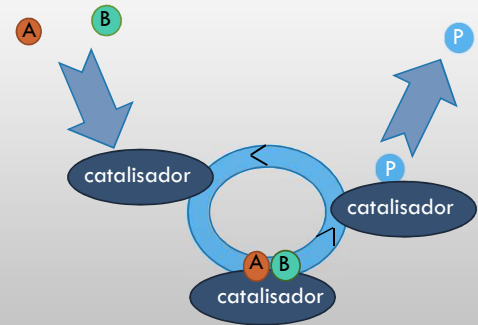
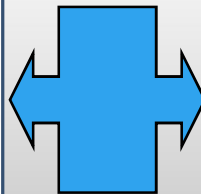
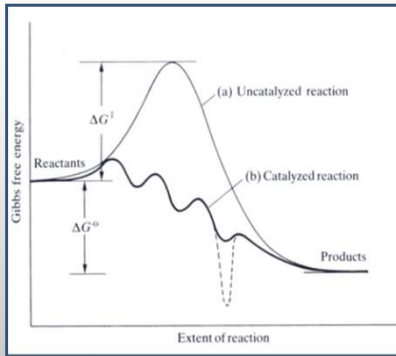
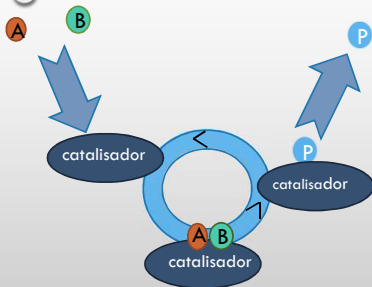


## A REAÇÃO CATALISADA ?

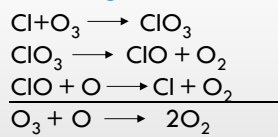


- ❑ Processo cíclico.
- ❑  $E_{\text{act}}(\text{cat}) \ll E_{\text{act}}$
- ❑  $\Delta H_{\text{reac}}(\text{cat}) = \Delta H_{\text{reac}}$ ;  $\Delta G_{\text{reac}}(\text{cat}) = \Delta G_{\text{reac}}$
- ❑ Efeito cinético.

## A REAÇÃO CATALISADA ?



- **Homogénea** (reagentes e catalisador na mesma fase: V; L)

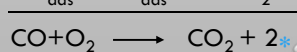


Cl

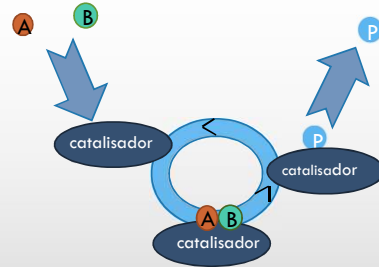
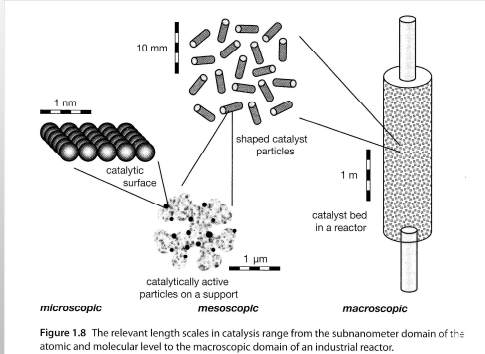
- **Biocatálise** (O catalisador é um enzima, os reagentes são designados substratos)



- **Heterogénea** (reagentes e catalisador em diferentes fases: habitualmente catalisador S e reagentes: V; L)



## As escalas de tempo ?



### REACÇÃO

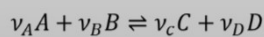
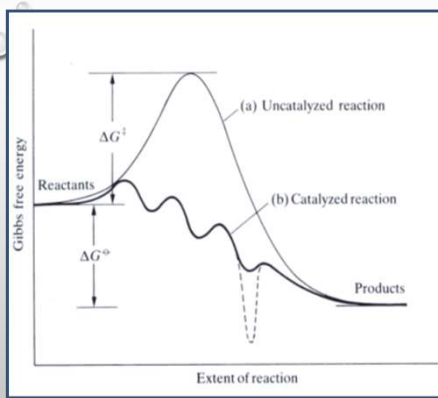
- Activação/quebra ligação química ( $10^{-12}$ s)
- Ciclo catalítico : ligação do/s reagente/s ao catalisador, reacção, separação do/s produto/s ( $10^{-6}$ s a minutos)

