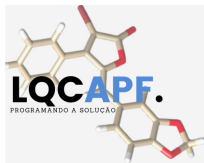


Catálise homogênea e heterogênea



15 de junho de 2022

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

- Antiguidade:

- processos fermentativos



- Idade Média:

- preparação do éter sulfúrico.



- Roebuck (Séc. XVII):

- fabricação de ácido sulfúrico em câmaras de chumbo.

- Primeira Patente (1834):

- Platina para oxidação de S a SO_2 .

- Mitscherlich (1834)

- Álcool em contato com ácido sulfúrico a 140°C se desdobra em éter e água → “decomposição e combinação por contato” → sistematização.

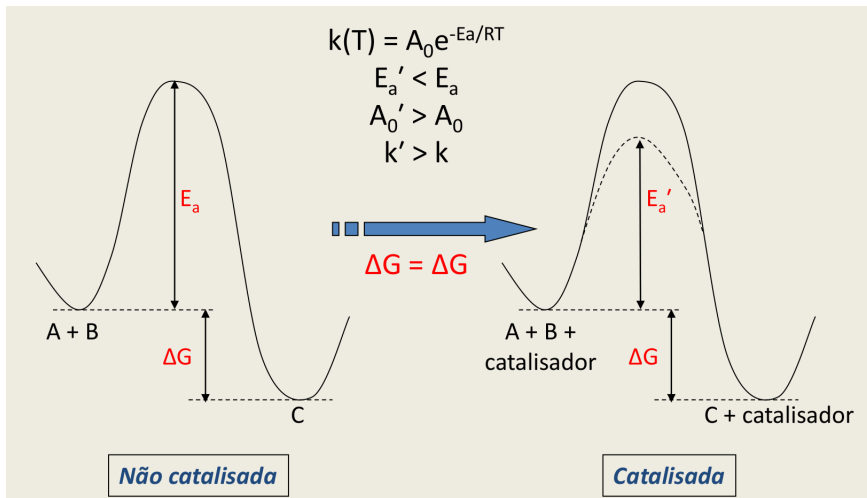
- Berzelius (1836):
 - *kata + lysis* (grego) → “movimento para baixo” + “ruptura” → dissolução, decomposição.

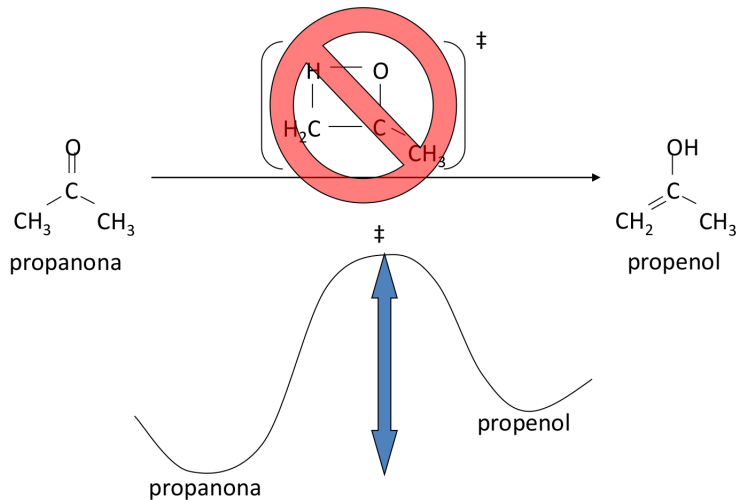
“This new force, which was unknown until now, is common to organic and inorganic nature. I do not believe that this is a force entirely independent of the electrochemical affinities of matter; I believe, on the contrary, that it is only a new manifestation, but since we cannot see their connection and mutual dependence, it will be easier to designate it by a separate name. I will call this force catalytic force. Similarly, I will call the decomposition of bodies by this force catalysis, as one designates the decomposition of bodies by chemical affinity analysis”.

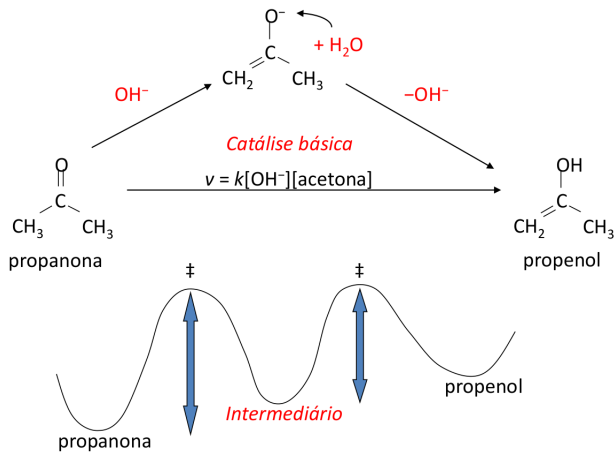
“Some Ideas on a New Force which Acts in Organic Compounds”, *Annales chimie physiques*, 1836, 61, 146. Translated in Henry M. Leicester and Herbert S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry 1400-1900*(1952), 267.

