

UNIDAD 5

Catálisis Homogénea, Enzimática y Heterogénea

Prof. Mario Rodriguez
c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

Catálisis

- Los catalizadores aceleran la reacción pero no se consumen ni se producen durante la reacción.
- La presencia de catalizador provee un camino alternativo para la reacción.
- El camino alternativo tiene una constante de velocidad resultante mayor.
- La catálisis puede ser:
 - Homogénea
 - Enzimática
 - Heterogénea

Catálisis Homogénea

Características

Tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa.

La velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que la presencia de especies ajenas al acto catalítico puede influenciarlas.

Por ejemplo: al cambiar el solvente, puede ocurrir un efecto de solvatación o interacciones electrostáticas afectando la velocidad de reacción.

Ventajas

Acceso fácil al mecanismo de reacción (dominio del proceso catalítico).

Ausencia de efectos de envenenamiento.

Desventaja

Separar el catalizador del medio reaccionante.

Algunos de los procesos más importantes de aplicación industrial, son:

- 1) Polimerización de olefinas → polietileno.**
- 2) Adición de olefinas → polibutadieno.**
- 3) Oxidación de olefinas → óxido de propileno.**
- 4) Polimerización-condensación → fibra de poliéster.**

Particularidad de estas reacciones catalíticas:

- Proceden a bajas temperaturas.**
- Altas selectividades.**

La catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brönsted, Euler, etc.

En ella se agrupan todas las observaciones relacionadas con la presencia en el medio acuoso de algunas especies como protones (H^+), oxhidrilos (OH^-), moléculas de ácido, etc.



Dependiendo del tipo de reacción, en solución, algunas de estas especies pueden estar presentes y jugar un papel como catalizadores, en estos casos tenemos: Catálisis ácida (H^+ o H_3O^+) y Catálisis básica (OH^-).

Para poner en evidencia esta dependencia se realizan experimentos en los cuales se trabajan con cantidades crecientes de ácido o de base y la reacción debe seguir un aumento de velocidad lineal con la concentración de ácido o de base. En términos cinéticos esto se escribe:

$$\text{velocidad observada} = k_o + k_{H_3O^+} [H_3O^+] \quad \text{para el ácido}$$

$$\text{velocidad observada} = k'_o + k_{OH^-} [OH^-] \quad \text{para la base}$$

(I)

En estas dos ecuaciones k_o y k'_o representan las velocidades de las reacciones en ausencia de las especies catalíticas.

Tales reacciones se conocen con el nombre de *catálisis específica*.

En la actualidad, ha sido reconocido a través de las “teorías modernas sobre electrolitos” que las moléculas no disociadas contribuyen también al efecto catalítico. Tales reacciones se rigen por la teoría de la *catálisis ácido-base general*.

Entonces, a partir de las ecuaciones de velocidad para el H^+ o el OH^- se pueden escribir ecuaciones para la molécula de ácido (AH) y la de base (BOH).

velocidad observada = $k_o + K_{AH} [AH]$ para el ácido

velocidad observada = $k'_o + K_{BOH} [BOH]$ para la base

(1)

Si tenemos una reacción en la que no sabemos cual es la especie catalítica, podemos llevar a cabo experiencias para determinar la contribución de cada especie en solución, esto corresponde en la práctica a cambiar el pH de la reacción.

Se puede proponer una ecuación general de velocidad que agrupa a todas las especies:

$$\text{velocidad} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{AH}} [\text{AH}] + k_{\text{BOH}} [\text{BOH}]$$

(II)

El valor de k_0 se determina frecuentemente por la capacidad que el solvente (agua) tiene para catalizar la reacción. Para evaluar las constantes de velocidad de la ecuación (II), se hacen experimentos en condiciones tales que algunos de los términos de la ecuación (II) se puedan despreciar. De esta manera, variaciones sistemáticas de $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, conducen a la evaluación de cada constante de velocidad.

Por ejemplo, si trabajamos en condiciones ácidas ($\text{pH} < 7$) utilizando un ácido fuerte (totalmente dissociado) y cuyo anión no interfiera apreciablemente, la ecuación (II) toma la forma:

