

Físico-Química III

Catálise Homogênea & Heterogênea

Este material está disponível no endereço:

<http://otaviosantana.cjb.net/>

Catálise Homogênea & Heterogênea

Programa da Disciplina: Conteúdo

• CONTEÚDO

- Velocidades das Reações Químicas.
- Dinâmica Molecular das Reações.
- **Catálise Homogênea & Heterogênea:**
 - Colisões Reativas: Teoria da Colisão; Reações Controladas pela Difusão; Equação do Balanço de Massa.
 - Teoria do Complexo Ativado: Equação de Eyring; Aspectos Termodinâmicos.
 - Dinâmica das Colisões Moleculares: Colisões Reativas; Superfícies de Energia Potencial; Alguns Resultados de Experimentais e Teóricos.
- Cinética das Reações Complexas.

Cont. Parte 1 Parte 2 Parte 3

Prof. Dr. Otávio Santana

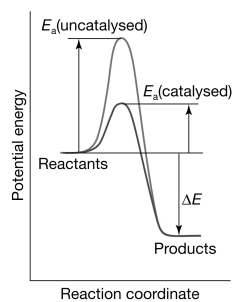
2

Catálise Homogênea & Heterogênea

Introdução

• Catalisador: Efeitos

- Um catalisador é uma substância que acelera uma reação, sem ser consumida no processo.
- Seu efeito líquido é o de diminuir a energia de ativação, através de uma rota que evita a etapa lenta.
- O catalisador não altera a termoquímica da reação (propriedades como ΔH_f não se modificam).



Prof. Dr. Otávio Santana

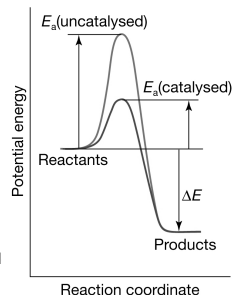
3

Catálise Homogênea & Heterogênea

Introdução

• Catalisador: Definições

- Um catalisador homogêneo é aquele que está na mesma fase da mistura reacional.
- Um catalisador heterogêneo é aquele que está em uma fase diferente da mistura reacional.
- Uma enzima é um catalisador biológico, muito específico, com efeito muito marcante na velocidade



Catálise Homogênea & Heterogênea

Introdução

• Catalisador: Efeitos & definições

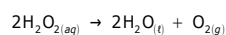
- A energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa é $E_a = 76 \text{ kJ/mol}$.
 - Esta reação é catalisada por íons iodeto, com $E_a = 57 \text{ kJ/mol}$ (aumento de ~ 2000 na constante de velocidade).
 - Esta reação é catalisada pela enzima catalase (hidroperoxidase) com $E_a = 8 \text{ kJ/mol}$ (aumento de $\sim 10^{10}$).
- Um exemplo de catálise heterogênea é o da hidrogenação do eteno a etano, que ocorre na superfície de Pd, Pt e Ni.
 - O metal fornece uma superfície na qual os reagentes se ligam, o que facilita os encontros entre as espécies.

Catálise Homogênea & Heterogênea

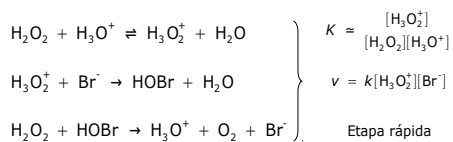
Catálise Homogênea

• Catálise Homogênea: Características

- Pode-se ter uma compreensão sobre a ação de um catalisador pela investigação da decomposição do peróxido de hidrogênio:



- Acredita-se que a reação ocorra com um mecanismo com pré-equilíbrio:

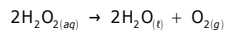


Catálise Homogênea & Heterogênea

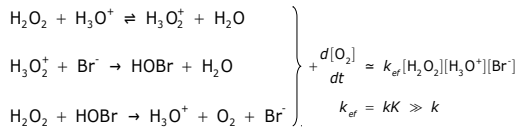
Catálise Homogênea

• Catálise Homogênea: Características

- Pode-se ter uma compreensão sobre a ação de um catalisador pela investigação da decomposição do peróxido de hidrogênio:



- Acredita-se que a reação ocorra com um mecanismo com pré-equilíbrio:

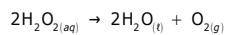


Catálise Homogênea & Heterogênea

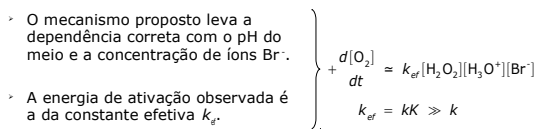
Catálise Homogênea

• Catálise Homogênea: Características

- Pode-se ter uma compreensão sobre a ação de um catalisador pela investigação da decomposição do peróxido de hidrogênio:



- Acredita-se que a reação ocorra com um mecanismo com pré-equilíbrio:



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

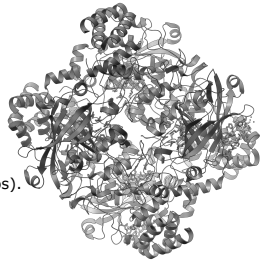
- Enzimas são catalisadores biológicos homogêneos, constituídos por proteínas especializadas.
- Possuem um sítio ativo, responsável pela ligação do substrato (reagente) e de sua subsequente reação, em uma via rápida.
- A enzima é restaurada no final, através do retorno do sítio ativo ao seu estado original após a liberação dos produtos.
- Cada enzima possui um sítio ativo específico para a reação na qual ela atua.
- Devido a especificidade do sítio ativo, cada enzima é um catalisador específico.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Ex.: A catalase (hidroperoxidase) é uma enzima intracelular que atua na decomposição do peróxido de hidrogênio.
- Os sítios ativos possuem grupos heme (ferro-porfirina), responsáveis pelo controle da reação da proteína com o peróxido de hidrogênio.
- Esta enzima é um tetrâmero (cada um dos polipeptídeos contém mais de 500 aminoácidos).



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Ex.: A catalase (hidroperoxidase) é uma enzima intracelular que atua na decomposição do peróxido de hidrogênio.
- Está presente em quase todos os organismos aeróbicos (que são expostos ao oxigênio).
- É utilizada pela indústria alimentícia, especialmente na de laticínios, antes da produção de queijos.
- Possui uma velocidade catalítica (ou constante catalítica) das mais altas dentre todas as enzimas.
- Uma única enzima pode converter, a cada segundo, milhões de moléculas de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio! ⁽¹⁾

⁽¹⁾ D. S. Goodsell, *Catalase*, RCSB Protein Data Bank, 2007

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Reações controladas por enzimas podem ser inibidas por moléculas que interferem na formação dos produtos.
- Muitas drogas utilizadas no tratamento de doenças funcionam por inibição enzimática.
- Um importante tratamento da AIDS envolve o uso de um inibidor de protease.
- Esta é uma proteína-chave na síntese do envelope protéico que envolve o material genético do vírus HIV.
- Sem este envelope o vírus não pode se replicar no organismo hospedeiro.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

– Estudos experimentais envolvem a medida de velocidades iniciais em soluções contendo baixas concentrações da enzima.

→ Observa-se experimentalmente que:

1. Para uma dada concentração de substrato, $[S]_0$, a velocidade inicial é proporcional à concentração da enzima, $[E]_0$.

2. Para uma dada concentração da enzima, $[E]_0$, a velocidade inicial é proporcional à concentração do substrato, $[S]_0$, mas somente nas baixas concentrações, pois existe uma velocidade limite, v_{max} .