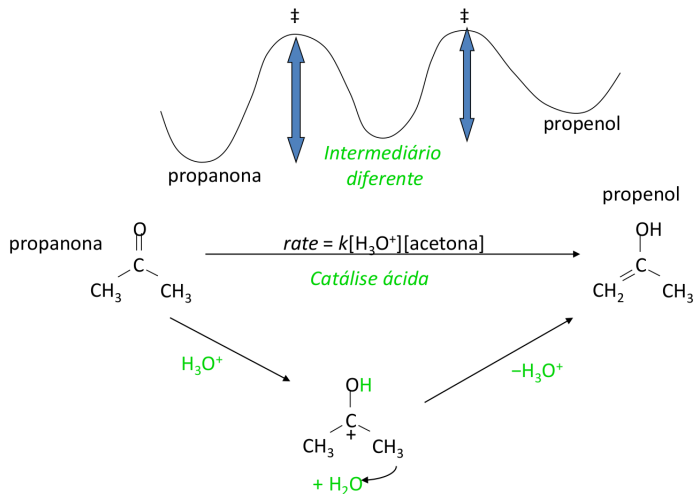
- Ostwald (1895):
 - estudo de diversos processos catalíticos.
 - “catalisador muda velocidade da reação sem mudar a composição do equilíbrio”.
- Ostwald (1901):
 - Definição de catalisador.
 - “qualquer substância que altera a velocidade de uma reação química sem aparecer como produto final” → importância industrial.
- Processos catalíticos industriais

- Definições Básicas:
 - Catalisador:
 - ◇ Substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser apreciavelmente consumida no processo.
 - ◇ Ele pode sofrer modificações extremas durante o processo.
 - ◇ Não pode mudar o equilíbrio químico determinado pela termodinâmica, mas pode acelerar a velocidade de aproximação do equilíbrio.
 - Atividade Catalítica:
 - ◇ Se refere à velocidade na qual a reação alcançará o equilíbrio.
 - ◇ **Catálise homogênea:** catalisador e os reagentes constituem um sistema monofásico
 - ◇ **Catálise heterogênea:** é uma reação cujo catalisador e os reagentes constituem um sistema polifásico









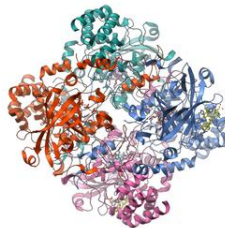
- Definição:

- Catalisadores biológicos;
- Longas cadeias de pequenas moléculas chamadas aminoácidos.

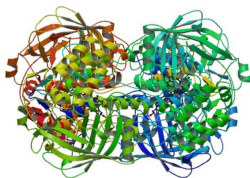


- Função:

- Viabilizar a atividade das células, quebrando moléculas ou juntando-as para formar novos compostos.
- Com exceção de um pequeno grupo de moléculas de RNA com propriedades catalíticas, chamadas de RIBOZIMAS, todas as enzimas são PROTEÍNAS.