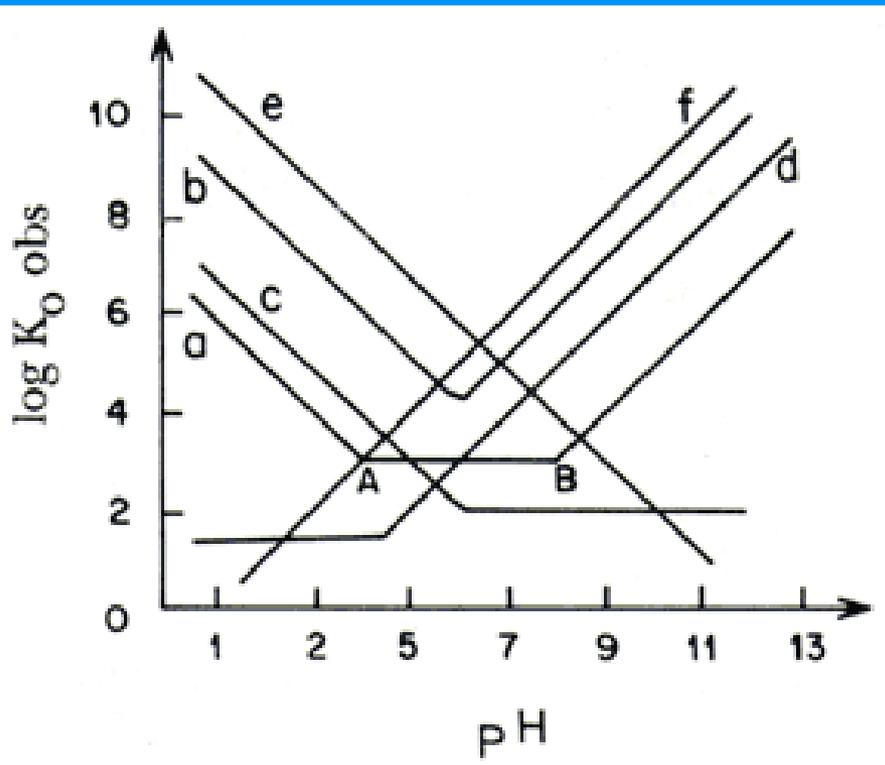
$$\text{velocidad} = k_o + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{AH}} [\text{AH}] + k_{\text{BOH}} [\text{BOH}]$$

$$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{III})$$

Cuando la reacción es catalizada únicamente por una base ($\text{pH} > 7$), la ecuación II se transforma en:

$$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (\text{III}')$$

El comportamiento de estos experimentos se representa en forma gráfica en un diagrama de $\log k$ vs. pH



Dependencias típicas de constantes de velocidad de reacciones catalizadas por ácidos o bases, en función de la concentración de protones.

a) Caso general: la reacción es catalizada tanto por ácidos como por bases. La línea AB corresponde a la reacción no catalizada o catalizada por el solvente. Ejemplo de este caso son la mutarrotación de la glucosa y la hidrólisis de los ésteres.

b) En este caso el segmento AB no existe, lo que implica que la reacción no catalítica (k_0) no existe, es decir, no hay efecto del solvente.

Como ejemplos podemos citar la hidrólisis de amidas, y la halogenación de cetonas.

c y **d)** Reacciones catalizadas únicamente por ácidos (c) o bases (d).

Ejemplos para (c): la hidrólisis de orto-sales y (d) hidrólisis de β -lactonas.

e y **f)** El mismo caso de (c) y (d) sólo que en ausencia de la influencia del solvente, Ejemplos: la hidrólisis del éster diazoacético y la polimerización de nitrosoacetona.

En los casos en que existe catálisis específica por el protón o el oxhidrilo, se ha propuesto que el mecanismo catalítico comprende la transferencia de esos iones a las moléculas de reactivo, de forma similar a como se transfieren en presencia de agua.

Por ejemplo, para un ácido su ecuación de disociación sería:



En esta ecuación la constante de equilibrio K_A , también llamada de disociación, es una medida de la facilidad de ceder el protón; esta constante está definida por la ley de acción de masas o de equilibrio dinámico como:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A H}]}$$

La confirmación del mecanismo catalítico como una transferencia iónica de especies H^+ o OH^- del catalizador a los reactivos fue dada por los experimentos de Brönsted que demostraron para diferentes reacciones una sola ecuación que relaciona la velocidad con la fuerza ácida o básica.

Las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación y la polimerización. Los catalizadores homogéneos son también efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones.

Un proceso desarrollado recientemente para sintetizar ácido acético a partir del metanol y CO utilizando un complejo de rodio activado por HI, que cataliza la reacción llamada de inserción.



Al utilizar este complejo de rodio las condiciones de reacción son más suaves, 150 a 200°C de temperatura y presiones de 1 a 4 MPa. Anteriormente, se usaba un catalizador de cobalto que operaba a presiones más elevadas de 20 a 30 MPa y temperaturas de 230°C.