### DIFUSÃO

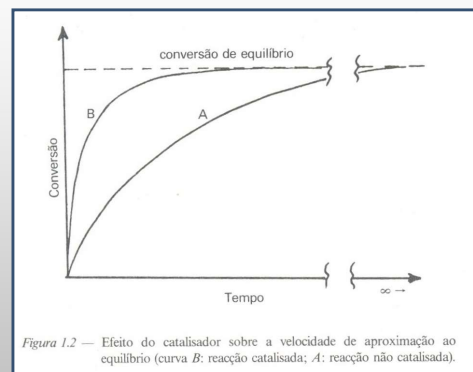
- Transporte no meio reaccional (segundos-minutos)
- Dimensão/forma dos poros (segundos-minutos)

### Envenenamento do catalisador

## Como se atinge o Equilíbrio ?



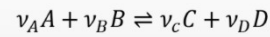
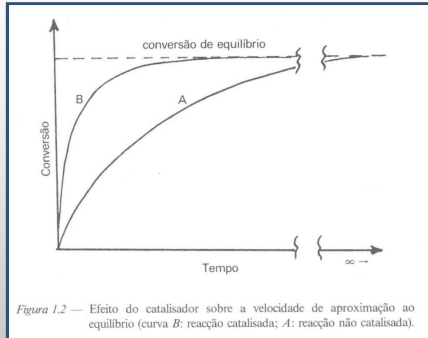
$$r = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt}$$



$$\text{Fase gasosa } [X] \propto \frac{p_X}{p^0}$$

$$r \propto -\frac{1}{p^0 v_A} \frac{dp_A}{dt} = -\frac{1}{p^0 v_B} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{p^0 v_C} \frac{dp_C}{dt} = \frac{1}{p^0 v_D} \frac{dp_D}{dt}$$

## Como se atinge o Equilíbrio ?



Se um passo elementar

$$r = k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - k^- [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} = r^+ - r^-$$

No Equilíbrio  $r^+ = r^-$

$$k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} = k^- [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}$$

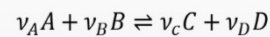
$$K = \frac{k^+}{k^-} = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}$$

$$r = \underbrace{k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}_{\text{Fase inicial } t \cong 0} \left( 1 - \frac{1}{K} \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \right) = r^+ - r^-$$

Fase final  $t \cong \infty$

## Como se atinge o Equilíbrio ?

Apoio da Dedução



$$r = k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - k^- [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} =$$

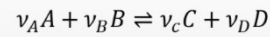
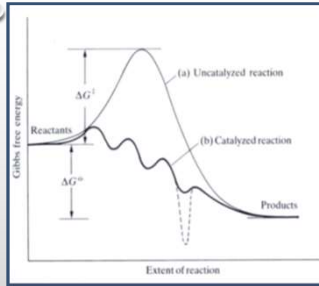
$$= k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - \frac{k^-}{K} [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} = k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - \frac{k^-}{K} [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} K$$

$$= k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - \frac{k^-}{K} \cancel{[A]^{\nu_A}} \cancel{[B]^{\nu_B}} \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{\cancel{[A]^{\nu_A}} \cancel{[B]^{\nu_B}}}$$

$$r = \underbrace{k^+ [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}_{\text{Fase inicial } t \cong 0} \left( 1 - \frac{1}{K} \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \right) = r^+ - r^-$$

Fase final  $t \cong \infty$

## Cinética de reações catalisadas



$$r = k [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}$$

$$n_X = \frac{\partial \ln r}{\partial \ln [X]} = [X] \frac{\partial \ln r}{\partial [X]} \cong \frac{\partial \ln r^+}{\partial \ln [X]}$$

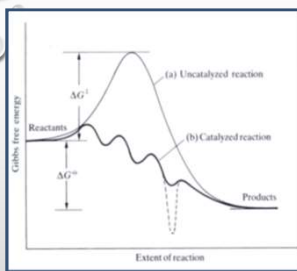
- As reações elementares têm ordens inteiras, mas nas reações catalisadas a **velocidade da reação global** não é muitas vezes expressa como uma função simples de potências.

- Os processos catalíticos envolvem habitualmente vários intermediários e vários passos elementares.
- Surgem frequentemente **ordens fracionárias**

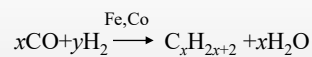


Podemos não conhecer o processo, mas a **parametrização numa gama p, T** é útil em termos de **otimização das condições de operação**.