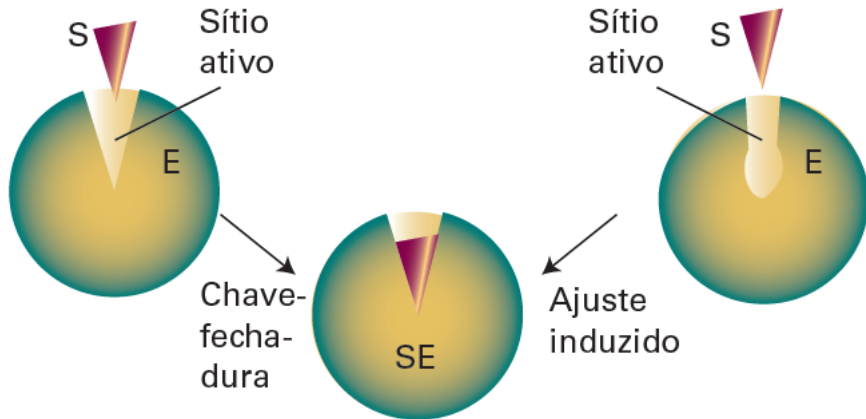


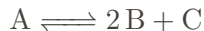
Ex: Decomposição de H_2O_2



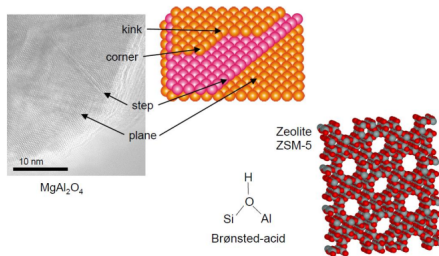
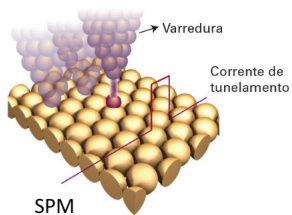
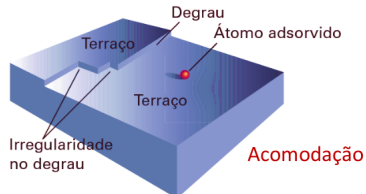
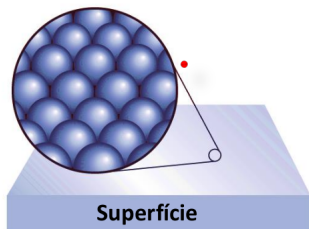
Condições da reação	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$	Velocidade relativa
Sem catalisador	75,2	1
Platina	48,9	$2,77 \times 10^4$
Enzima catalase	23,0	$6,51 \times 10^8$

Modelos substrato sítio ativo



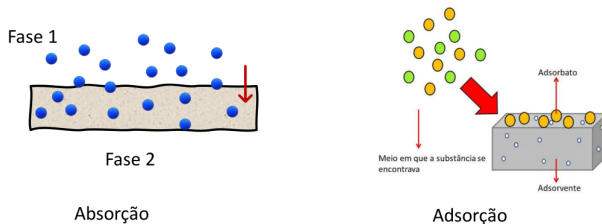


$x_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$	Conversão(x)	$x_A = \frac{2[B] + [C]}{[A] + 2[B] + [C]}$
$y_B = \frac{\frac{[B]}{2}}{[A]_0 - [A]}$	Rendimento(y)	$y_C = \frac{[C]}{[A]_0 - [A]}$
$S_B = \frac{[B]}{[B] + [C]}$	Seletividade(S)	$S_C = \frac{[C]}{[B] + [C]}$



- Definição: É um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido.
- Ocorre a partição preferencial das substâncias da fase gasosa ou da fase líquida na superfície de um substrato sólido (concentração de gases, líquidos ou substâncias dissolvidas, **adsorbato**) na superfície dos sólidos (**adsorvente**).

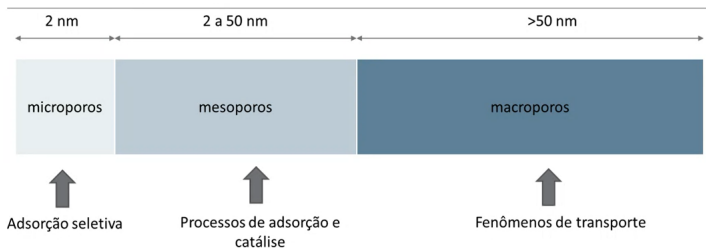
Absorção x Adsorção



Fonte: Amanda V. Santos et al., O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações, QNESc, 38(1), 2015

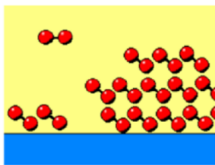
- Importância tecnológica
- Os materiais adsorventes podem ser utilizados:
 - em processos de secagem;
 - como catalisadores ou suportes de catalisadores;
 - na separação e purificação de gases e líquidos;
 - no controle de poluição em fase líquida ou em fase gasosa.
- O estudo da adsorção pode possibilitar um conhecimento de propriedades como a área superficial específica e o tipo de porosidade de materiais sólidos que apresentem tamanho e morfologia diversos.

- Cristalinos/amorfos
- Hidrofóbicos/hidrofílicos
- Área superficial específica



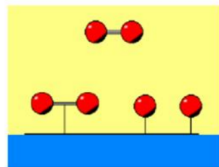
- Configuração do poro: fendas, canais, cavidades, gaiolas etc.
- A maioria das vezes modelado como cilíndricos

- Adsorção física (fisissorção)
 - Interação por forças de van der Waals entre a espécie adsorvida e a superfície.
 - Exemplo: água em peneira molecular 4A (zeólita)



fisissorção

- Adsorção química (quimissorção)
 - Formação de ligações químicas entre a espécie adsorvida e a superfície (ligações covalentes)
 - Exemplo: CO em superfície de CeO_2



quimissorção

- Adsorção Química

- A energia envolvida é comparável à que acompanha as reações químicas
- Geralmente exotérmica
- O processo nem sempre é reversível (reações na superfície, dissociação, catálise heterogênea)

- Adsorção Física

- A energia envolvida é comparável à que acompanha transformações físicas (como a condensação)
- Reversível em sólidos não porosos.

