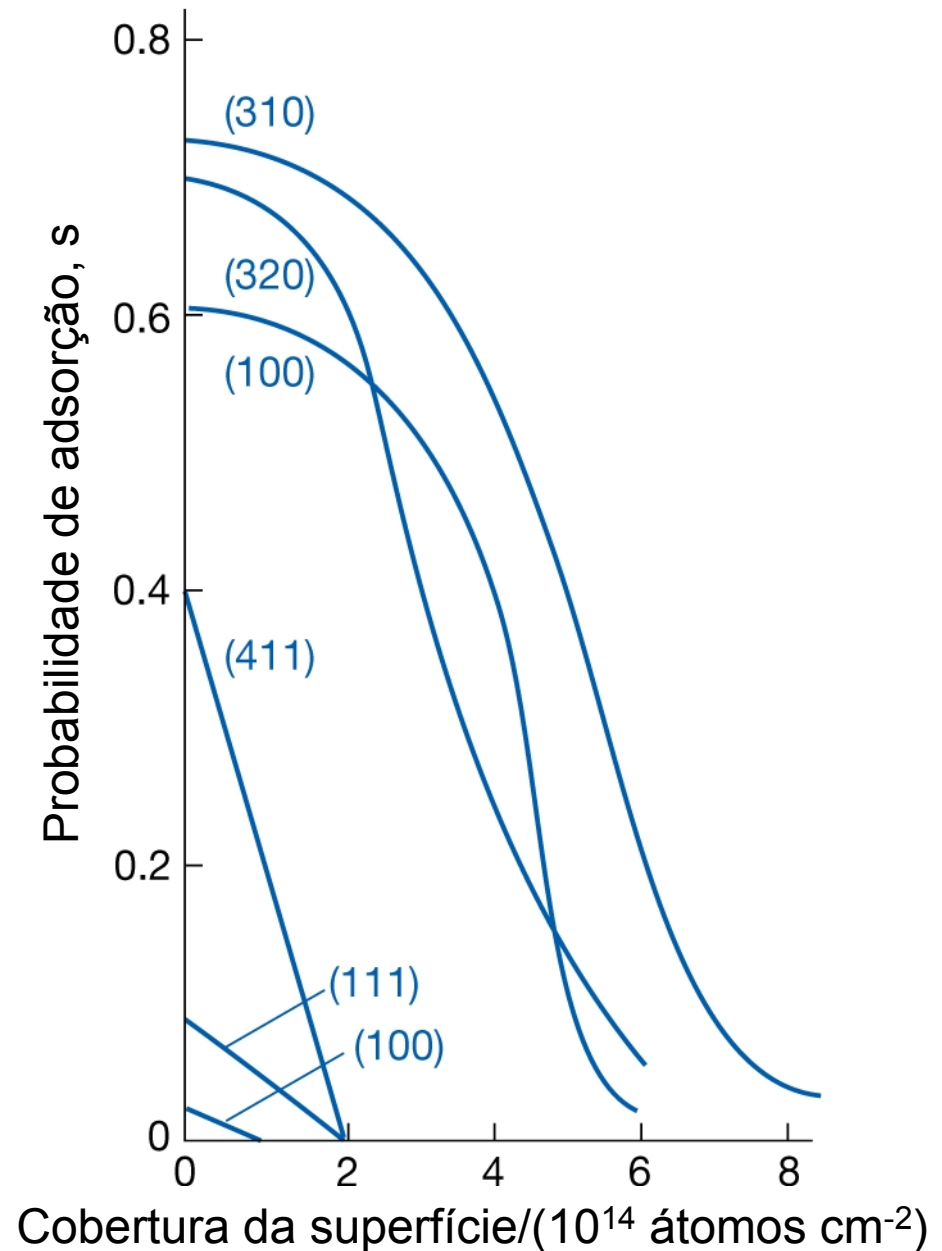


Quimissorção
pode ser ativada
ou não

H₂ em Cu:
 $E_a = 20\text{--}40 \text{ kJ/mol}$



- 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 $(1-\theta)$
 - Heterogeneidade *na face*