## Cinética de reações catalisadas

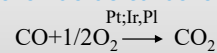


Produção de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese



$$0 < n_{\text{CO}} < 1 \quad n_{\text{H}_2} \cong 1$$

Oxidação do monóxido de carbono nos catalisadores automóveis



$$T \text{ baixa } n_{\text{CO}} \cong -1; n_{\text{O}_2} \cong +1/2 \quad T \text{ alta } n_{\text{CO}} \cong +1; n_{\text{O}_2} \cong +1/2$$

$$r^+ = \frac{kKp}{1 + Kp} \quad \rightarrow$$

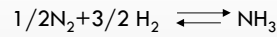
$$n = \frac{d \ln r^+}{d \ln p} = p \frac{d \ln r^+}{d p} = 1 - \frac{Kp}{1 + Kp}$$

A ordem da reação permite a **parametrização** das condições de trabalho em diferentes **gamas p, T**.

## A SÍNTESE DO AMONIACO

$$\Delta G(298K) = -16,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H(298K) = -45,9 \text{ kJmol}^{-1}$$



$$K = e^{-\Delta G/RT} = \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \cong \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{x_{\text{NH}_3} p^0}{x_{\text{N}_2}^{1/2} x_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{tot}}}$$

Processo industrial 100 bar <math>p\_{\text{tot}} < 200 \text{ bar}</math>;  $T \cong 670\text{K}$

Cálculo da extensão de reação  $\xi = \frac{v_X - v_X^i}{v_X}$

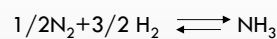
$$K = \frac{x_{\text{NH}_3} p^0}{x_{\text{N}_2}^{1/2} x_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{tot}}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3} + \xi}{n_i - \xi}\right) p^0}{\left(\frac{n_{\text{H}_2} - \frac{3}{2}\xi}{n_i - \xi}\right)^{3/2} \left(\frac{n_{\text{N}_2} - \frac{1}{2}\xi}{n_i - \xi}\right)^{1/2} p_{\text{tot}}}$$

Species	$v_X$	Initial number of moles	Final number of moles
$\text{N}_2$	$-\frac{1}{2}$	$n_{\text{N}_2}$	$n_{\text{N}_2} - \frac{1}{2}\xi$
$\text{H}_2$	$-\frac{3}{2}$	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{H}_2} - \frac{3}{2}\xi$
$\text{NH}_3$	$+1$	$n_{\text{NH}_3}$	$n_{\text{NH}_3} + \xi$
$\text{Ar}$	$0$	$n_{\text{Ar}}$	$n_{\text{Ar}}$
Sum	$-1$	$n_i = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{Ar}}$	$n_f = n_i - \xi$

## A SÍNTESE DO AMONIACO

$$\Delta G(298K) = -16,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H(298K) = -45,9 \text{ kJmol}^{-1}$$



$$\xi = \frac{v_X - v_X^i}{v_X}$$

$$K = \frac{x_{\text{NH}_3} p^0}{x_{\text{N}_2}^{1/2} x_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{tot}}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3} + \xi}{n_i - \xi}\right) p^0}{\left(\frac{n_{\text{H}_2} - \frac{3}{2}\xi}{n_i - \xi}\right)^{3/2} \left(\frac{n_{\text{N}_2} - \frac{1}{2}\xi}{n_i - \xi}\right)^{1/2} p_{\text{tot}}}$$

Se partirmos só de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  em proporção estequiométrica

$$K = \frac{16\xi(n_i - \xi) p^0}{\sqrt{27}(n_i - 2\xi)^2 p_{\text{tot}}}$$

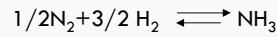
$$\xi = \frac{n_i}{2} \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{\frac{\sqrt{27}K(T)p_{\text{tot}}}{4p^0} + 1}} \right)$$

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{\xi}{n_i - \xi} p_{\text{tot}} = \frac{\sqrt{K(T)p_{\text{tot}}\sqrt{27} + 4} - 2}{\sqrt{K(T)p_{\text{tot}}\sqrt{27} + 4} + 2}$$

## A SÍNTESE DO AMONÍACO

$$\Delta G(298\text{K}) = -16,4\text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H(298\text{K}) = -45,9\text{kJmol}^{-1}$$



$$\xi = \frac{v_X - v_X^i}{v_X}$$

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{\xi}{n_i - \xi} p_{\text{tot}} = \frac{\sqrt{K(T)p_{\text{tot}}\sqrt{27} + 4 - 2}}{\sqrt{K(T)p_{\text{tot}}\sqrt{27} + 4 + 2}}$$