	Quimissorção	Fisissorção
Força de adsorção	Ligação química	Interação de van der Waals
Extensão de adsorção	Monocamada	Multicamada
Adsorvente	Sólido específico	Todos os sólidos
Adsorbato	Gás químico	Todos os gases abaixo da temperatura crítica
Reversibilidade	Reversível ou irreversível	Sempre reversível
Adsorção	Rápida ou lenta de acordo com a temperatura	Rápida, afetada pela velocidade de difusão
Efeito temperatura	Dependente do sistema	V_{ads} decresce com o aumento da temperatura
Calor de adsorção	-100 a -400 kJ mol ⁻¹	< -40 kJ mol ⁻¹
Tempo de retenção no sólido	10^2 segundos	10^{-12} – 10^{-10} segundos

Entalpias-padrão máximas de fisissorção, $\Delta_{ad}H^\circ / (kJ \text{ mol}^{-1})$, a 298 K

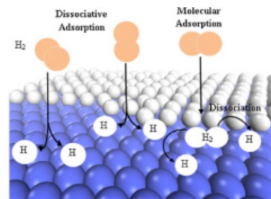
Adsorvato	$\Delta_{ad}H^\circ / (kJ \text{ mol}^{-1})$
CH ₄	-21
H ₂	-84
H ₂ O	-59
N ₂	-21

Entalpias-padrão de quimissorção, $\Delta_{ad}H^\circ / (kJ \text{ mol}^{-1})$, a 298 K

Adsorvato	Adsorvente(substrato)		
	Cr	Fe	Ni
C ₂ H ₄	-427	-285	-243
CO		-192	
H ₂	-188	-134	
NH ₃	-427	-188	-155

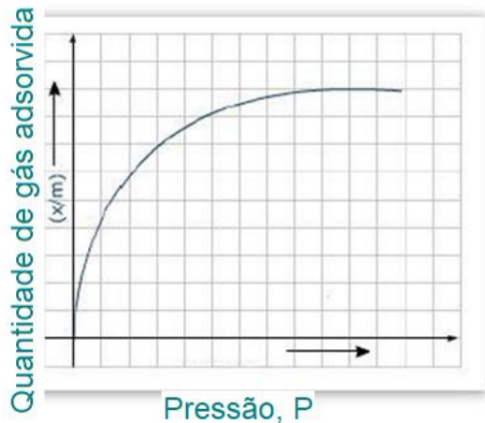
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Usualmente os graus de liberdade do adsorbato são reduzidos na adsorção $\Delta S < 0$. $\Delta H < 0$ para que o processo de adsorção seja espontâneo.
- Exceções: adsorbato se dissocia e apresenta elevada mobilidade de translação na superfície. Ex. Adsorção de hidrogênio em vidro ($\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$).
- Se as moléculas adsorvidas se repelem, a adsorção se torna menos exotérmica à medida que o recobrimento aumenta.



Mengting Yu et al., Int. J. Hydrogen Energy, 43(11), 15, 2018

- Como se traduz a relação entre a quantidade de gás adsorvido, no equilíbrio, e a pressão do gás a uma determinada temperatura?
- Isoterma: descreve a dependência entre a quantidade adsorvida expressa em:
 - volume (V),
 - concentração (C) ou
 - recobrimento (θ , número de sítios ocupados por molécula adsorvida)em relação à pressão (p), quando a temperatura é constante.



- Da temperatura;
- Da natureza da substância adsorvida (o adsorvato);
- Da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido);
- Da concentração da substância na solução ou da pressão do gás.

Fração de recobrimento (θ) = $\frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}}$

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

em que V_{∞} é o volume de uma monocamada.

- Concentração na superfície

- “Recobrimento” por unidade de área

$$\sigma_j = \frac{n_j}{S}$$

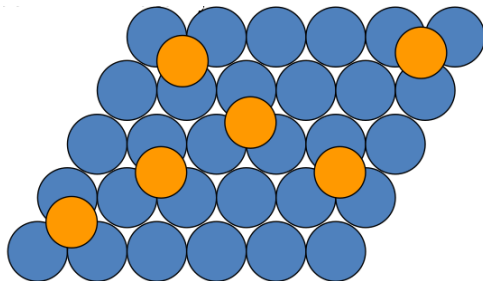
- Recobrimento máximo (monocamada)

$$\sigma_{j,max} \approx 10^{15} \text{ moléculas } cm^{-2}$$

- Fração de recobrimento:

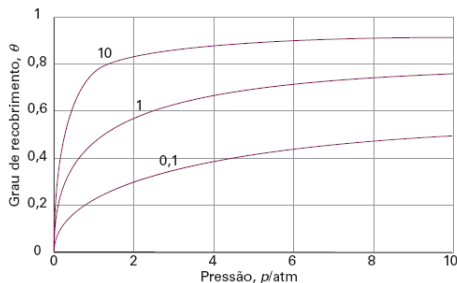
$$\theta_j = \frac{\sigma_j}{\sigma_{j,max}}$$

$$0 \leq \theta_j \leq 1$$

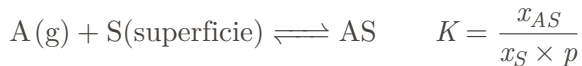


A Isoterma de Langmuir é baseada em três hipóteses:

- A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada.
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme.
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.



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



em que:

- A é o adsorvato gasoso, K a constante de equilíbrio
- S é uma porção vazia da superfície do sólido
- AS representa a molécula de A adsorvida
- x_{AS} é a fração molar de posições ocupadas na superfície (θ)
- x_S é a fração molar das posições livres
- p é a pressão do gás

- É mais comum usar θ no lugar de x_{AS} .
- Igualdade das velocidades de adsorção e dessorção:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_p$$

Os dados da tabela a seguir são os da adsorção do CO sobre carvão a 273 K. Verifique se a isoterma de Langmuir é válida e calcule a constante α (K_p) e o volume de gás correspondente ao recobrimento completo. Em cada caso, o volume V foi corrigido para a pressão de 1,00 atm (101,235 kPa).

p/kPa	13,3	26,7	40	53,3	66,7	80	93,3
V/mm ³	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

- A isoterma de Langmuir depende do valor de $K = k_a/k_d$, que depende da temperatura.
- a dependência entre K e a temperatura pode ser utilizada para se determinar a entalpia de adsorção isostérica, $\Delta_{ad}H^\circ$, que é a entalpia de adsorção padrão em um grau de recobrimento constante, pela relação

$$\left(\frac{\partial \ln K p^\circ}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\circ}{RT^2}$$

Os dados a seguir mostram as pressões de CO necessárias para que sejam adsorvidos $10,0 \text{ cm}^3$ do gás (corrigidos para 1 atm e 273 K) em carvão. Calcule a entalpia de adsorção neste recobrimento superficial.

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

$$m = kc^{1/n}$$

- m é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente
- c é a concentração do material em solução (a concentração pode ser substituída pela pressão)
- k e n são constantes relacionadas com o sistema
- Esta isoterma falha quando c (ou p) é muito alta
- $A(g) + S \rightleftharpoons AS$
- A é o adsorvato gasoso e S é uma posição vazia da superfície do sólido e AS representa a molécula adsorvida ou uma posição ocupada

- Se a camada adsorvida inicialmente puder operar como substrato para adsorção de outras camadas (por exemplo, adsorção física), é de esperar que, em lugar de a isoterma exibir saturação a uma pressão elevada, a quantidade de adsorvente aumente indefinidamente.
- A isoterma mais comumente adotada para descrever a adsorção em multicamadas foi deduzida por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, e é conhecida como a isoterma BET:

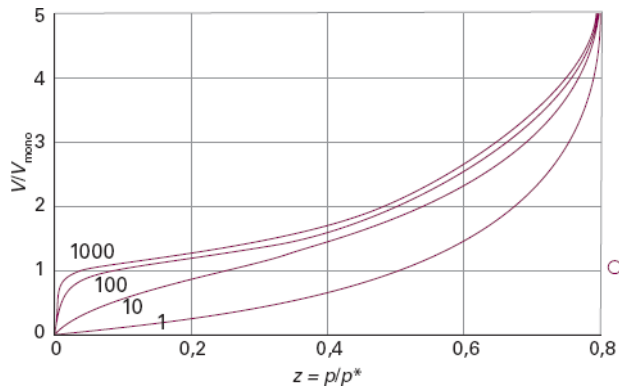
$$\frac{V}{V_{mono}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad \text{com} \quad z = \frac{p}{p^*}$$

em que

- p^* é a pressão de vapor acima da camada de adsorvato que tem espessura correspondente a uma molécula e que, na realidade, se assemelha a uma película líquida;

- V_{mono} é o volume correspondente à cobertura do adsorvente pela monocamada do adsorvato;
- e c é uma constante que é grande quando a entalpia de dessorção da monocamada é grande diante da entalpia de vaporização do adsorvato líquido:

$$c = e^{(\Delta_{des}H^\circ - \Delta_{vap}H^\circ)/RT}$$



Gráficos da isoterma BET para diferentes valores de c . O valor de V/V_{mono} aumenta indefinidamente, pois o adsorvato pode se condensar sobre a superfície completamente recoberta do adsorvente.

Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Os dados a seguir são os da adsorção do N_2 sobre o rutilo (TiO_2) a 75 K. Confirme se eles se ajustam à isoterma BET no intervalo de pressão das medidas e determine os parâmetros V_{mono} e c .

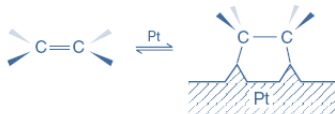
p/kPa	0,160	1,87	6,11	11,67	17,02	21,92	27,29
V/mm ³	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K, tem-se $p^* = 76,0$ kPa. Os volumes foram corrigidos para 1,00 atm e 273 K e referem-se a 1,00 g de adsorvente.

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mono}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mono}}$$

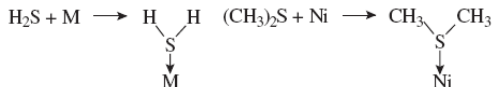
Classificação dos processos quimissortivos

- Quimissorção Associativa ou Molecular:
 - Moléculas com ligações múltiplas ou pares de elétrons livres
 - Exemplo: etileno quimissorvido sobre platina.



Industrial Catalysis. A Practical Approach. 2nd Ed. Hagen, J. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2006)

- Elétrons π do etileno formam ligações simples com átomos de Pt, através de uma hibridização sp^3 .
- Outros exemplos de quimissorção associativa:



- Quimissorção Dissociativa

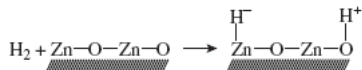
- Esquemáticamente pode-se imaginar que:



Industrial Catalysis.A Practical Approach. 2nd Ed. Hagen, J. Wiley-VCH, Weiheim, Germany, (2006)

- Outros exemplos de quimissorção dissociativa:

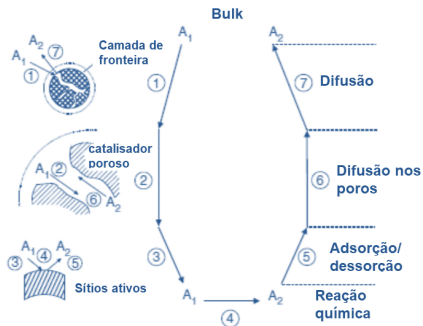
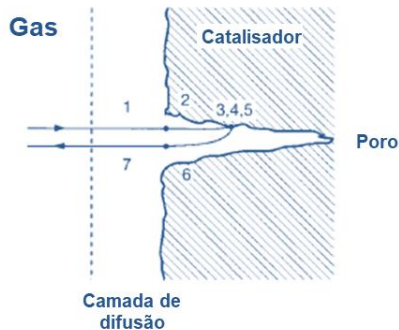
H_2 sobre óxidos metálicos



Industrial Catalysis.A Practical Approach. 2nd Ed. Hagen, J. Wiley-VCH, Weiheim, Germany, (2006)

Etapas individuais da catálise heterogênea:

- Etapas puramente físicas e etapas puramente químicas.



Industrial Catalysis. A Practical Approach. 2nd Ed.
Hagen, J. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2006)

Dittmeyer, R. & Emig, G. (2008). Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol.1, G. Ertl, H. Knözinger, F., Schüth, J. Weitkamp, (Eds.), pp. 1727-1784, WileyVCH, Weinheim

Reação Catalítica Homogênea	Reação Catalítica Heterogênea
-	Difusão dos reagentes até a superfície do catalisador
Centros insaturados coordenativamente – geração de sítios de vacância	Centros ativos na superfície do catalisador
Coordenação molecular de espécies pequenas como o H_2	Adsorção Física (Fisissorção)
Adição oxidativa com formação de ligações químicas	Adsorção Química (Quimissorção)
Reações de inserção; formação e conversão de compostos metalacíclicos; ataque nucleofílico e eletrofílico	Reações na superfície catalítica
Eliminação redutiva; β -eliminação	Dessorção dos produtos; difusão dos produtos para fora do catalisador

Adsorção na catálise heterogênea:

- A superfície desempenha um papel fundamental na catálise heterogênea, seja pelo tipo de adsorção que pode variar de superfície para superfície, como em função de irregularidades encontradas, como cantos, extremidades e fendas ou mesmo de valências livres em átomos (sítios ativos).
- Conclusões importantes:
 - Adsorção é uma etapa necessária, precedendo a reação química, na superfície do catalisador sólido.
 - Catálise heterogênea envolve quimissorção, que tem características de uma reação química, na qual as moléculas dos reagentes reagem com os átomos do catalisador.
 - A superfície do catalisador tem estruturas heterogêneas e a quimissorção ocorre preferencialmente nos sítios ativos da superfície.