Otro ejemplo: el proceso llamado Wacker para oxidar etileno a acetaldehído,



Para regenerar el Pd^{2+} , se introduce la siguiente etapa:



En esta reacción el mayor potencial de oxidación del paladio, Pd° , hace que tome cloro del CuCl_2 , generando CuCl . Sin embargo, la presencia de cloruro cúprico también tiene un efecto catalítico sobre el etileno dando lugar a la etapa:



Finalmente, se debe regenerar el cloruro cúprico en presencia del HCl :



La reacción global se representa: $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

La reacción I involucra la formación de un complejo de paladio intermediario con el etileno.

Catálisis Enzimática

- Son catalizadores de las reacciones químicas que ocurren en los seres vivos.
 - Compuesto por material proteínico.
- En general las enzimas son catalizadores muy específicos.
- Las enzimas son catalizadores altamente eficientes.
 - Ej: cada molécula de catalasa descompone 10^7 moléculas de H_2O_2 por segundo.
- En algunos casos las reacciones están limitadas por la velocidad de difusión.
- Diversos modelos explican la especificidad de la enzima por su sustrato.

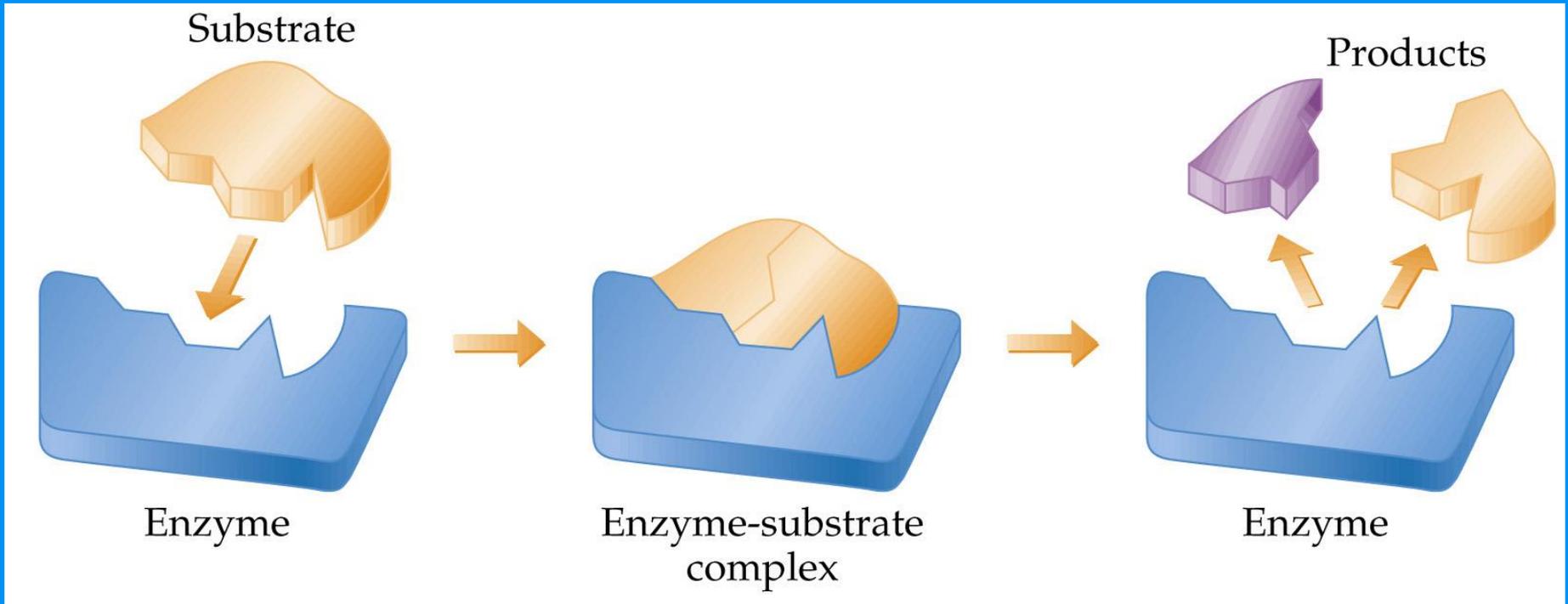
Clasificación de las Enzimas

- Oxidorreductasas: Catalizan reacciones de oxido-reducción.
 - $\text{Etanol} + \text{NAD} \xrightleftharpoons{\text{E}} \text{Acetadehído} + \text{NADH} + \text{H}^+$
- Transferasas: Transfieren un grupo desde un sustrato a otro.
 - $\text{ATP} + \text{D-glucosa} \xrightleftharpoons{\text{E}} \text{ADP} + \text{D-glucosa 6-P}$
- Hidrolasas: Producen ruptura de enlaces mediante la adición de moléculas de agua.
 - $\text{D-glucosa 6-P} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{E}} \text{D-glucosa} + \text{P}_i$

Clasificación de las Enzimas

- **Liasas:** Catalizan la remoción de grupos de los sustratos por mecanismo diferentes a la hidrólisis, incorporando dobles enlaces.
 - Histidina \xrightleftharpoons{E} Histamina + CO₂
- **Isomerasas:** Catalizan la interconversión de isómeros.
 - Gliceraldehído-3-P \xrightleftharpoons{E} P de hidroxiacetona
- **Ligasas y Sintetasas:** Catalizan la combinación de dos compuestos acoplado a la reacción la ruptura de un enlace PP_i del ATP u otro mononucleósido de este tipo.
 - L-Glutamato + ATP + NH₄⁺ \xrightleftharpoons{E} L-Glutamina + ADP + P_i.