Mole fraction of  $\text{NH}_3$

T (K)	$K_{\text{eq}}$	$p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$	$p_{\text{tot}} = 10 \text{ bar}$	$p_{\text{tot}} = 100 \text{ bar}$	$p_{\text{tot}} = 100 \text{ bar with fugacity}$
298	$6.68 \times 10^2$	0.934	0.979	0.993	0.997
400	$6.04 \times 10^0$	0.497	0.798	0.933	0.945
500	$3.18 \times 10^{-1}$	0.0862	0.387	0.733	0.759
600	$4.18 \times 10^{-2}$	0.0132	0.108	0.434	0.466
700	$9.40 \times 10^{-3}$	0.00303	0.0288	0.197	0.222
800	$3.00 \times 10^{-3}$	0.00097	0.000955	0.0821	0.097

$K(T)$ : Maior rendimento a T baixa

mas  $E_{\text{ligN}_2} = 940\text{kJ mol}^{-1}$

Dissociação /  $T_{\text{elevadas}}$

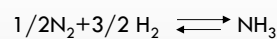
Barreira de activação elevada

○ catalisador adequado baixa  $E_{\text{act}}$

## A SÍNTESE DO AMONÍACO

$$\Delta G(298\text{K}) = -16,4\text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H(298\text{K}) = -45,9\text{kJmol}^{-1}$$



$$p_{\text{NH}_3} = \frac{\xi}{n_i - \xi} p_{\text{tot}} = \frac{\sqrt{K(T)p_{\text{tot}}\sqrt{27} + 4 - 2}}{\sqrt{K(T)p_{\text{tot}}\sqrt{27} + 4 + 2}}$$

Catalisador

Fe

200bar;  $625\text{K} < T < 675\text{K}$ ;  $60\% < \xi < 80\%$

A **Termodinâmica**, determina a **extensão** da reacção em função de **p e T**

O catalisador vai **acelerar** a velocidade da **reacção não a sua extensão**.

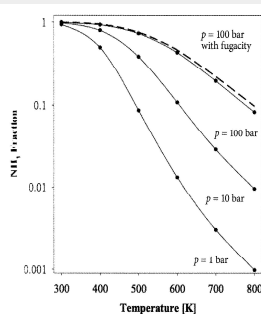
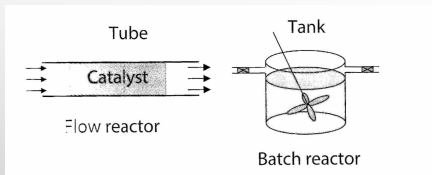


Figure 2.1 Equilibrium concentration of ammonia in a mixture of initially 1 : 3 ( $\text{N}_2$  :  $\text{H}_2$ ) as a function of temperature for several total pressures. Note the slight deviation due to nonideality of the gases.

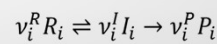
## O REACTOR

Como a cinética das etapas elementares influencia a velocidade global?

**Flow reactor** – Processos de produção em grande escala  
**Batch reactor** – Química Fina / Farmacêutica

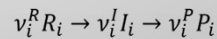


**Flow reactor** – Reagentes alimentam continuamente o reator ( $v_{\text{constante}}$ ) e os produtos saem continuamente ( $v_{\text{constante}}$ )  
 Funcionam em condições de **estado estacionário** a velocidade/concentração é independente de  $t$



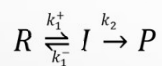
**Batch reactor** – Reagentes introduzidos no reator a  $t = 0$ .  
 As reações sucedem-se.

A velocidade e concentração das várias espécies variam ao longo do tempo.



## ESTADO ESTACIONÁRIO ( R. FLUXO)

Como a cinética das etapas elementares influencia a velocidade global?



$$\frac{\partial [R]}{\partial t} = -k_1^+ [R] + k_{-1}^- [I]$$

$$\frac{\partial [I]}{\partial t} = +k_1^+ [R] - k_{-1}^- [I] - k_2 [I]$$

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = +k_2 [I]$$

Estado estacionário  $\Rightarrow \frac{\partial [I]}{\partial t} = 0$

$$[I] = \frac{k_1^+ [R]}{(k_{-1}^- + k_2)}$$

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = \frac{k_2 k_1^+ [R]}{(k_{-1}^- + k_2)}$$

$$k_2 \ll k_{-1}^- \quad \frac{\partial [P]}{\partial t} \cong \frac{k_2 k_1^+ [R]}{k_{-1}^-} = k_2 K_1 [R]$$

$$k_2 \gg k_{-1}^- \quad \frac{\partial [P]}{\partial t} = \frac{k_2 k_1^+ [R]}{k_2} = k_1^+ [R]$$