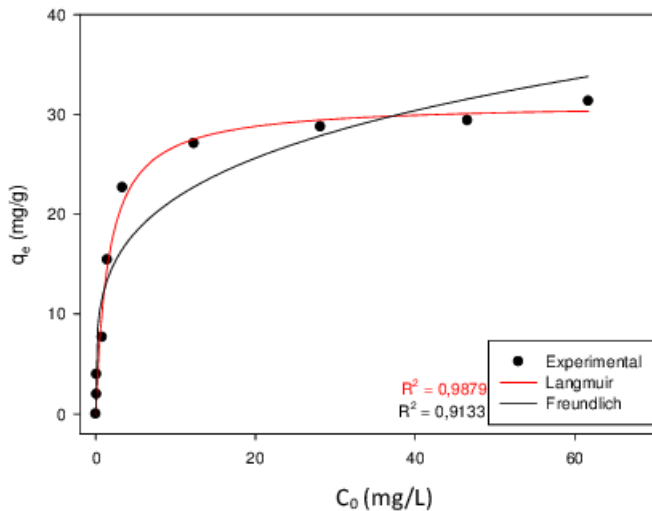
Avaliação Matemática da Adsorção:

- A Equação de Freundlich descreve casos gerais de adsorção:

$$c_A = a \times p_A^n$$

em que

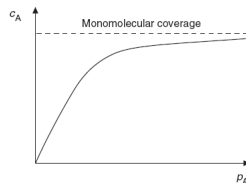
- c_A é a concentração do reagente A.
 - a é uma constante empírica.
 - p_A é a pressão parcial do gás adsorvido no equilíbrio
 - n é um valor fracionário entre 0 e 1.
- Observa-se uma forte dependência da concentração do gás adsorvido com a pressão total do sistema.



Avaliação Matemática da Adsorção:

- A Equação de Langmuir expressa c_A como função da pressão e duas constantes

$$c_A = \frac{a \times b \times p_A}{1 + b \times p_A}$$



em que

- a e b são constantes empíricas.
- Se b ou p_A são elevados: $c_A = a$ (Equivalente à Freundlich com $n=0$)
- Se b ou p_A são pequenos: $c_A = a \times b \times p_A$ (Equivalente à Freundlich com $n=1$)

Avaliação Matemática da Adsorção:

- Assumindo a equação de Langmuir para a quimissorção em centros ativos e uma superfície catalítica energeticamente homogênea, pode-se admitir que a entalpia de adsorção seja independente do grau de cobertura da superfície θ_A .
- Para a reação de uma molécula gasosa A com o sítio ativo livre da superfície do catalisador F.



- Pela Lei de Ação das Massas:

$$K_A = \frac{C_{AF}}{C_F \times p_A}$$

- c_{AF} é a concentração efetiva de A quimissorvido por unidade de massa

do catalisador.

- c_F é a concentração efetiva de centros ativos na superfície do catalisador por unidade de massa do adsorvente

Avaliação Matemática da Adsorção:

- Introduzindo o grau de cobertura da superfície pelo reagente A (θ_A):

$$c_{AF} = \theta_A$$

$$c_F = (1 - \theta_A)$$

- Assim, a equação anterior passa a:

$$K_A = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A) \times p_A}$$

- Ou rearranjando:

$$\theta_A = \frac{K_A \times p_A}{1 + K_A \times p_A}$$

- A eq. de Langmuir expressa desta forma é a base para a formulação das equações de velocidade.

Avaliação Matemática da Adsorção:

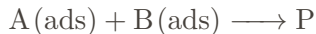
- Considere uma reação ($A \longrightarrow C$) em fase gasosa na qual A está adsorvido sem dissociação e C não está adsorvido.
 - A velocidade da reação em relação a A depende exclusivamente da concentração de A adsorvido, ou seja de seu grau de cobertura θ_A .

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A = \frac{k \times K_A \times p_A}{1 + K_A \times p_A}$$

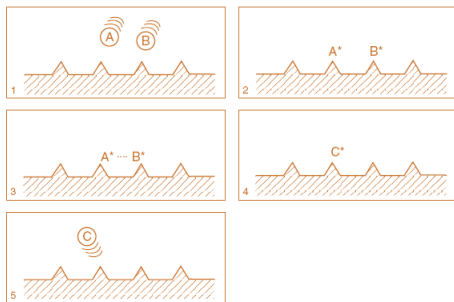
- Se K_A ou p_A ($\downarrow$) $\rightarrow K_A \times p_A \ll 1$, então $\theta_A \approx K_A \times p_A$ (1ª ordem em A).
 - $\rightarrow$ o grau de cobertura é baixo
- Se K_A ou p_A ($\uparrow$) $\rightarrow K_A \times p_A \gg 1$, então θ_A independe de p_A (ordem zero em A).
 - $\rightarrow$ o grau de cobertura é próximo da unidade
- Para situações intermediárias ordem de reação entre 0 e 1.