Prof. Dr. Otávio Santana

13

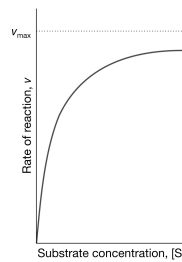
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

– Estudos experimentais envolvem a medida de velocidades iniciais em soluções contendo baixas concentrações da enzima.

→ Observa-se experimentalmente que:



Prof. Dr. Otávio Santana

14

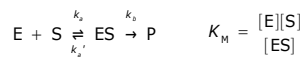
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

– Mecanismo de Michaelis-Menten⁽¹⁾

→ O mecanismo proposto pode ser descrito como uma etapa de pré-equilíbrio, anterior à formação dos produtos:



→ A lei de velocidade é obtida a partir da aproximação do estado estacionário.⁽²⁾

$$v = k_2[ES], \quad + \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}'[ES] - k_2[ES] \approx 0$$

⁽¹⁾ L. Michaelis, M. L. Menten; *Biochem Z.*, 49, 333 (1913)
⁽²⁾ G. E. Briggs, J. B. S. Haldane; *Biochem J.*, 19, 338 (1925)

Prof. Dr. Otávio Santana

15

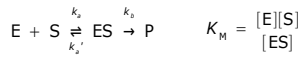
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Mecanismo de Michaelis-Menten

→ O mecanismo proposto pode ser descrito como uma etapa de pré-equilíbrio, anterior à formação dos produtos:



→ A lei de velocidade é obtida a partir da aproximação do estado estacionário, onde [E] e [S] são as concentrações livres.

$$v = \left(\frac{k_a k_b}{k_a' + k_b} \right) [E][S]$$

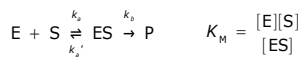
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Mecanismo de Michaelis-Menten

→ O mecanismo proposto pode ser descrito como uma etapa de pré-equilíbrio, anterior à formação dos produtos:



→ Como: $[E]_0 = [E] + [ES]$, e levando em conta que o substrato está geralmente em excesso, de modo que $[S]_i \approx [S]$, tem-se:

$$v = \left(\frac{k_a k_b}{k_a' + k_b} \right) [E][S] \Rightarrow v \approx \frac{k_b [E]_0}{1 + K_M [S]_0^{-1}}, \quad K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a}$$

Eq. Michaelis

Const. Michaelis

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Mecanismo de Michaelis-Menten

→ A constante de Michaelis K_M é característica de uma enzima atuando sobre um substrato; possui unidade de concentração.

→ A equação de Michaelis está de acordo com as observações:

→ Quando $[S]_i \ll K_M$: $v \approx \left(\frac{k_a k_b}{k_a' + k_b} \right) [E]_0 [S]_0 \propto [S]_0$

$$v \approx \frac{k_b [E]_0}{1 + K_M [S]_0^{-1}}, \quad K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a}$$

Eq. Michaelis

Const. Michaelis

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Mecanismo de Michaelis-Menten

→ A constante de Michaelis K_M é característica de uma enzima atuando sobre um substrato; possui unidade de concentração.

→ A equação de Michaelis está de acordo com as observações:

→ Quando $[S]_0 \gg K_M$: $v \approx v_{max} = k_b[E]_0$

$$v \approx \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M[S]_0^{-1}}, K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a}$$

Eq. Michaelis

Const. Michaelis

Prof. Dr. Otávio Santana

22

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Mecanismo de Michaelis-Menten

→ Gráfico de Linewear-Burk: Relaciona $1/v$ versus $1/[S]_0$.

→ Devido a última equação:

$$v_{max} = k_b[E]_0 \Rightarrow v \approx \frac{v_{max}}{1 + K_M[S]_0^{-1}} \Leftrightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \left(\frac{K_M}{v_{max}}\right) \frac{1}{[S]_0}$$

$$v \approx \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M[S]_0^{-1}}, K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a}$$

Eq. Michaelis

Const. Michaelis

Prof. Dr. Otávio Santana

23

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Mecanismo de Michaelis-Menten

→ Gráfico de Linewear-Burk: Relaciona $1/v$ versus $1/[S]_0$.

→ Devido a última equação:

$$v_{max} = k_b[E]_0 \Rightarrow v \approx \frac{v_{max}}{1 + K_M[S]_0^{-1}} \Leftrightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \left(\frac{K_M}{v_{max}}\right) \frac{1}{[S]_0}$$

→ Este gráfico deve ser uma reta de inclinação K_M/v_{max} .

→ Interseção no eixo y em $1/v_{max}$ e no eixo x em $-1/K_M$.

→ **Nota:** $v = 1/2 v_{max}$ para $[S]_0 = K_M$.

Prof. Dr. Otávio Santana

24

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• **Catálise Enzimática & Inibição Enzimática**

- **Inibição Enzimática**

→ Um inibidor I diminui a velocidade da reação ligando-se à enzima, ao complexo enzima-substrato ou a ambos.

→ Com a inibição, a lei de velocidade pode ser escrita como:

$$v = \frac{v_{max}}{\alpha' + \alpha K_M [S]_0^{-1}} \Leftrightarrow \frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{max}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

$$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I} \quad \alpha' = 1 + \frac{[I]}{K_I'}$$

→ **Nota:** estas equações têm a forma da equação de Michaelis e do gráfico de Lineweaver não inibidos (para os quais $\alpha = \alpha' = 1$).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• **Catálise Enzimática & Inibição Enzimática**

- **Inibição Enzimática**

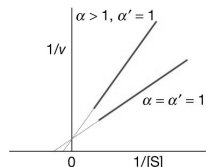
→ Há três formas principais de inibição.

1. **Inibição Competitiva:** neste caso, o inibidor se liga apenas ao sítio ativo, impedindo a formação de ES e ESI, de modo que:

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{max}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} > 1, \quad K_I' = \frac{[ES][I]}{[ESI]} \rightarrow \infty$$

$$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I} > 1, \quad \alpha' = 1 + \frac{[I]}{K_I'} \approx 1$$



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• **Catálise Enzimática & Inibição Enzimática**

- **Inibição Enzimática**

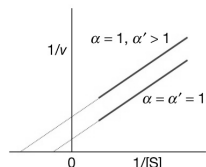
→ Há três formas principais de inibição.

2. **Inibição Não-Competitiva:** neste caso, inibidor e substrato se ligam simultaneamente o sítios distintos, de modo que:

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{max}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} \rightarrow \infty, \quad K_I' = \frac{[ES][I]}{[ESI]} > 1$$

$$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I} \approx 1, \quad \alpha' = 1 + \frac{[I]}{K_I'} > 1$$



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

• Catálise Enzimática & Inibição Enzimática

- Inibição Enzimática

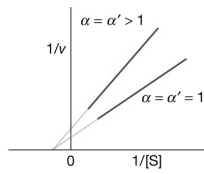
→ Há três formas principais de inibição.