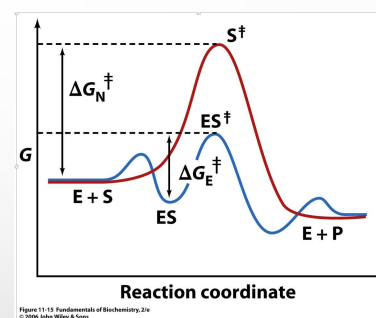
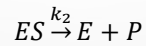
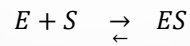


Figure 11.13 Fundamentals of Biochemistry, 2/e  
 © 2000 John Wiley & Sons

## CINÉTICA ENZIMÁTICA

- Descoberta em 1913 em estudos cinéticos de inversão da sacarose
- Eq de velocidades de Michaelis-Menten



O Enzima é o catalisador

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_2 [ES]$$

$$\frac{\partial [ES]}{\partial t} = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

$$\frac{\partial [ES]}{\partial t} = 0 \quad \text{Hipótese do Estado Estacionário}$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_2 \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

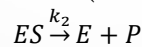
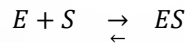
É definida a constante de Equilíbrio de Michaelis-Menten

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_2 \frac{[E][S]}{K_m}$$

## CINÉTICA ENZIMÁTICA

- Eq. de velocidades de Michaelis-Menten



$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_2 [ES]$$

$$[S]_{total} = [S] + [ES]$$

$$[E]_{total} = [E] + [ES]$$

$$[E]_0 \ll [S]_0$$

$$[S]_{total} \cong [S]$$

$$[E]_0 = [E] + [ES] = \frac{[ES]K_m}{[S]} + [ES]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_2 [ES] = k_2 \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

$$[S] \gg K_m \quad v = k_2 [E]_0 \quad \text{Saturação do Enzima}$$

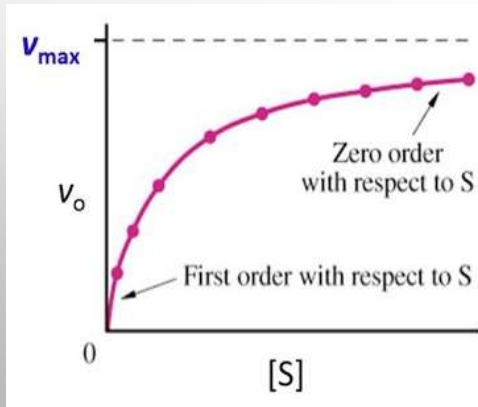
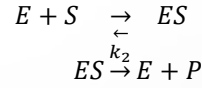
$$[S] \ll K_m \quad v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m} \quad \begin{array}{l} \text{Depende de } [E]_0 \\ \text{Enzima} \\ \text{Não saturado} \end{array}$$



## CINÉTICA ENZIMÁTICA

- Eq. de velocidades de Michaelis-Menten

$$v = k_2 [ES] = k_2 \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$



Cinética de saturação

O Limite é a velocidade máxima

$$[S] \gg K_m \quad v = k_2 [E]_0 \quad \text{Substrato Ordem Zero}$$

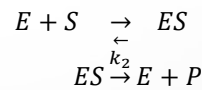
$$[S] \ll K_m \quad v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m} \quad \text{Substrato 1ª Ordem}$$

## CINÉTICA ENZIMÁTICA

- Eq. de velocidades de Michaelis-Menten

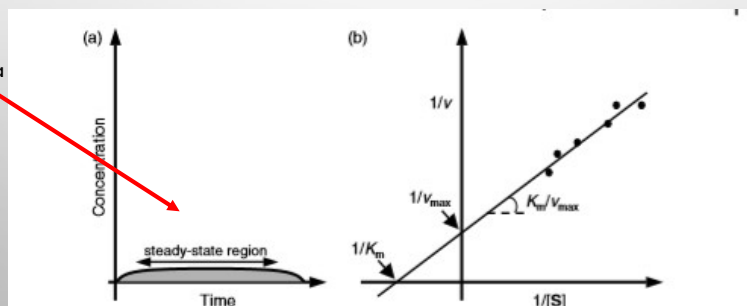
$$v = k_2 [ES] = k_2 \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

Invertendo e rearranjando



$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{k_2 [E]_0} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2 [E]_0}$$

