

CATÁLISE

Camilo Andrea Angelucci

META

Apresentar os conceitos de catálise

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

aprender os conceitos de catálise geral;

compreender Catálise homogênea e suas peculiaridades;

compreender catálise Heterogênea e suas peculiaridades.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender a relação entre temperatura e a constante de velocidade de reação (Aula 5)

INTRODUÇÃO

A adição de um catalisador a uma reação química faz aumentar a velocidade da reação. Os catalisadores são extremamente importantes para a indústria química, onde seu uso pode aumentar a eficiência de um processo químico ou fazer diminuir o custo total do fabricante. Por isso, esse ramo da cinética química que mais recebem atenção de pesquisadores e cientistas afim de se descobrir novos e melhores catalisadores. Apesar disso, a maneira de como os mecanismos de reações catalisadas ocorrem ainda é objeto de estudo, o que levou, e ainda leva, a indústria química utilizarem catalisadores provenientes de estudos sistematizados na catálise química, muito mais que por tentativa e erro.

Acredita-se que os catalisadores contribuam com aproximadamente 1/6 do valor de todos os bens manufaturados nos países industrializados. Para se ter uma ideia, 13 das 20 substâncias químicas mais sintetizadas são produzidas diretamente ou indiretamente por catálise.

Alem da sua importância econômica e de sua contribuição para a qualidade de vida, os catalisadores são interessantes pela sutíliza com a qual realizam suas tarefas.

ENERGÉTICA

Caro Aluno, é importante insistir que a adição de um catalisador não altera diretamente a termodinâmica da reação. O papel do catalisador é acelerar as reações direta e inversa na mesma proporção e como consequência reduzir o tempo que se tarda em alcançar o equilíbrio. Assim, em presença de um catalisador, é possível utilizar frequentemente condições experimentais diferentes de modo que a reação transcorra mais rapidamente mesmo se as condições termodinâmicas sejam “piores”. Considere o processo Harber:



A presença do catalisador não altera o equilíbrio da reação, no entanto, faz com que a velocidade aumente. A formação de amônia é um processo exotérmico e portanto, é favorecido para baixas temperaturas. Na presença de um catalisador pode-se utilizar temperaturas mais altas e que em 450 °C a produção de amônia é economicamente rentável.

Ao analisarmos a variação de energia do processo num diagrama Energia vs. Coordenada de reação, as energias de ativação associadas ao processo direto e inverso: E_1^\ddagger e E_{-1}^\ddagger respectivamente são modificadas na presença do catalisador. (veja Figura 1).