3. Inibição Mista: neste caso, inibidor se liga a sítios de E e de ES, reduzindo a ligação do substrato, de modo que:

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{max}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

$$K_1 = \frac{[E][I]}{[EI]} > 1, K_1' = \frac{[ES][I]}{[ESI]} > 1$$

$$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_1} > 1, \alpha' = 1 + \frac{[I]}{K_1'} > 1$$



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Homogênea

Fim da Parte 1

Cinética Química Empírica

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Introdução

- É possível investigar experimentalmente os detalhes estruturais e a composição dos sólidos, que influenciam o mecanismo das reações que ocorrem em suas superfícies.
- Quase toda indústria química moderna depende da aplicação e do desenvolvimento de catalisadores, muitas vezes heterogêneo.
- Os principais problemas relacionados a sua aplicação são devidos a inibição do catalisador por subprodutos de reação, impurezas, como custo de produção e tempo de vida útil.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

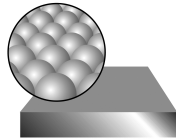
- O crescimento das superfícies ocorre a partir da fixação de átomos ou moléculas a superfície de um sólido.
- O processo de fixação é denominado adsorção, e o processo inverso é a dessorção.
- A substância que é adsorvida é o adsorvato, e o material sobre o qual ocorre o processo é o adsorvente ou substrato.
- A adsorção de partículas possibilita o crescimento da superfície de um cristal.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

- Devido a forças intermoleculares atrativas, as partículas de um gás perdem energia quando colidem com uma superfície.
- No entanto, geralmente escapam antes de ocorrer a sua fixação na superfície.
- Este modelo se altera quando a superfície tem defeitos, devido à existência de arestas e vértices de camadas incompletas.

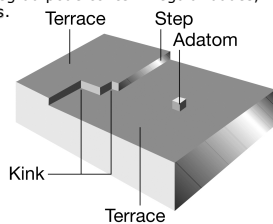


Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

- Um defeito superficial típico é o degrau, que separa duas camadas planas e regulares de átomos, denominadas terraços.
- No entanto, o próprio degrau pode conter irregularidades, dando origem a vértices.



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

- Um defeito superficial típico é o degrau, que separa duas camadas planas e regulares de átomos, denominadas terraços.
- No entanto, o próprio degrau pode conter irregularidades, dando origem a vértices.
 - Ao atingir um terraço inferior, uma partícula pode se deslocar sobre sua superfície até alcançar uma aresta ou vértice.
 - Dessa forma, a partícula passa a interagir com um número maior de faces do sólido, e a maior interação pode fixá-la a superfície.
 - Portanto, a existência de defeitos possibilita a fixação de partículas na superfície de sólidos.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

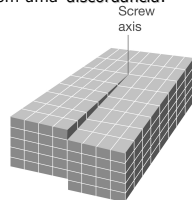
- Quando um terraço inferior é recoberto o defeito é eliminado e o crescimento da superfície é interrompido.
- A deposição sustentada é possível se o defeito se propagar com o crescimento, o que ocorre com uma discordância.
 - A discordância é um tipo de defeito superficial formado pelo contato de dois planos cristalinos não-paralelos.
 - Isto dá origem a uma rampa, que pode ser vista como um degrau de altura variável.
 - São geradas por um rápido crescimento do cristal, de modo que os átomos não adotam posições de menor energia na rede cristalina.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

- Quando um terraço inferior é recoberto o defeito é eliminado e o crescimento da superfície é interrompido.
- A deposição sustentada é possível se o defeito se propagar com o crescimento, o que ocorre com uma discordância.



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

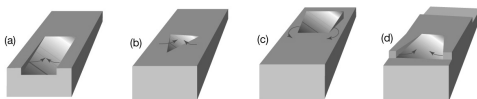
- Quando um terraço inferior é recoberto o defeito é eliminado e o crescimento da superfície é interrompido.
- A deposição sustentada é possível se o defeito se propagar com o crescimento, o que ocorre com uma discordância.
 - Um tipo especial é a discordância helicoidal ou espiral, que consiste em uma rampa de crescimento helicoidal.
 - À medida que as partículas se depositam no defeito, a rampa é reproduzida e gira em torno do eixo da hélice.
 - O defeito se propaga, sem desaparecer, possibilitando a continuidade da deposição.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

- Quando um terraço inferior é recoberto o defeito é eliminado e o crescimento da superfície é interrompido.
- Discordâncias helicoidais vizinhas que giram em sentidos opostos podem se propagar gerando superfícies planas.

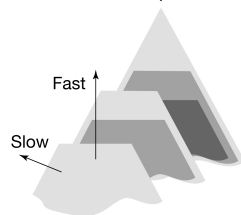


Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Crescimento das Superfícies

- Dados experimentais mostram que a adsorção depende sensivelmente do plano do cristal exposto na superfície.
- A face do cristal com o crescimento mais lento é a que domina a aparência final do sólido.



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

- Na investigação da estrutura de uma superfície recém-preparada é necessário controlar as condições do experimento.
 - Quando exposta a um gás a superfície recém-formada é rapidamente recoberta.
 - A velocidade do recobrimento pode ser estimada a partir da teoria cinética dos gases e do fluxo de colisões.
 - No ar, sob 1 atm, estima-se que cada átomo de uma superfície metálica seja atingido cerca de 10^4 vezes por segundo.
 - Nestas condições, uma superfície é rapidamente recoberta, mesmo que a fração de moléculas adsorvidas seja pequena.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

- Na investigação da estrutura de uma superfície recém-preparada é necessário controlar as condições do experimento.
 - Quando exposta a um gás a superfície recém-formada é rapidamente recoberta.
 - O controle da superfície é feito pela redução da pressão, mas, em geral, um sistema de vácuo simples não é suficiente.
 - É necessário, portanto, que sejam utilizadas "técnicas de alto vácuo" (UHV).
 - É possível atingir pressões da ordem de 10^{-7} a 10^{-9} Pa, de modo que cada átomo da superfície é atingido cerca de uma vez por dia!

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

- Uma montagem de alto vácuo típica envolve os seguintes cuidados:
 1. Aquecimento de toda a região a ser evacuada (150-250 °C, por diversas horas), para remover moléculas de gás da superfície;
 2. Uso de tubulações, juntas e conexões de metal, para evitar contaminação por graxas;
 3. Amostras metálicas possuem, usualmente, formas delgadas ou de fio, e amostras cristalinas são clivadas no plano de interesse;
 4. A limpeza da superfície é feita por aquecimento elétrico ou por bombardeamento com íons gasosos (com especial cuidado para evitar a deterioração da superfície).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

1. Técnicas de Ionização: Usadas no estudo de superfícies e na identificação de adsorções/contaminações durante o experimento.

• A característica comum das técnicas de ionização é a análise dos elétrons ejetados da superfície (profundidade: 0,1-1,0 nm).

• Duas das técnicas são variações da "espectroscopia de fotoelétrons" (ou "fotoemissão").

• Utilizam-se raios X (XPS) ou radiação ultravioleta (UPS), com energias na faixa de 5 a 40 eV (483-3860 kJ/mol).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

1. Técnicas de Ionização: Usadas no estudo de superfícies e na identificação de adsorções/contaminações durante o experimento.

• A característica comum das técnicas de ionização é a análise dos elétrons ejetados da superfície (profundidade: 0,1-1,0 nm).

• Com radiação X são examinados os elétrons de orbitais internos, possibilitando identificar as substâncias presentes na superfície.

• Com radiação UV investiga-se a estrutura eletrônica de camadas de valência e ligações químicas das substâncias da superfície.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

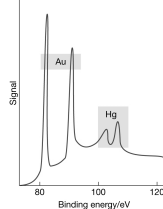
• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

1. Técnicas de Ionização: Usadas no estudo de superfícies e na identificação de adsorções/contaminações durante o experimento.

• Ex.: Espectro de emissão de fotoelétrons excitados por raios X em uma amostra de ouro contaminada por uma camada superficial de mercúrio.

• Fonte: M. W. Roberts, C. S. McKee; Chemistry of the Metal-Gas Interface, Oxford (1978).