Saturação do Enzima

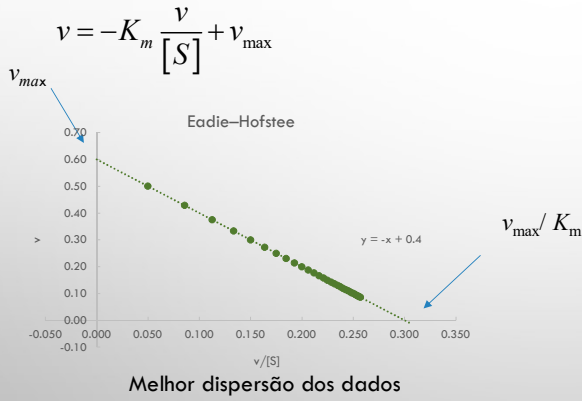


Linearização de  
Lineweaver-Burk

ERRO devido a inversão

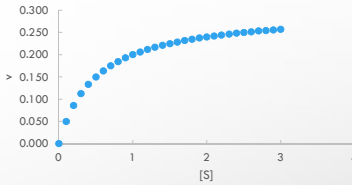
# CINÉTICA ENZIMÁTICA

Eadie-Hofstee plot

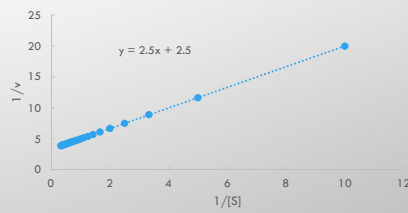


<https://www.youtube.com/watch?v=1h2PYCwXSAs>

V = f[S] Ajuste não linear

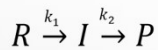


Lineweaver Burk



# REAÇÕES SUCESSIVAS ( R. BATCH)

Como a cinética das etapas elementares influencia a velocidade global?



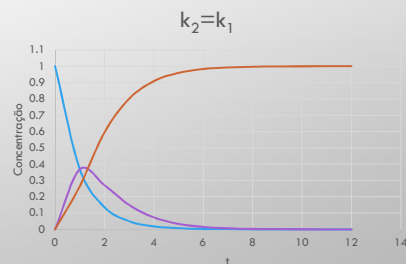
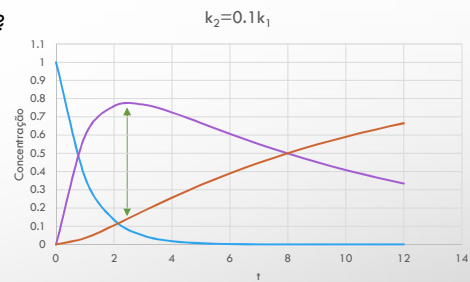
$$-\frac{\partial[R]}{\partial t} = k_1 [R] \quad [R] = [R]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{\partial[I]}{\partial t} = +k_1 [R] - k_2 [I] = +k_1 [R]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [I]$$

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = +k_2 [I]$$

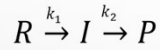
$$[I] = [R]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[P] = [R]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$



## REAÇÕES SUCESSIVAS Máximo [I] = Ponto de inflexão [P]

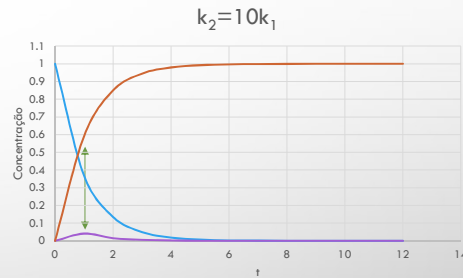
Como a cinética das etapas elementares influencia a velocidade global?



$$[I] = [R]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[P] = [R]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$I_{max} = [R]_0 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\left( \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)} \quad t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

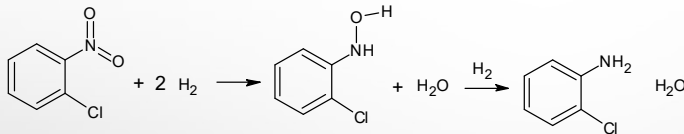


No reactor Batch selecciono o  $t$  para o qual o rendimento da espécie pretendida é máximo

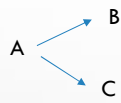
## HIDROGENAÇÃO DE NITROBENZENOS

Problema :

Produção de aminas, intermediários na síntese de corantes, uretanos, agroquímicos, farmacêuticos.