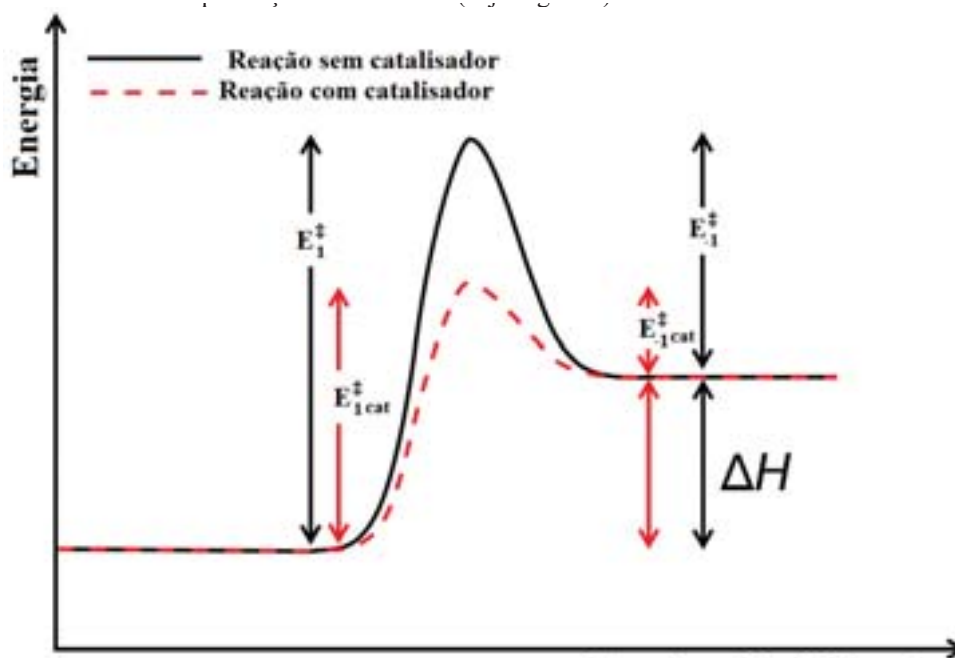


Figura1: Diagrama de energia potencial mostrando a diminuição da barreira de ativação para uma reação catalisada.

O catalisador reduz a altura da barreira de energia de ativação a um valor E . As energias para as reações catalisadas são $E_{1(cat)}^\ddagger$ e $E_{-1(cat)}^\ddagger$ de modo que:

$$E_{1(cat)}^\ddagger = E_1^\ddagger - E \quad (2)$$

$$E_{-1(cat)}^\ddagger = E_{-1}^\ddagger - E \quad (3)$$

Ou seja, as energias de ativação para reações direta e inversa se reduziram na mesma quantidade (E).

O catalisador não afeta a variação de energia total da reação, uma vez que ΔE é função de estado. A Figura 2 mostra o diagrama de energia frente a coordenada de reação para um processo catalisado. Vemos que o perfil de energia de um processo catalisado não possui picos nem vales profundos. O novo caminho introduzido pelo catalisador muda o mecanismo da reação para um com forma muito diferente e com um máximo menor.

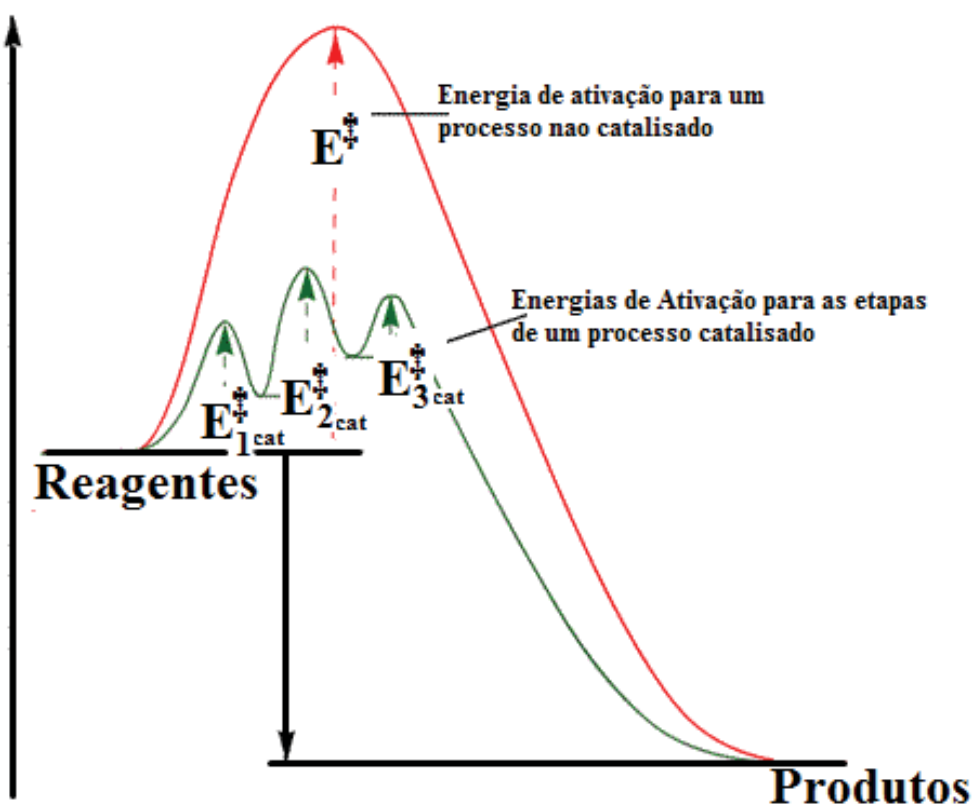


Figura 2: Representação esquemática das energias de um processo catalisado.