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

- Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:
 2. Espectroscopia de Absorção-Reflexão : Usadas no estudo de superfícies opacas a radiação eletromagnética.
 - Utiliza-se a técnica de "espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho" (RAIRS).
 - Nesta técnica o espectro é obtido a partir da comparação entre um feixe incidente e o feixe refletido pela superfície.
 - Possibilitam identificar as substâncias presentes na superfície e a ocorrência de reações químicas (atividade catalítica).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

- Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:
 3. Espectroscopia por Perda de Energia : Versão híbrida da espectroscopia de fotoemissão e a vibracional.
 - Utiliza-se a "espectroscopia por perda de energia de elétrons" (EELS, ou, no caso de alta resolução, HREELS).
 - Nesta técnica se investiga a perda de energia de um feixe de elétrons refletido pela superfície.
 - O espectro pode ser analisado com base nos modos normais de vibração das moléculas aderidas à superfície.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

- Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:
 3. Espectroscopia por Perda de Energia : Versão híbrida da espectroscopia de fotoemissão e a vibracional.
 - Utiliza-se a "espectroscopia por perda de energia de elétrons" (EELS, ou, no caso de alta resolução, HREELS).
 - A técnica possibilita a detecção de hidrogênio e hélio, que não são analisados por técnicas de raios X.
 - Possui alta resolução e sensibilidade (já foi possível a detecção de menos de 50 átomos de fósforo em uma amostra).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

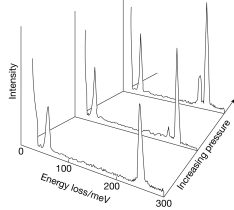
• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

3. Espectroscopia por Perda de Energia : Versão híbrida da espectroscopia de fotoemissão e a vibracional.

• Ex.: Espectro de perda de energia de elétrons do CO adsorvido em Pt em três diferentes pressões. Observa-se o surgimento de um máximo extra (~200 meV).

- Max. Principal (~250 meV): CO ligado à 1 átomo de metal da superfície.
- Max. Secund. (~200 meV): CO ligado à 2 átomos da superfície.
- Fonte: Prof. H. Ibach.



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

4. Espectroscopia de Elétrons Auger: Técnica muito utilizada em microeletrônica.

• A "espectroscopia de elétrons Auger" (AES), que utiliza radiação (*) de alta energia, se baseia no efeito Auger.

• Este efeito consiste na emissão de um segundo elétron após a remoção do primeiro pela radiação incidente de alta energia.

• A remoção de um elétron de camada eletrônica interna deixa uma vacância que é preenchida por um elétron de energia mais alta.

(*) Radiação eletromagnética ou de partículas

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

4. Espectroscopia de Elétrons Auger: Técnica muito utilizada em microeletrônica.

• A energia liberada pode ser emitida na forma de radiação eletromagnética (fluorescência de raios-X) ou...

• A energia liberada pode ser reabsorvida, causando a emissão de um segundo elétron.

• As energias dos elétrons secundários são características do átomo, o que permite identificar as espécies presentes na amostra.

Catálise Homogênea & Heterogênea

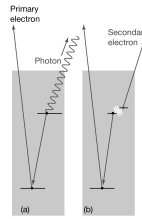
Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

4. Espectroscopia de Elétrons Auger: Técnica muito utilizada em microeletrônica.

- Quando um elétron é ejetado de um átomo, (a) é possível que um elétron de maior energia ocupe o orbital vazio e ocorra a emissão de um fóton; (b) também é possível que o elétron que ocupa a vacância ceda sua energia para outro elétron, que é então emitido como um elétron secundário.



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

4. Espectroscopia de Elétrons Auger: Técnica muito utilizada em microeletrônica.

- Na prática geralmente se utiliza um feixe de elétrons (radiação de partículas) de 1 a 5 keV (9650-48250 kJ/mol).
- A "microscopia Auger de varredura" (SAM) um feixe delgado de elétrons varre e mapeia a superfície.
- Pode-se atingir uma resolução de 50 nm com esta técnica, fornecendo informações detalhadas sobre a superfície.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

5. Outras Técnicas: Diferentes técnicas podem ser utilizadas para o estudo das superfícies.

- a) "Espectroscopia de Estrutura Fina por Absorção Superficial de Raios X", permite mostrar que as superfícies dos sólidos sofrem modificações estruturais em decorrência da deposição de átomos;
- b) "Difração de Elétrons de Baixa Energia", possibilita identificar as características da estrutura bidimensional das superfícies, a partir da qual foi possível mostrar que a superfície de um cristal raramente se assemelha à de um corte regular através do corpo cristalino;

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

5. Outras Técnicas: Diferentes técnicas podem ser utilizadas para o estudo das superfícies.

c) "Espalhamento Raman Superficial Forçado", útil apenas no estudo de alguns metais;

d) "Microscopias de Varredura", diversas técnicas baseadas no uso de um feixe de elétrons no lugar de radiação eletromagnética, e de campos magnéticos em substituição a lentes convencionais, que permitem identificar a ocorrência de terraços, degraus e outros tipos de defeitos superficiais; inclui a técnica de microscopia de varredura por tunelamento;

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Estrutura das Superfícies

– Uma vez prepara a superfície e reduzido a pressão sobre a mesma, diversas técnicas podem ser utilizadas:

5. Outras Técnicas: Diferentes técnicas podem ser utilizadas para o estudo das superfícies.

e) "Geração de Segundo Harmônico", útil para todos os tipos de superfícies, incluindo interfaces líquido-gás, possibilitando realizar medidas resolvidas no tempo da cinética e da dinâmica de processos superficiais da ordem de nanosegundos.

• Algumas das técnicas usadas para a caracterização das superfícies também podem ser aplicadas na determinação de velocidades de processos que ocorrem nas superfícies (adsorção e catálise).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Tipos de Adsorção

– Átomos e moléculas podem se fixar de duas formas a uma superfície sólida:

1. Adsorção Física (ou Fisissorção): A fixação ocorre devido a forças intermoleculares entre o adsorvato e o substrato.

* Forças intermoleculares são fracas, porém de longo alcance, envolvendo a liberação de pequena quantidade de energia.

* A energia liberada pode ser absorvida pela rede e dissipada como movimento térmico.

* À medida que a espécie se desloca pela superfície ocorre perda gradual de energia, o que reduz seu movimento até que seja adsorvida (este processo é denominado "acomodação").

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Tipos de Adsorção

– Átomos e moléculas podem se fixar de duas formas a uma superfície sólida:

1. Adsorção Física (ou Fisissorção) : A fixação ocorre devido a forças intermoleculares entre o adsorvato e o substrato.
 - Forças intermoleculares são fracas, porém de longo alcance, envolvendo a liberação de pequena quantidade de energia.
 - A energia liberada pode ser absorvida pela rede e dissipada como movimento térmico.
 - Entalpias de fisissorção típicas são da ordem de -20 kJmol^{-1} , o que é insuficiente para romper ligações químicas, de modo que o adsorvato mantém sua identidade química (embora possa se deformar devido às interações com a superfície).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Tipos de Adsorção

– Átomos e moléculas podem se fixar de duas formas a uma superfície sólida:

2. Adsorção Química (ou Quimissorção) : A fixação ocorre devido a formação de ligações químicas entre o adsorvato e o substrato.
 - Ligações químicas são mais fortes, porém de curto alcance, envolvendo a liberação de maior quantidade de energia.
 - O adsorvato tende a se acomodar em sítios que levem ao número de coordenação máximo com o substrato.
 - Entalpias de quimissorção típicas são da ordem de -200 kJmol^{-1} , o que é suficiente para romper ligações químicas, de modo que o adsorvato pode se decompor. A formação de fragmentos moleculares é a principal razão do efeito catalítico das superfícies.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Energética da Adsorção

– Em geral, o processo de adsorção tem variação negativa de entropia, devido a diminuição de mobilidade do adsorvato.