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood

- Neste mecanismo os reagentes são inicialmente adsorvidos na superfície do catalisador e a reação ocorre por meio dos choques entre as espécies adsorvidas na superfície.
- Sejam $A(\text{ads})$ e $B(\text{ads})$ os reagentes adsorvidos na superfície do catalisador. Podemos definir a taxa de recobrimento da superfície em relação a cada um destes reagentes.



- Mecanismos de Catálise Heterogênea para Reações em Fase Gasosa ($A(g) + B(g) \longrightarrow C(g)$)
- Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (1921)



Mecanismo Esquemático de Langmuir-Hinshelwood

Industrial Catalysis. A Practical Approach. 2nd Ed. Hagen, J. Wiley-VCH, Weiheim, Germany, (2006)

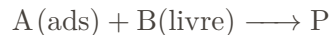
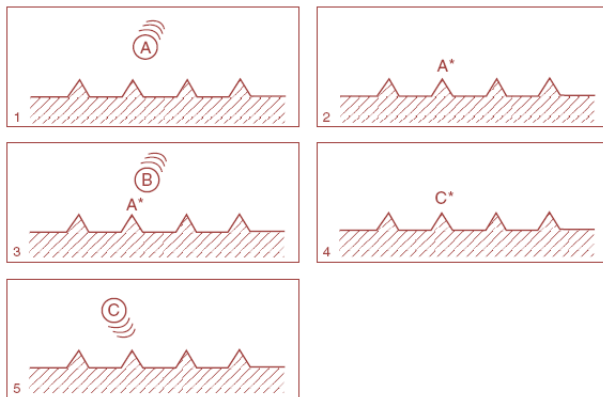
$$\nu = k\theta_A\theta_B$$

- Reação de 2ª ordem
- Há competição entre A e B pelos sítios na superfície!
- Igualando velocidades de adsorção e dessorção:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$
$$\nu = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

Ex. Oxidação catalítica de CO a CO₂

Uma molécula da fase gasosa colide com outra molécula já adsorvida na superfície.



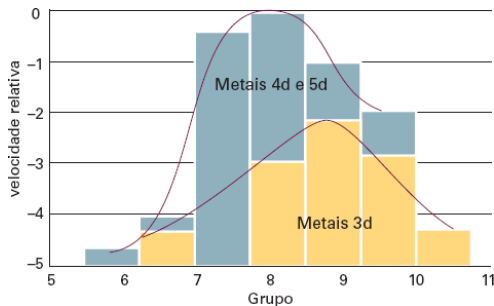
$$\nu = k p_B \theta_A$$

Se a adsorção de A é do tipo Langmuir:

$$\nu = \frac{k K p_A p_B}{1 + K p_A}$$

Mecanismo Esquemático de Eley-Rideal

Industrial Catalysis. A Practical Approach. 2nd Ed. Hagen, J.
Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2006)



A curva vulcão de atividade catalítica é fruto de os reagentes serem adsorvidos fortemente pelo metal, mas não tão fortemente que fiquem imobilizados. A curva de baixo é a da primeira série de metais do bloco d, e a curva de cima refere-se à segunda e à terceira séries desses metais. O

número dos grupos é o da tabela periódica.

Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	–
Pd, Pt	+	+	+	+	+	–	–
Mn, Cu	+	+	+	+	±	–	–
Al, Au	+	+	+	–	–	–	–
Li, Na, K	+	+	–	–	–	–	–
Mg, Ag, Zn, Pb	+	–	–	–	–	–	–

* +, Quimissorção forte; ±, quimissorção; –, não há quimissorção.

Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

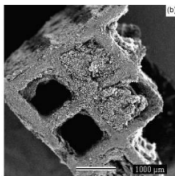
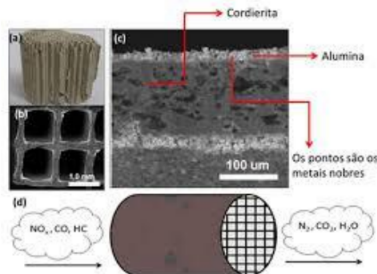
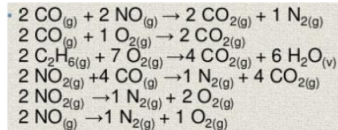


Figura 9: Catalisador usado totalmente contaminado com fuligem.
[Figure 9: Used catalyst contaminated by soot.]



Amanda V. Santos et al., O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações, QNESc, 38(1), 2015 R. A. Silva, Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados, Cerâmica, 55(334), 2009