PRINCÍPIOS GERAIS

Os catalisadores são classificados como homogêneo se estiverem presentes na mesma fase que os reagentes; normalmente isso significa que eles estão presentes como solutos em uma mistura de reação líquida. Os catalisadores heterogêneos se estiverem presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes. Iremos abordar ambos os tipos de catalisadores, veremos que são fundamentalmente similares.

Reações catalisadas ocorrem em uma grande variedade de mecanismos. Há, no entanto, um padrão que se aplica a um número de reações catalisadas por enzimas, superfícies, ácidos e bases. É útil considerar esse padrão antes de abordar os diferentes tipos de catalisadores.

O esquema de reação é:



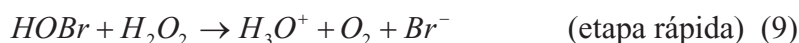
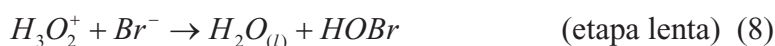
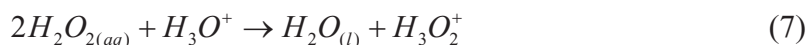
Aqui C representa o catalisador e S o substrato (reagentes); X e Y representam os intermediários, onde X pode reagir com uma segunda espécie no meio reacional (W) para produzir o produto final P junto com alguma substância adicional Z. Resumindo, o catalisador se consome para formar um intermediário que por sua vez reage para se regenerar e formar os produtos.

CATÁLISE HOMOGÊNEA

Para se ter uma ideia geral de catálise heterogênea vamos utilizar do exemplo da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisado pelo íon brometo.



Conclusões obtidas a partir do estudo experimental dessa reação levaram-se ao seguinte mecanismo reacional:



Já que a reação (9) é a etapa determinante da reação a equação de velocidade da reação pode ser escrita:

$$v = k[H_2O_2][Br^-][H_3O^+] \quad (10)$$

Que devido ao termo $[H_3O^+]$ na equação indica que a velocidade é dependente do pH da solução. Preste atenção que ao final tanto quanto são recuperados no fim da reação.

CATÁLISE ÁCIDO-BASE

A catálise homogênea em fase líquida mais importante é a catálise ácido-base. Um número considerável de reações químicas são catalisadas por ácidos e bases. Quando ocorre a catálise em solução aquosa, os efeitos mais importantes que temos que ter em mente são os provocados pelos íons (hidrônio) e pelo (hidroxila), que estão presente na solução. Se estas reações ocorrem em meio ácido, a concentração de íons hidroxila está em tão baixas concentrações que podemos considerá-la desprezível, e assim deixam de exercer uma ação catalítica, e o único catalisador efetivo é o íon hidrônio.

Para compreendermos melhor o que vimos no parágrafo anterior, vamos considerar um substrato (S), que experimenta uma reação elementar com um ácido, uma base ou com ambos. Pela definição de Bronsted-Lowry de ácidos e bases estabelece que um ácido é aquela substância que cede um próton:



E uma base aquela substância que aceita um próton:



velocidade de uma reação catalisada é dada por:

$$v = k_{cat}[S] \quad (13)$$

Onde k_{cat} é um coeficiente catalítico de velocidade definido por:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \quad (14)$$

Onde k_0 é o coeficiente de velocidade para a reação não catalisada e k_{H^+} , k_{OH^-} , k_{HA} e k_{A^-} , , e são constantes catalíticas de velocidade para as espécies indicadas no sub-índice. Por mais que a equação (14) possa assustar, vamos analisá-la e verá que é bastante simples e antes de tudo lógica.