– Dessa forma, o processo é espontâneo (com diminuição de energia livre) somente se a adsorção for muito exotérmica.

• Com $\Delta G < 0$ (processo espontâneo), $\Delta S < 0$ (diminuição de mobilidade) e $T > 0$ (temperatura absoluta), tem-se:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \Rightarrow \Delta H < 0 \text{ (Processo Exotérmico)}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Energética da Adsorção

- Em geral, o processo de adsorção tem variação negativa de entropia, devido a diminuição de mobilidade do adsorvato.
- Há poucas exceções a esta regra, devido à possibilidade da adsorção levar à dissociação e alta mobilidade do adsorvato.
- Ex.: a adsorção dissociativa de hidrogênio em vidro ocorre com aumento de entropia.

Neste caso, o processo é endotérmico, mas a dissociação e a mobilidade dos átomos de hidrogênio na superfície provocam aumento de entropia suficiente para que o processo seja espontâneo.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Energética da Adsorção

- A entalpia da adsorção depende do grau de recobrimento devido a interações entre moléculas de adsorvato.
- Se as moléculas se repelem, a adsorção se torna menos exotérmica a medida que o grau de recobrimento aumenta.
 - Neste caso o recobrimento é desordenado até que a ordem seja imposta pelo empacotamento das moléculas adsorvidas.
- Se as forças dominantes são atrativas, a adsorção tende a ocorrer em ilhas.
 - Este efeito diminui a entropia, diminuindo a espontaneidade da adsorção.
 - Uma transição ordem-desordem pode ocorrer se houver energia térmica suficiente para superar as forças atrativas (mas insuficiente para induzir uma dessorção).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

- Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção
- É possível estimar o recobrimento de uma superfície, o que é essencial a discussão da catálise heterogênea.
- O recobrimento de uma superfície na adsorção pode ser quantificado pelo grau de recobrimento θ :

$$\theta = \frac{N^\circ \text{ sítios de adsorção ocupados}}{N^\circ \text{ sítios de adsorção disponíveis}}$$

- Problema: como medir ou estimar o número de sítios ocupados e disponíveis?

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

- É possível estimar o recobrimento de uma superfície, o que é essencial a discussão da catálise heterogênea.
- É mais conveniente se estimar θ pela razão entre o volume de gás adsorvido V e o volume máximo de adsorção V_s :

$$\theta = \frac{\text{Volume de gás adsorvido (V)}}{\text{Volume máximo de adsorção (V}_s\text{)}}$$

- Em V_s todos os sítios estão ocupados; este volume é obtido experimentalmente a partir de isotermas de adsorção.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

- É possível estimar o recobrimento de uma superfície, o que é essencial a discussão da catálise heterogênea.
- **Adsorção:** A técnica comumente utilizada na determinação de θ consiste na medida do volume de afluência e efluência do gás no sistema: a diferença entre os volumes é devida a adsorção do gás pela superfície investigada.
- **Dessorção:** Mede-se o aumento da pressão sobre a superfície, provocado por um aumento de temperatura, aquecendo-se a superfície com um pulso elétrico: o aumento de pressão é devido a quantidade de adsorvato liberado pela amostra.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

- É possível estimar o recobrimento de uma superfície, o que é essencial a discussão da catálise heterogênea.
- O gás livre e o adsorvido entram em equilíbrio dinâmico, de modo que o grau de recobrimento depende da pressão do gás.
- O gráfico da variação de θ com a pressão, sob temperatura constante, é denominado isoterma de adsorção.
- Diferentes modelos são adotados na descrição teórica das isotermas de adsorção experimentais.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ Isoterma de Langmuir

→ É o modelo mais simples e se baseia nas seguintes hipóteses:

1. Todos os sítios são equivalentes; (superfície uniforme, sem defeitos)
2. A ocupação de um sítio é independente da dos demais; (ausência de interações entre moléculas de adsorvato)
3. A adsorção saturação quando todos os sítios são ocupados. (adsorção em monocamada)

Catálise Homogênea & Heterogênea

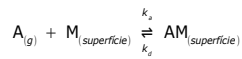
Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ Isoterma de Langmuir

→ A equação da isoterma pode ser obtida a partir da condição de equilíbrio dinâmico, que pode ser representado da forma:



onde k_a e k_d são as constantes de velocidade da adsorção e dessorção, respectivamente.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ Isoterma de Langmuir

→ A velocidade de adsorção é proporcional a pressão parcial p do adsorvato A e do número de sítios livres $N(1-\theta)$.

→ A velocidade de dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados $N\theta$, onde N é o número total de sítios.

→ No equilíbrio:

$$+ \frac{d\theta}{dt} = \underbrace{k_a[pN(1-\theta)]}_{\text{Adsorção}} - \underbrace{k_d[N\theta]}_{\text{Dessorção}} \approx 0 \Rightarrow \theta = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ Isoterma de Langmuir

→ Se ocorrer dissociação, deve-se levar em conta a probabilidade dos fragmentos ocuparem um número maior de sítios.

→ Ex.: No caso de dois fragmentos por adsorvato, assume-se que o processo é de segunda ordem (quanto aos sítios).

→ No equilíbrio:

$$+ \frac{d\theta}{dt} = \underbrace{k_a p [N(1-\theta)]^2}_{\text{Adsorção}} - \underbrace{k_d (N\theta)^2}_{\text{Dessorção}} \approx 0 \Rightarrow \theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}, K = \frac{k_a}{k_d}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ Isoterma de Langmuir

→ No caso dissociativo o recobrimento da superfície depende mais fracamente da pressão do que no caso não-dissociativo.

→ Nos dois casos, prevê-se a saturação da adsorção, devido ao recobrimento completo da superfície por uma monocamada.

→ Como a saturação ocorre pela ocupação de todos os sítios de adsorção, e como θ está relacionado à V e V_s , pode-se utilizar a equação para estimar o volume máximo de adsorção.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Medida de Adsorção

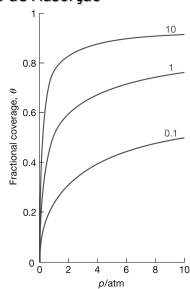
– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ Isoterma de Langmuir

Isoterma de Langmuir de adsorção não-dissociativa para diferentes valores de K .

Nota: as curvas mostradas, bem como o valor de K , são válidas para uma dada temperatura.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

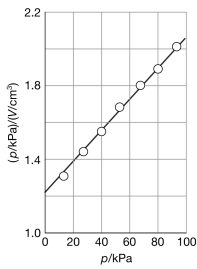


Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• **Ex.#2: Aplicação da Isoterma de Langmuir**

→ O tratamento gráfico leva a:



Coef. Angular = 0,00900
 $V_{\infty} = 1/(0,00900 \text{ cm}^{-3})$
 $V_{\infty} = 111 \text{ cm}^3$
 Coef. Linear = 1,20
 $K = 1/(111 \text{ cm}^3) \times (1,20 \text{ kPa cm}^{-3})$
 $K = 7,51 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• **Medida de Adsorção**

– Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

→ **Isoterma de Langmuir**

→ Apesar de K possuir unidade, possui o significado de uma constante de equilíbrio.