Cinética de dessorção

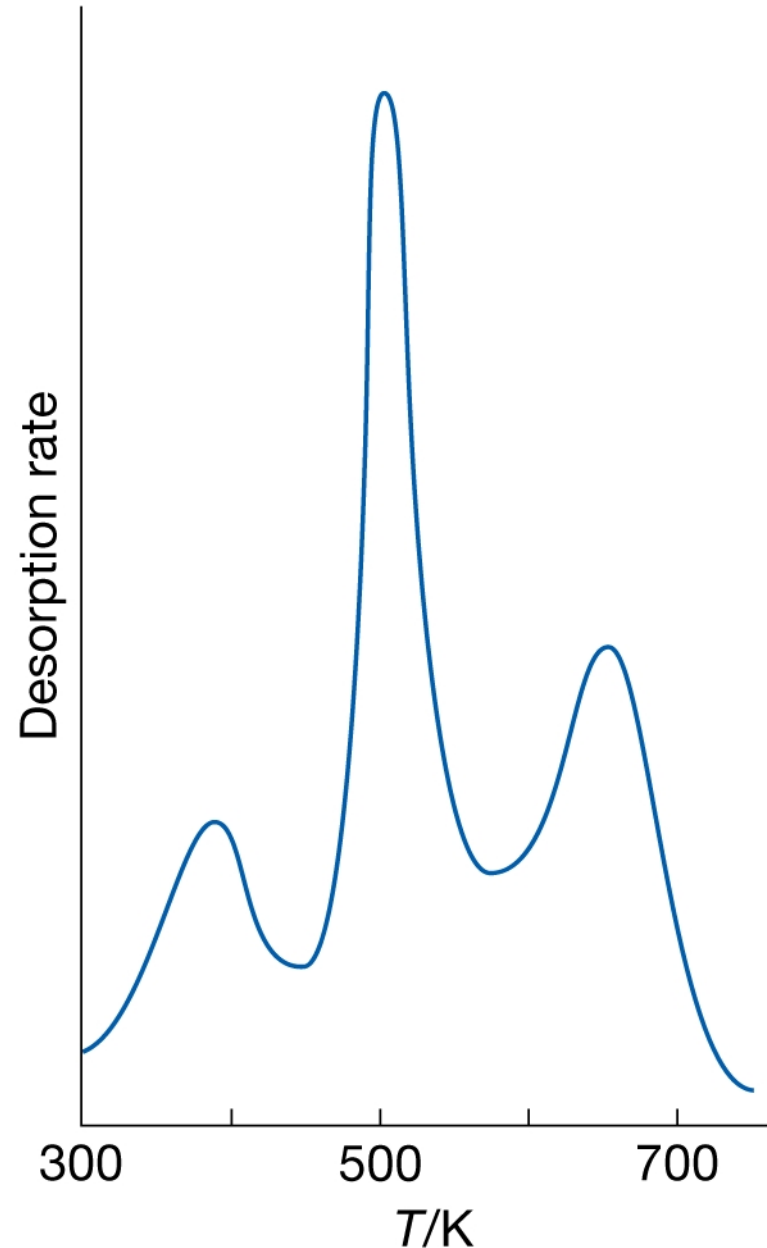
- Processo ativado, de primeira ordem
- Toma-se $E_a \sim E_d$