CATÁLISE ÁCIDO-BASE ESPECÍFICA

Existem algumas reações em que a velocidade é proporcional apenas a concentração de íons hidrônio e hidroxila presentes no meio reacional. Tais reações são exemplos de catálise específica ácido-base. Neste caso uma ou mesmo ambas as constantes, k_{H^+} e k_{OH^-} são muito maiores se comparadas as constantes k_{HA} e k_{A^-} e assim a equação (14) pode ser simplificada para:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad (15)$$

Agora podemos fazer dois tipos de considerações. A primeira é que a reação é catalisada apenas por ácidos, como no caso da inversão do açúcar; nesse caso a equação (15) se torna:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] \quad (16)$$

De modo similar, se a reação for catalisada apenas por bases:

$$k_{cat} = k_0 + k_{OH^-}[OH^-] \quad (17)$$

O coeficiente catalítico de velocidade se determina medindo a velocidade de uma solução de força iônica constante em um amplo intervalo de pH.

Considere uma reação com concentração elevada de ácido de modo que a equação (16) se converta em:

$$k_{cat} = k_{H^+}[H_3O^+] \quad (18)$$

Se aplicarmos logaritmo aos dois lados da equação :

$$\log k_{cat} = \log k_{H^+} + \log[H_3O^+] \quad (19)$$

Mais uma vez resalto aqui a importância de ferramentas matemáticas na compreensão da Química de um modo geral.

Sabemos que $pH = -\log[H_3O^+]$, e que introduzindo em (19) se torna:

$$\log k_{cat} = \log k_{H^+} - pH \quad (20)$$

Ao analisarmos a equação (20) podemos notar que no intervalo de pH ácido, a representação de $\log k_{cat}$ frente a pH deve ser uma reta com inclinação igual a -1.

Se fizermos a mesma análise mas para uma solução fortemente básica:

$$k_{cat} = k_{OH^-}[OH^-] \quad (21)$$

E sabendo que para um sistema aquoso as concentrações de íons hidrônio e hidroxila estão relacionados pela constante de equilíbrio da água dado por:

$$k_{cat} = k_{OH^-} [OH^-] \quad (21)$$

Que pode ser inserido na equação (21) se tornando:

$$k_{cat} = k_{OH^-} \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad (23)$$

Aplicando logaritmo em ambos os lado da equação :

$$\log k_{cat} = \log k_{OH^-} K_w + pH \quad (24)$$

Uma representação de $\log k_{cat}$ frente a pH deve ser uma reta com inclinação igual a 1. Numa região intermediária de pH, $\log k_{cat}$ se torna independente da concentração de íons hidrônio e hidroxila. Nestes casos $\log k_{cat}$ depende apenas de k^0 e é independente do pH. O efeito do pH em $\log k_{cat}$ para alguns tipos de reações sujeitas a catálise específica ácido base é mostrada na Figura 3.