- É uma reação catalítica sobre platina envolvendo 2 reações sucessivas.
- O intermediário é explosivo e cancerígeno.
- Adicionando vanádio (promotor) ao catalisador de platina aumenta a velocidade do 2<sup>a</sup> passo.
- Esquematize os perfis de concentração de reagente, intermediário e produto.
- Para uma concentração inicial de nitrobenzeno de 10 kg/m<sup>3</sup> e uma p<sub>H<sub>2</sub></sub> 2atm, uma razão de velocidades entre os 2 passos sucessivos de 4 vezes é suficiente para que a concentração de intermediário se mantenha inferior a 500 g/m<sup>3</sup>, de modo a manter este intermediário explosivo e cancerígeno abaixo do limite máximo de exposição de curta duração ?



$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = (k_1 + k_2)[A]$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_1[A]$$

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = k_2[A]$$

$$[B] = [B]_0 + \frac{k_1[A]_0}{(k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

A seletividade (S) maior quanto maior a razão entre as constantes de velocidade dos processos competitivos envolvidos

$$S = r_1 / (r_1 + r_2)$$

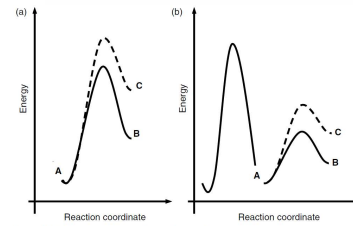
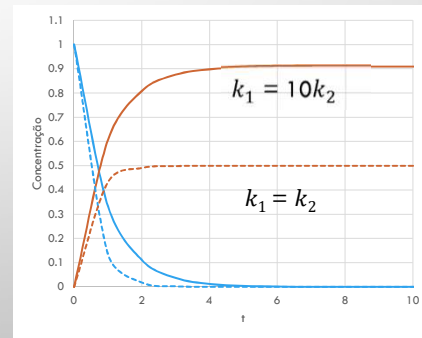


Figure 2.10 Energy/reaction coordinate diagrams for a generic parallel reaction. The parallel reaction determines the product selectivity, and may be a rate-determining or not rate-determining.



## Cinética de reações catalisadas

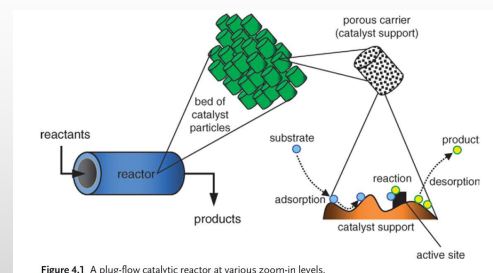
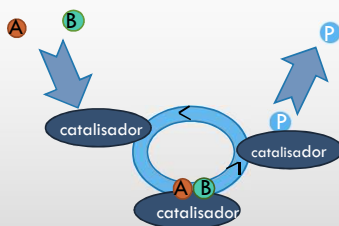
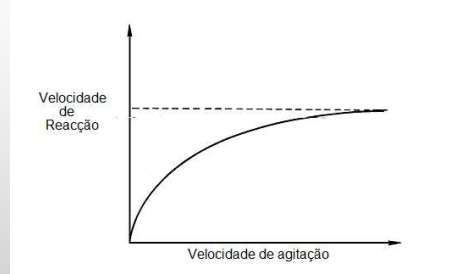
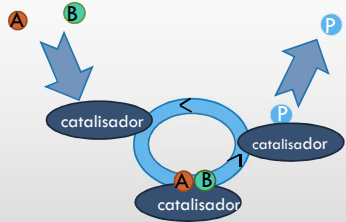


Figure 4.1 A plug-flow catalytic reactor at various zoom-in levels.

- 1) Difusão dos reagentes até à interface
- 2) Adsorção do(s) reagente(s) à superfície
- 3) Reacção à superfície
- 4) Desadsorção do(s) produto(s) da superfície
- 5) Difusão dos produtos para a solução

Sólidos porosos migração no poro até à interface S/L ou S/V

## Que etapa que controla a velocidade do processo?



- 1) Difusão dos reagentes até à interface
- 2) Adsorção do(s) reagente(s) à superfície
- 3) Reação à superfície
- 4) Desadsorção do(s) produto(s) da superfície
- 5) Difusão dos produtos para a fase homogénea

$v_{rea}$  controlada pela difusão       $v_{rea}$  controlada pela reação superficial

A velocidade das reações controladas pela difusão interna dos reagentes e/ou produtos apresenta uma dependência da área superficial ( $L^{1,2}$ ) e da forma do catalisador.