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

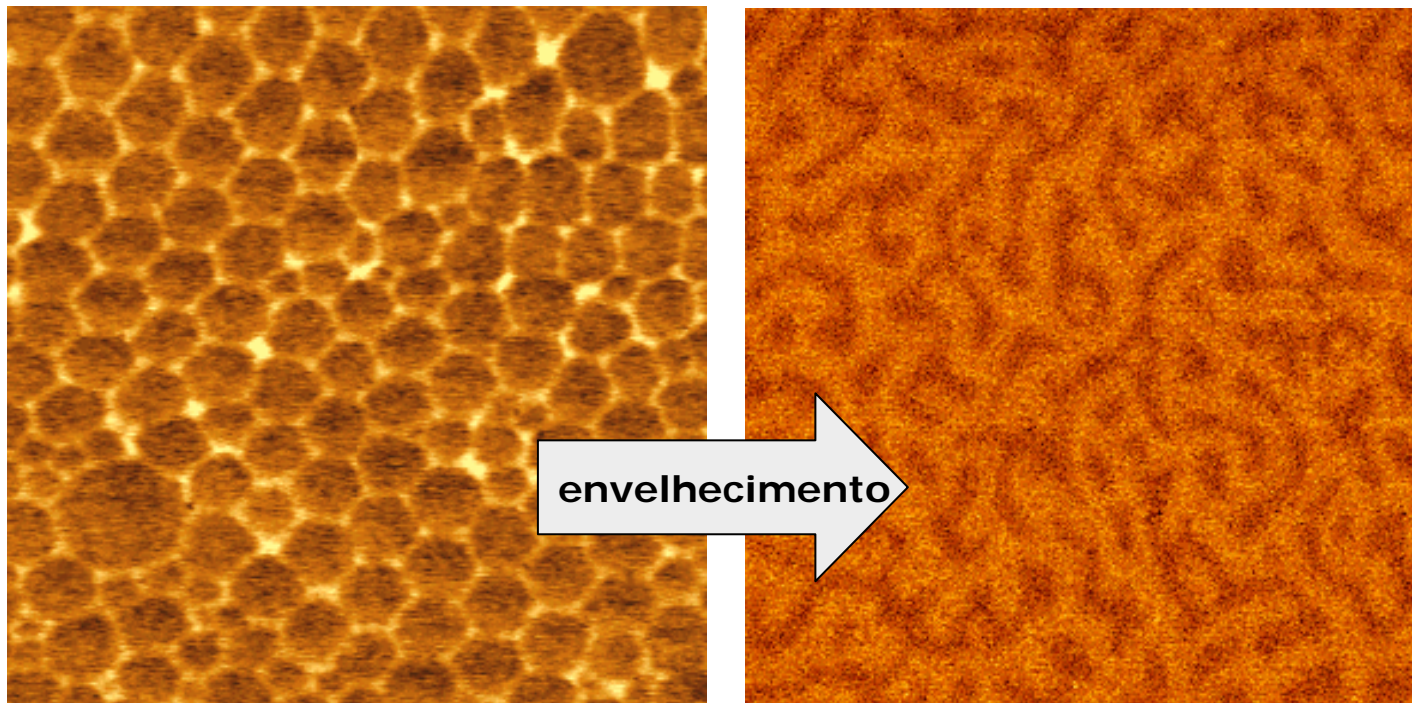
TPD
Dessorção
programada
termicamente

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

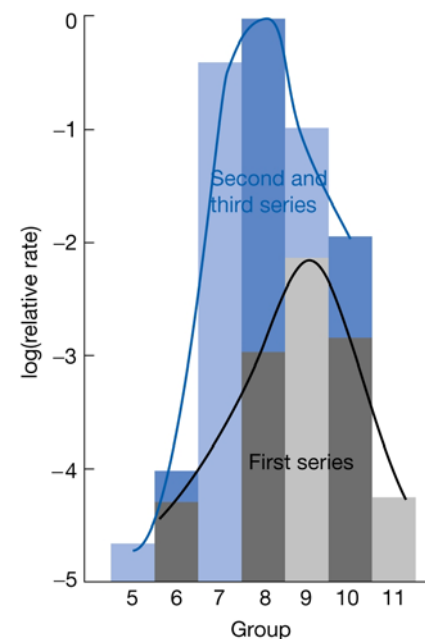
Atividade catalítica

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

Reação	Catalisador	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$		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

- 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)
 - 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

- 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

No futuro

- A importância de catálise só aumenta.
- Métodos sintéticos clássicos têm um grande problema: geram sub-produtos, em grandes quantidades.
- Tendência ao surgimento de novos métodos que gerem menos resíduos.
 - Biotecnológicos (fermentativos ou enzimáticos)
 - Catalíticos
- **“Química verde”**