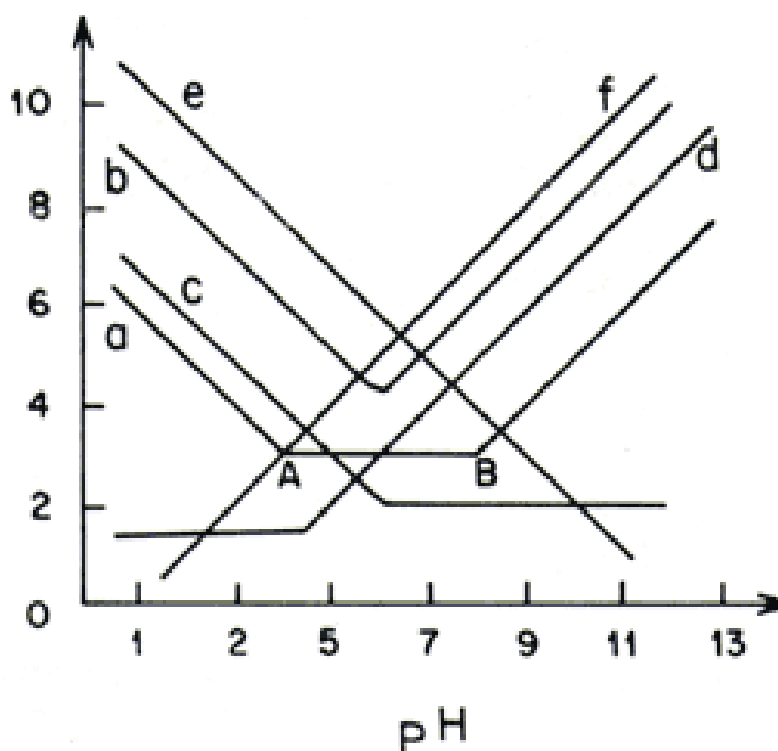


Figura 3: Efeito do pH na velocidade de algumas reações catalisadas frente a ácidos e bases.

O tipo mais geral do comportamento de ácidos e bases em função do pH é mostrado na curva I, o qual mostra uma região de catálise por íon hidrônio, uma por íons hidroxila, e uma intermediária onde o catalisador não se mostra importante. Quando a catálise é altamente influenciada pelos íons hidrônio (região de baixo pH), a constante de velocidade $\log k_{cat}$ é igual $k_{H^+}[H_3O^+]$ e como dissemos a inclinação é -1. A inclinação do lado direito é +1 (confira equação (24)).

CATÁLISE HETEROGÊNEA

Já dissemos anteriormente que a maioria das reações químicas industriais ocorrem na presença de catalisadores sólidos. Alguns exemplos é a síntese de amônia a partir de N₂ e H₂ catalisada por ferro. A quebra de hidrocarbonetos de alto peso molecular para produzir gasolina é catalisada por SiO₂/AlO₃.

A catálise de estado sólido pode baixar as energias de ativação de maneira significativos. Para a reação de $2HI \rightarrow H_2 + I_2$, a energia de ativação é 44 kcal/mol para a reação homogênea não catalisada e de 25 kcal/mol quando por ouro e 14 kcal/mol quando platina catalisa a reação. O fator pré-exponencial também varia.

Para que um catalisador seja efetivo, um ou mais dos reagentes devem se adsorver na superfície do sólido (catalisador). Todos os sólidos tem a propriedade de “fixar” ou adsorver na sua superfície átomos, moléculas ou íons que se encontra ao seu redor. Para melhor compreender, vamos imaginar uma superfície que foi formada pela quebra de um cristal. Algumas ligações covalentes entre os átomos se rompem, o que origina que cada átomo na superfície possui um ou mais valências livres. O número e tipo de valências dependem da estrutura do sólido, chamamos isso de sítios ativos. Se acaso uma molécula com afinidade a esses sítios ativos se aproxima o suficiente se produzira um rearranjo eletrônico com o sistema de maneira que se observa uma reação química. O resultado é a “fixação” da molécula na superfície através de uma ligação química que chamamos de adsorção.

A Figura 4 mostra o mecanismo da reação de hidrogenação da ligação dupla presente na molécula de etileno.