→ Dessa forma, a dependência de K com a temperatura pode ser utilizada para se determinar a entalpia de adsorção isostérica:^(*)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2}$$

Eq. van't Hoff

Para um grau de recobrimento θ constante

(*) Isostérico = Isobárico + Isotérmico

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• **Ex.#3: Medida da Entalpia Isostérica de Adsorção**

– Os dados da tabela seguinte são os da adsorção de $10,0 \text{ cm}^3$ do CO sobre carvão a 273 K. Calcule a entalpia de adsorção isostérica neste recobrimento superficial.

p (kPa)	4,00	4,95	6,03	7,20	8,47	9,85
T (K)	200	210	220	230	240	250

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

Ex.#3: Medida da Entalpia Isostérica de Adsorção

→ Pode-se escrever a isoterma de Langmuir na forma:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \Rightarrow Kp = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Para θ for constante:

$$\ln Kp = \ln K + \ln p = \text{const.} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{ad}}{RT^2}$$

Como $d(1/T)/dT = -1/T^2$, a expressão anterior fica:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta \underbrace{\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right)_\theta}_{-1/T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta = -T^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

Ex.#3: Medida da Entalpia Isostérica de Adsorção

→ Pode-se escrever a isoterma de Langmuir na forma:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \Rightarrow Kp = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Para θ for constante:

$$\ln Kp = \ln K + \ln p = \text{const.} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{ad}}{RT^2}$$

Como $d(1/T)/dT = -1/T^2$, a expressão anterior fica:

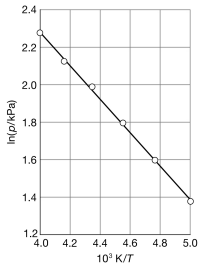
$$\therefore \left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{ad}}{R} \left. \vphantom{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta} \right\} \text{Portanto, o gráfico de } \ln p \text{ versus } 1/T \text{ deve ser uma reta de inclinação } \Delta H_{ad}/R.$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

Ex.#3: Medida da Entalpia Isostérica de Adsorção

– O tratamento gráfico leva a:



$$\left. \begin{aligned} \text{Coef. Angular} &= -0,904 \times 10^3 \\ \Delta H_{ad} &= -0,904 \times 10^3 \text{K} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_{ad} &= -7,52 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

Nota 1: O valor de K fornece ΔG_{ad}° .
 Nota 2: Com ΔG_{ad}° e ΔH_{ad}° tem-se ΔS_{ad}° .
 Nota 3: A expressão para o cálculo de ΔH_{ad}° é independente do modelo adotado.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Medida de Adsorção**

- Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

- **Outras Isotermas**

- A monocamada da adsorção inicial pode atuar como um novo substrato para a adsorção de novas camadas (fisissorção).
- Neste caso, a quantidade de adsorvente pode aumentar indefinidamente com a pressão (adsorção em multicamadas).
- Nestes casos, outros modelos devem ser adotados, de modo a levar em conta efeitos adicionais

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

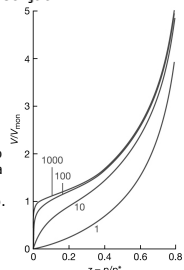
- **Medida de Adsorção**

- Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

- **Outras Isotermas**

- O modelo da isoterma BET⁽¹⁾ descreve a adsorção em multicamadas.

- A previsão teórica do modelo apresenta uma inflexão inicial, similar a da saturação da isoterma de Langmuir, seguido de nova inflexão, correspondendo ao aumento da adsorção em novas camadas de adsorvato.



(¹) Devida a S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Medida de Adsorção**

- Grau de Recobrimento e Isotermas de Adsorção

- **Outras Isotermas**

- Outras modificações incluem correções adicionais, a exemplo das isotermas de Temkin e Freundlich.
 - O modelo da isoterma de Temkin inclui correções devidas a defeitos de superfície.
 - O modelo da isoterma de Freundlich inclui interações entre moléculas de adsorvato vizinhas, e a possibilidade de adsorção em multicamadas.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

- Energética da Adsorção/Dessorção
- Quando uma molécula se aproxima da superfície e sofre a ação de interações atrativas, a sua energia diminui.
- Este processo, que sempre está presente nos processos de superfície, corresponde à fisissorção.
- Na quimissorção, que pode levar a dissociação da molécula, esta estabilização inicial é chamada "estado precursor".
- Entre o "estado precursor" e o "estado quimissorvido", ocorre uma elevação na energia da molécula, devida ao rearranjo da geometria molecular, mesmo que não ocorra a fragmentação.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

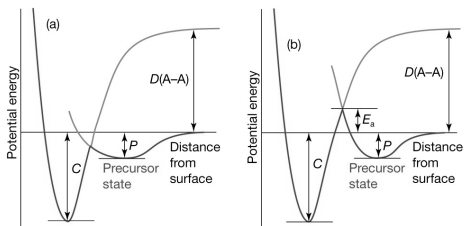
- Energética da Adsorção/Dessorção
- Entretanto, há duas situações:
 - a) a barreira entre os estados pode ser menor que a energia de estabilização inicial, de modo que a quimissorção não é um processo ativado, devendo ser uma etapa rápida;
 - b) a barreira é maior que a energia de estabilização, de modo que a quimissorção é um processo ativado, podendo ser a etapa lenta de uma reação.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

- Energética da Adsorção/Dessorção
- Entretanto, há duas situações:



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

- Energética da Adsorção/Dessorção
- Nota 1: Assim como ocorre com a entalpia de adsorção, a velocidade do processo de adsorção não é um bom critério para distinguir entre a fisissorção e a quimissorção, pois ambas podem ser processos rápidos ou lentos.
- Nota 2: A velocidade da quimissorção varia em função da energia de ativação do processo, e a da fisissorção depende de características da superfície, podendo ser um processo lento se ocorrer em um meio poroso.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

- Velocidades de Adsorção
- A velocidade de recobrimento do substrato depende de sua capacidade em dissipar a energia térmica das moléculas de adsorvato que colidem com a superfície.
- Se a dissipação não for rápida, as moléculas migram sobre a superfície até que uma vibração provoque seu escape ou até que esta atinja um defeito superficial.
- A probabilidade de adsorção "s" é a razão entre as colisões que resultam em adsorção e o número total de colisões com a superfície do substrato.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

- Velocidades de Adsorção
- A probabilidade de adsorção "s" pode ser definida de forma alternativa, a partir da razão entre as velocidades de adsorção e de colisão.
 - A velocidade de adsorção (número de adsorções por unidade de tempo) é medida experimentalmente.
 - A velocidade de colisão (número de colisões por unidade de tempo) é calculada a partir da teoria cinética dos gases.
- O aspecto importante é que a probabilidade de adsorção diminui à medida que o grau de recobrimento aumenta.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Adsorção

→ Um modelo simples admite que a probabilidade de adsorção é proporcional a fração da superfície não recoberta:

$$s = (1 - \theta)s_0$$

onde s_0 é a probabilidade de adsorção inicial.

- No entanto, dados experimentais mostram que a probabilidade de adsorção varia inicialmente pouco a medida que θ aumenta, diminuindo rapidamente após certo ponto.
- Isto sugere que as partículas, ao colidirem, se movem sobre a superfície até encontrar um sítio disponível, de modo que o recobrimento não afeta de imediato a probabilidade de a adsorção ocorrer efetivamente, exceto nas altas pressões.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Dessorção

→ A dessorção, tanto física quanto química, é sempre um processo ativado, pois as partículas adsorvidas têm que sair de um poço de potencial. Quanto mais raso o poço, mais rapidamente as partículas sofrem dessorção.

→ Assumindo que o processo seja de primeira ordem e que a constante de velocidade tenha uma dependência com a temperatura dada pela equação de Arrhenius, com energia de dessorção E_d , o tempo de meia-vida $t_{1/2}$ da adsorção é dado por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}, k_d = Ae^{-E_d/RT} \Rightarrow t_{1/2} = \tau_0 e^{+E_d/RT}, \tau_0 = \frac{\ln 2}{A}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Dessorção

→ Este resultado possibilita estimar o tempo de meia-vida da dessorção para alguns processos.