## A ESTRUTURA DO CATALISADOR

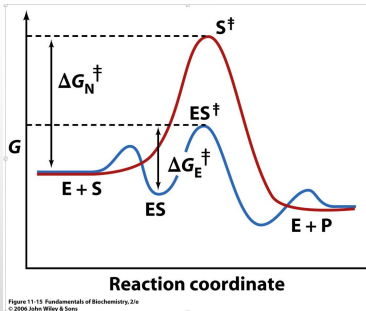
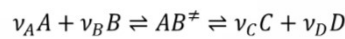


Figure 11-15 Fundamentals of Biochemistry, 2/e © 2000 John Wiley & Sons



O Tipo e Estrutura do catalisador determinam o equilíbrio de adsorção.

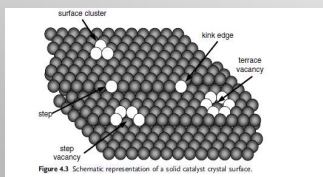


Figure 4.3 Schematic representation of a solid catalyst crystal surface.

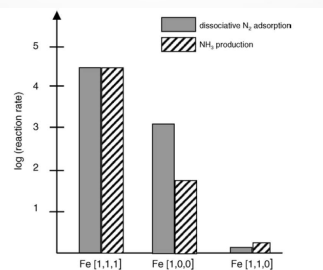


Figure 4.4 Relative rates of dissociative N<sub>2</sub> adsorption (gray bars) and ammonia synthesis (hatched bars) on different planes of Fe single crystals.

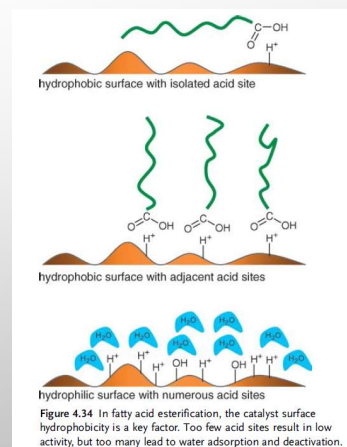


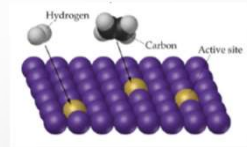
Figure 4.34 In fatty acid esterification, the catalyst surface hydrophobicity is a key factor. Too few acid sites result in low activity, but too many lead to water adsorption and deactivation.

## SELECTIVIDADE

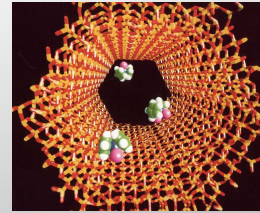
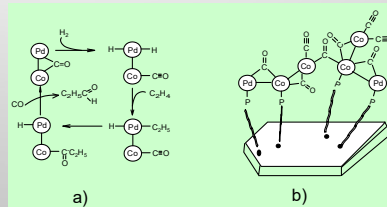
### • FACTORES GEOMÉTRICOS

- CENTRO ACTIVO: ÁTOMO ISOLADO (COORDENAÇÃO)
  - CATALISADORES METÁLICOS
- CENTRO ACTIVO: CONJUNTO DE VÁRIOS ÁTOMOS ADJACENTES, COM ARRANJO ESPECÍFICO
  - ÓXIDOS E SULFURETOS METÁLICOS
- CENTRO ACTIVO COM REQUISITOS ESTEREOQUÍMICOS
  - ZEÓLITOS (CRACKING)
  - CATALISADORES FUNCIONALIZADOS

Hidrogenação do etileno



Hidroformilação do propileno em centros activos bi-metálicos Pd-Co



## SELETIVIDADE

### • FACTORES ELECTRÓNICOS

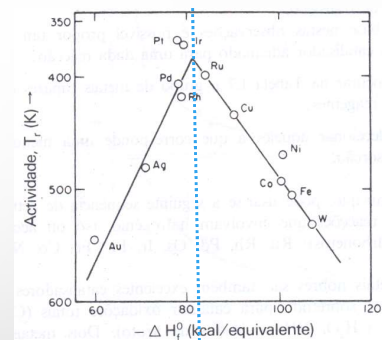
- ENTALPIA DE ADSORÇÃO
  - ▣ ESTRUTURA ELECTRÓNICA
  - CURVA VULCÃO (PRINCÍPIO DE SABATIER)
  - ▣ DEPENDÊNCIA DE T

Van't Hoff  $\frac{\partial \ln p}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$

Quantidade adsorvida diminui com temperatura

Adsorção é um processo exotérmico; diminui com o aumento da T

Decomposição do ácido fórmico



← Adsorção muito fraca

→ Adsorção muito forte