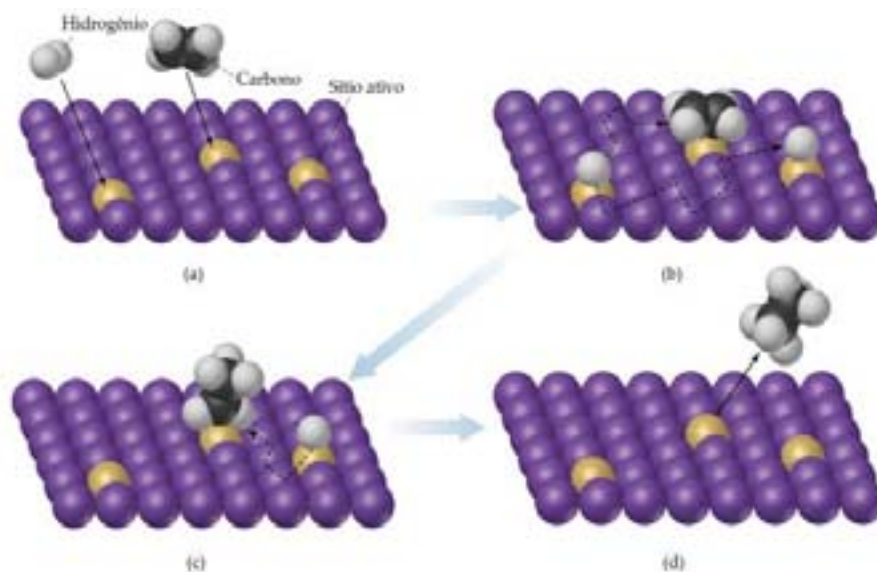


Figura 4: Mecanismo de reação para a hidrogenação de etileno.

Não entraremos em considerações mais avançadas quanto a catálise heterogênea devida à imensa amplitude de sua atuação. Mas abordaremos o caso mais simples para derivarmos uma equação analítica de um processo de catálise heterogênea.

A ISOTERMA DE LANGMUIR

A situação mais simples é quando átomos de um gás ou moléculas ocupam sítios ativos na superfície de um catalisador sem sofrer dissociação; esse processo pode ser representado como:



Considere θ como a fração da superfície que é coberta por A; então $1-\theta$ é a fração da superfície que está livre. A velocidade de adsorção é :

$$v = k_a[A](1-\theta) \quad (26)$$

Onde k_a é a constante da reação de adsorção e $[A]$ a concentração do reagente. A velocidade de dessorção é

$$v = k_{-a}\theta \quad (27)$$

No equilíbrio as velocidades são iguais:

$$k_{-a}\theta = k_a[A](1-\theta) \quad (28)$$

Ou

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_a}{k_{-a}}[A] = K[A] \quad \text{onde } \frac{k_a}{k_{-a}} \equiv K \quad (29)$$

é a constante de equilíbrio do processo de adsorção. Esta equação pode ser escrita na forma:

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (30)$$

A variação de θ com $[A]$ é mostrado na Figura 5. Em concentrações extremamente pequenas $K[A]$ é tão pequeno quando comparado a unidade, que θ é proporcional a $[A]$:

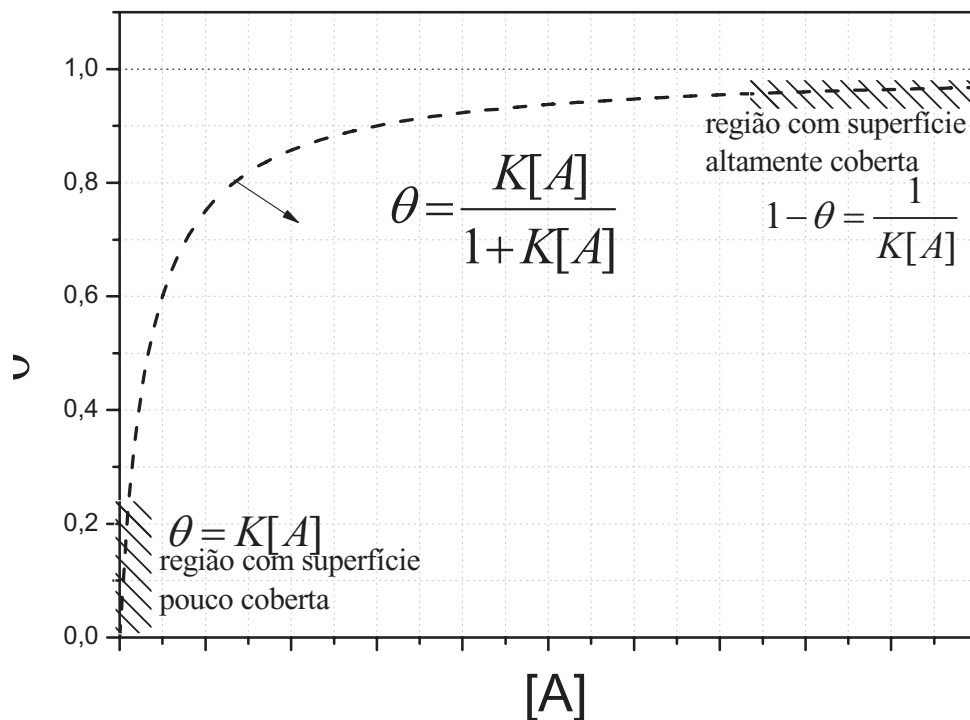


Figura 4: gráfico de θ (fração de superfície coberta) frente a concentração de A para um sistema que obedece a Equação de Langmuir.

CATÁLISE ENZIMÁTICA

As enzimas são catalisadores biológicos que apresentam atividade em sistemas vivos. Uma vez que são proteínas com dimensões da ordem de partículas coloidais e seu comportamento cinético é similar a que é visto aos catalisadores heterogêneos, muitas vezes é considerado como catalisadores microheterogêneos.

As enzimas possuem um sítio ativo responsável pela ligação do substrato (reagente), e pela transformação deste em produto. Como é verdade para qualquer catalisador, o sítio ativo retorna ao seu estado original depois do desprendimento dos produtos.

O mecanismo geral das reações enzimáticas ocorre da seguinte maneira. Primeiro, um substrato (S) catalisado por uma enzima (E) se une com a enzima para formar um complexo substrato-enzima (ES), que podem não reagir e voltar a E e S ou produzir os produtos e ao fim regenerar E. Este mecanismo é representado por:



Onde k_1 é a constante de velocidade para a formação do complexo, k_{-1} é a constante de velocidade para a reação inversa e k_2 é a constante de velocidade para a formação dos Produtos. Esse mecanismo é conhecido por Mecanismo Michaelis-Menten em homenagem aos descobridores do mecanismo.

Considere o equilíbrio entre substrato, enzima e complexo. Seja $[E]$ e $[S]$ as concentrações iniciais da enzima e substrato, e $[ES]$ a concentração em equilíbrio do complexo enzima-substrato. A concentração da enzima no sistema em equilíbrio será toda a da enzima original que se complexou, ou seja $[E] - [ES]$. A concentração do substrato $[S]$ está normalmente em excesso frente a $[E]$, de modo que sua concentração no equilíbrio é praticamente igual a sua concentração inicial $[S]$. A constante de equilíbrio K é dada então por:

$$K = \frac{([E] - [ES])[S]}{[ES]} \quad (33)$$

Que reordenando:

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K + [S]} \quad (34)$$

Se supormos que a reação (32) é suficientemente lenta para não alterar o equilíbrio, a velocidade da reação é dada então pela velocidade da reação (32):

$$v = k_2[ES] \quad (35)$$

Utilizando (34) em (35)

$$v = \frac{k_2[E][S]}{K + [S]} \quad (36)$$

A velocidade máxima da reação v_{\max} ou velocidade limite se alcança quando toda a enzima se complexa na forma ES, quando a concentração de ES é igual a concentração inicial da enzima [E]. Sobre essas condições a velocidade de reação é:

$$v_{\max} = k_2[E] \quad (37)$$

Substituindo (37) em (36) temos:

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K + [S]} \quad (38)$$

E é conhecida como a Equação de Michaelis e a constante de equilíbrio K se denomina Constante de Michaelis.