→ Dessorção Física: $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s e $E_d \approx 25$ kJ/mol

Dessorção Física: $t_{1/2} \approx 1$ ns (sob $T = 298$ K)

Dessorção Física: $t_{1/2} \approx 1$ s (sob $T = 100$ K)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}, k_d = Ae^{-E_d/RT} \Rightarrow t_{1/2} = \tau_0 e^{+E_d/RT}, \tau_0 = \frac{\ln 2}{A}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Dessorção

→ Este resultado possibilita estimar o tempo de meia-vida da dessorção para alguns processos.

→ Dessorção Química: $\tau_i \approx 10^{-14}$ s e $E_i \approx 100$ kJ/mol

Dessorção Química: $t_{1/2} \approx 1$ h (sob $T = 298$ K)

Dessorção Química: $t_{1/2} \approx 1$ s (sob $T = 350$ K)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}, k_d = A e^{-E_d/RT} \Rightarrow t_{1/2} = \tau_0 e^{+E_d/RT}, \tau_0 = \frac{\ln 2}{A}$$



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Dessorção

→ A energia de dessorção pode ser determinada a partir da técnica de "espectroscopia de dessorção térmica" (TDS).

→ Quando a temperatura de uma amostra recoberta é aumentada linearmente, ocorrem dois processos competitivos:

- Um número maior de partículas tem energia suficiente para vencer a barreira de dessorção (o que acelera a dessorção),
- e o número de partículas adsorvidas diminui (o que contribui para a diminuição da velocidade de dessorção).

→ Como consequência, o gráfico da velocidade de dessorção em função do tempo apresenta um máximo, cuja localização depende da energia de dessorção E_d .

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Dessorção

→ A energia de dessorção pode ser determinada a partir da técnica de "espectroscopia de dessorção térmica" (TDS).

→ É possível que existam diversos máximos no espectro de dessorção térmica, o que indica a existência de múltiplos sítios de adsorção, com diferentes energias de dessorção, oriundos de planos cristalinos diferentes ou de adsorção em multicamada.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

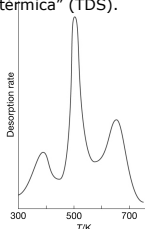
• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Velocidades de Dessorção

→ A energia de desorção pode ser determinada a partir da técnica de "espectroscopia de desorção térmica" (TDS).

- Ex.: Espectro de desorção térmica do H_2 da superfície do tungstênio. Os três máximos assinalam a presença de três sítios com entalpias de adsorção diferentes e, portanto, três energias de desorção diferentes.

- Fonte: P. W. Tamm e L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, 51, 5352 (1969).



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

→ Uma substância que afeta a velocidade de uma reação e que não aparece na equação da reação global, de modo que não é consumida pela reação, é um "catalisador" (quando aumenta a velocidade da reação) ou um "inibidor" (quando a diminui).

→ Na catálise heterogênea a reação ocorre na interface entre duas fases: geralmente uma das fases é gasosa ou líquida, e a outra é sólida, que comumente é o catalisador.

→ Um catalisador, heterogêneo ou não, atua fornecendo um caminho de reação alternativo, através de um mecanismo de reação diferente, no qual a energia de ativação é menor, o que leva a uma velocidade de reação maior.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

→ A composição final de equilíbrio, que é função da energia livre da reação, não é modificada.

→ Muitos catalisadores heterogêneos atuam a partir da adsorção simultânea de duas ou mais espécies (co-adsorção), que podem provocar marcante modificação da estrutura eletrônica da superfície, promovendo ou inibindo a atividade catalítica.

→ Em geral, a atividade catalítica depende da adsorção de pelo menos uma das espécies reagentes, que sofre uma modificação estrutural favorável à reação, muitas vezes acompanhada de sua fragmentação. O mecanismo da reação depende da quantidade de espécies adsorvidas.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

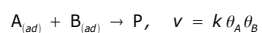
• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

→ Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

→ Neste mecanismo se assume que a reação ocorre pelos encontros promovidos pela difusão das espécies adsorvidas.

→ Dessa forma, a lei de velocidade deve ser a de um processo de segunda ordem no recobrimento da superfície:



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

→ Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

→ A inclusão das isotermas apropriadas dá a expressão da velocidade a partir das pressões parciais dos reagentes.

→ Por exemplo, assumindo que os reagentes A e B obedecem a isoterma de Langmuir e não sofram dissociação:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \dots \Rightarrow v = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

– Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

→ Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

→ Se houver mais de duas espécies adsorvidas, a equação é válida se o encontro entre A e B for a etapa lenta da reação.

→ Os parâmetros k e K 's são dependentes da temperatura, de modo que a velocidade não segue a equação de Arrhenius.

→ Este mecanismo é o predominante na oxidação catalítica de CO à CO₂.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

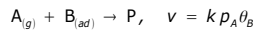
- **Velocidades de Processos nas Superfícies**

- Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

- **Mecanismo de Eley-Rideal**

- Neste mecanismo se assume que a reação ocorre pela colisão com uma molécula da fase gasosa com outra adsorvida.

- Assume-se que a velocidade é proporcional a pressão do gás não-adsorvido e ao recobrimento da espécie adsorvida:



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Velocidades de Processos nas Superfícies**

- Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

- **Mecanismo de Eley-Rideal**

- A inclusão das isotermas apropriadas dá a expressão da velocidade a partir das pressões parciais dos reagentes.

- Por exemplo, assumindo que a espécie adsorvida B obedece a isoterma de Langmuir e não sofre dissociação:

$$\theta_B = \frac{K p_B}{1 + K p_B}, \quad \dots \Rightarrow v = \frac{k K p_A p_B}{1 + K p_B}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Velocidades de Processos nas Superfícies**

- Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

- **Mecanismo de Eley-Rideal**

- Limite 1: Quando $K p_B \gg 1$, tem-se $\theta_B \approx 1$, de modo que a superfície é quase completamente recoberta e a velocidade depende apenas da pressão parcial da espécie não-adsorvida; ou seja, a etapa determinante é a colisão entre A e B.

$$\theta_B = \frac{K p_B}{1 + K p_B}, \quad \dots \Rightarrow v = \frac{k K p_A p_B}{1 + K p_B}$$

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Velocidades de Processos nas Superfícies**

- Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

- **Mecanismo de Eley-Rideal**

- Limite 2: Quando $Kp_B \ll 1$, a velocidade é função das pressões parciais das duas espécies, de modo que o grau de recobrimento da superfície do catalisador é importante para a velocidade da reação.

$$\theta_B = \frac{K p_B}{1 + K p_B}, \dots \Rightarrow v = \frac{k K p_A p_B}{1 + K p_B}$$



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Velocidades de Processos nas Superfícies**

- Adsorção e Atividade Catalítica Heterogênea

- **Langmuir-Hinshelwood x Eley-Rideal**

- É importante salientar que os dois mecanismos são casos limites, embora os processos reais exibam, em geral, características de ambos.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

- **Velocidades de Processos nas Superfícies**

- Mobilidade sobre as Superfícies e Atividade Catalítica

- Um aspecto importante na atividade catalítica da superfície é a mobilidade do adsorvato, pois é possível que a catálise não ocorra se as moléculas adsorvidas não puderem migrar.