A Equação de Michaelis pode ser expressa em uma forma linear a partir do qual se pode determinar v_{\max} e K. Invertendo a equação (38) se chega a:

$$\frac{1}{v} = \frac{K + [S]}{v_{\max}[S]} \quad (39)$$

Ou seja:

$$\frac{1}{v} = \frac{K + [S]}{v_{\max}[S]} \quad (39)$$

A representação de $1/v$ frente a $1/[S]$ será linear com coeficiente angular igual a K/v_{\max} e coeficiente linear $1/v_{\max}$.

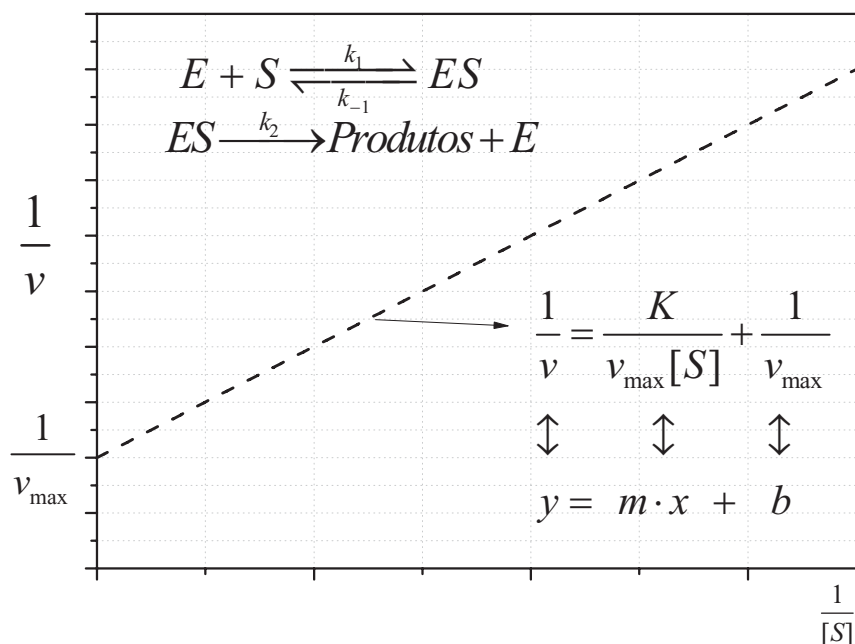


Figura 5: Representação de $1/v$ em função de $1/[S]$ para o mecanismo de Michaelis-Menten.

CONCLUSÃO

Neste capítulo vimos a imensa importância que a catálise tem para vida moderna. Vimos como um catalisador atua numa reação química, diminuindo sua energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação. Estudamos que a catálise pode ser homogênea ou heterogênea dependendo se o catalisador está ou não na mesma fase dos reagentes, respectivamente.



RESUMO

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ele próprio sofrer uma reação química. Ele fornece assim um mecanismo diferente de reação que tem uma energia de ativação mais baixa. Vimos que um catalisador homogêneo é aquele que está na mesma fase que os dos reagentes e o heterogêneo tem fase diferente da dos reagentes. As moléculas que reagem podem se ligar ou sofrem adsorção a superfície do catalisador. A adsorção de um reagente em um sitio ativo faz com que as ligações se quebrem mais facilmente, diminuindo a energia de ativação. A catálise em organismos vivos é realizada por enzimas que seguem o mecanismo de Michaelis-Menten.

PRÓXIMA AULA

Atividades sobre as aulas 01 , 02 e 03.

REFERÊNCIAS

PILLA, L. Físico-Química I, 1 ed. ,Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.

BALL, D.W., Físico Química, Vol 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.

ATKINS, P.W., Físico-Química e Fundamentos, 3 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