- As partículas adsorvidas podem se difundir pela superfície através dos vales da superfície de energia potencial sem que ocorra a desorção.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

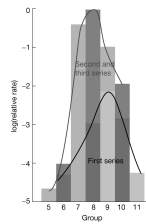
- Mobilidade sobre as Superfícies e Atividade Catalítica
- A atividade catalítica depende de dois efeitos competitivos: a intensidade da adsorção e a mobilidade do adsorvato.
- Em princípio, o aumento da força da adsorção favorece o efeito catalítico, porém diminui a mobilidade do adsorvato.
- Por outro lado, o aumento da mobilidade auxilia a atividade catalítica, mas isto implica na diminuição da força da adsorção.
- Portanto, é de se esperar que a atividade catalítica apresente um máximo com o aumento da força da adsorção.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Velocidades de Processos nas Superfícies

- Mobilidade sobre as Superfícies e Atividade Catalítica
- É o que ocorre com os metais do bloco d , para os quais a atividade catalítica tem seu valor máximo entre os metais de transição centrais na tabela.

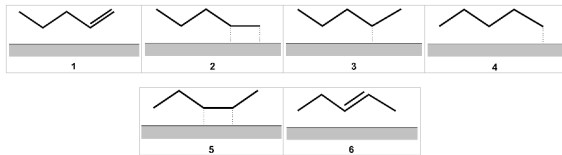


Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Hidrogenação
- A hidrogenação desperta interesse industrial devido a formação de gorduras saturadas a partir de óleos vegetais.



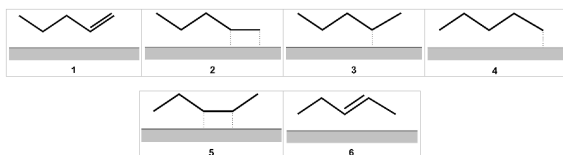
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Hidrogenação

→ O alqueno (1) é adsorvido quimicamente a partir da quebra de sua ligação dupla e formação de duas novas ligações com a superfície do catalisador (2), sobre o qual também estão presentes átomos de hidrogênio adsorvidos.



Prof. Dr. Otávio Santana

123

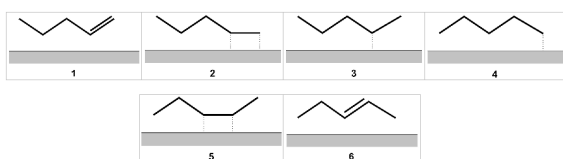
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Hidrogenação

→ Devido à mobilidade dos fragmentos, quando há um encontro uma das ligações do alqueno com o substrato é rompida (3 ou 4), formando-se uma nova ligação com o hidrogênio adsorvido.



Prof. Dr. Otávio Santana

124

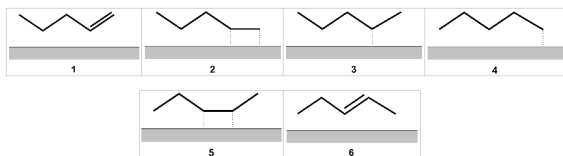
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Hidrogenação

→ Posteriormente, outra ligação com o substrato é rompida e nova ligação com o hidrogênio é formada. Como resultado, tem-se a formação de um hidrocarboneto hidrogenado, termodinamicamente mais estável.



Prof. Dr. Otávio Santana

125

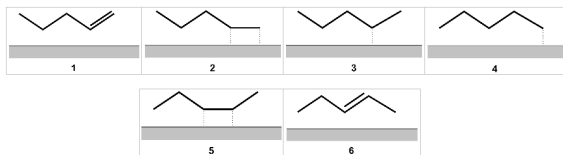
Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Hidrogenação

- Confirma-se experimentalmente que cada hidrogênio entra separadamente no mecanismo devido a formação de isômeros do alqueno na mistura, resultantes da migração da dupla (5 e 6), o que não ocorreria caso os dois hidrogênios entrassem simultaneamente.



Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Oxidação

- A oxidação catalítica também é bastante usada na indústria e no controle da poluição.
- Dependendo do interesse, pode-se promover a oxidação completa ou parcial. Exemplos:
 - Completa: preparação de ácido nítrico a partir da amônia.
 - Parcial: síntese da acroleína, ou 2-propenal, $H_2C=CHCHO$, que é o ponto de partida de processos industriais importantes.
- Algumas das reações de oxidação são catalisadas por vários tipos de óxidos, sempre envolvendo um mecanismo complexo.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Oxidação

- Um exemplo é o do mecanismo de Mars van Krevelen, envolvido na oxidação do propeno a acroleína:

1. A etapa inicial é a adsorção do propeno $CH_2=CH-CH_3$, com perda de um hidrogênio e formação do radical alila $CH_2=CH-CH_2\cdot$.
2. Um átomo de oxigênio da superfície se liga ao radical, levando à formação da acroleína e à sua desorção, com perda de outro átomo de hidrogênio.
3. Outro átomo de oxigênio da superfície se liga a hidrogênios da etapa inicial, produzindo água, que abandona a superfície.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

– Oxidação

→ Um exemplo é o do mecanismo de Mars van Krevelen, envolvido na oxidação do propeno a acroleína:

4. Devido à perda de átomos de oxigênio, a superfície fica com vacâncias e cátions metálicos, que são atacados por moléculas de oxigênio da mistura reacional, reformando o catalisador.

5. O mecanismo leva a um enfraquecimento sucessivo da superfície do catalisador, podendo levar a sua fragmentação.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

– Craqueamento

→ Em geral, os monômeros que constituem os pequenos blocos usados na preparação de polímeros e outros produtos da indústria petroquímica são obtidos de hidrocarbonetos de cadeia longa presentes no petróleo extraído de jazidas subterrâneas.

→ A fragmentação catalítica das longas cadeias hidrocarbônicas é o "craqueamento", que geralmente utiliza catalisadores de sílica-alumina.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

– Craqueamento

→ Estes catalisadores propiciam a formação de carbocátions instáveis, que se dissociam e se rearranjam formando isômeros muito ramificados.

→ Os isômeros formados são utilizados na preparação de combustíveis de alta octanagem, que queimam eficientemente nos motores de combustão interna.

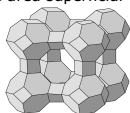
• A octanagem é o índice de resistência à detonação de combustíveis usados em motores baseados no "ciclo de Otto", tais como gasolina, álcool e gás natural. Embora não possua correspondência com a qualidade do combustível, maior octanagem é necessária quanto maior a potência do motor (potência ↔ compressão ↔ resistência à ignição espontânea).

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Zeólitas
- O conceito de superfície sólida foi ampliado em anos recentes com o advento de materiais microporosos, nos quais a superfície se estende profundamente pelo interior do sólido.
- Catalisadores sensíveis à forma, como os aluminossilicatos denominados "zeólitas", possuem microporos que podem discriminar formas e tamanhos em uma escala nanométrica, ao mesmo tempo em que possuem grande área superficial (100-500 m²/g).

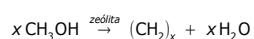


Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

• Exemplos de Reações Catalisadas

- Zeólitas
- Zeólitas são utilizadas em diversas reações de grande interesse para a indústria petroquímica, a exemplo da desidratação do metanol para a produção de gasolina e outros combustíveis:



- O estudo do mecanismo catalítico das zeólitas pode ser realizado a partir de simulação computacional, que permite estudar como as moléculas se encaixam nos microporos, migram através dos canais e reagem em sítios apropriados.

Catálise Homogênea & Heterogênea

Catálise Heterogênea

Fim da Parte 2

Cinética Química Empírica

Catálise Homogênea & Heterogênea

Exercícios Adicionais

• **Questão 1:**

- ...

Resp.: ...

Catálise Homogênea & Heterogênea

Exercícios Adicionais

Fim da Parte 3

Cinética Química Empírica

Fim do Capítulo 3

Catálise Homogênea & Heterogênea