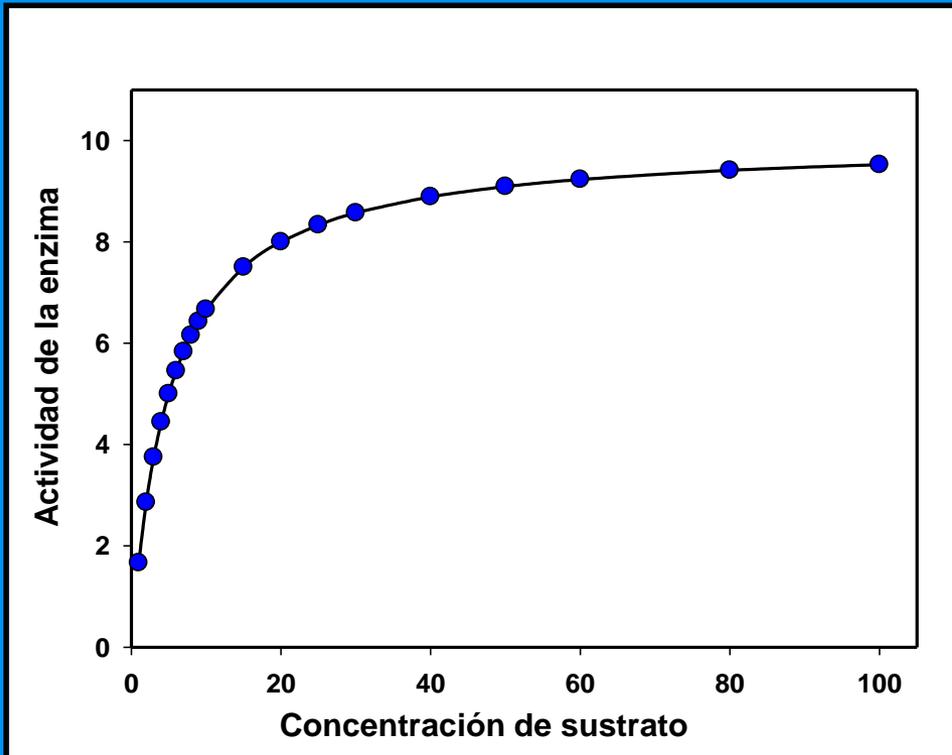
Modelo de la Llave-Cerradura



- El sustrato posee sitios de unión y un sitio catalítico.
- Hay siempre una gran diferencia de tamaño entre el sustrato y la enzima.

Conceptos Básicos de Cinética Enzimática

Si se efectúan mediciones de la actividad de la enzima manteniendo la $[E]$ y las otras condiciones constantes excepto la $[S]$. Se obtiene una curva hiperbólica:



Al principio la actividad \uparrow con la $[S]$. La velocidad \uparrow hasta alcanzar un valor máximo del que no pasan.

A $\downarrow[S]$ parte de las moléculas de enzima están libres. Si se sigue $\uparrow[S]$ se llega a la saturación de la enzima, con lo que se alcanza el estado estacionario.

$V_{M\acute{a}x.}$ sólo se alcanza cuando $[S]=\infty$, \Rightarrow la curva nunca es horizontal y no se puede calcular la $[S]$.

El Mecanismo



Asumiendo Est. Est. para [ES] se llega a:

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

Pero se busca una expresión en función de $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$[E]_0 = [ES](k_{-1} + k_2)/k_1[S] + 1 = 0$$

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{[k_{-1} + k_2/k_1] + [S]}$$

$$v = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

El Mecanismo de Michaelis-Menten

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{[k_{-1} + k_2 / k_1] + [S]}$$

Para establecer una relación entre $V_{M\acute{a}x.}$ y la $[S]$, M-M, definieron una constante k_M que corresponde a la $[S]$ a la cual la reacción alcanza un valor de $\frac{1}{2} V_{M\acute{a}x.}$. En condiciones definidas k_M tiene un valor definido para cada enzima.

Es conveniente expresar esta ecuación como sigue:

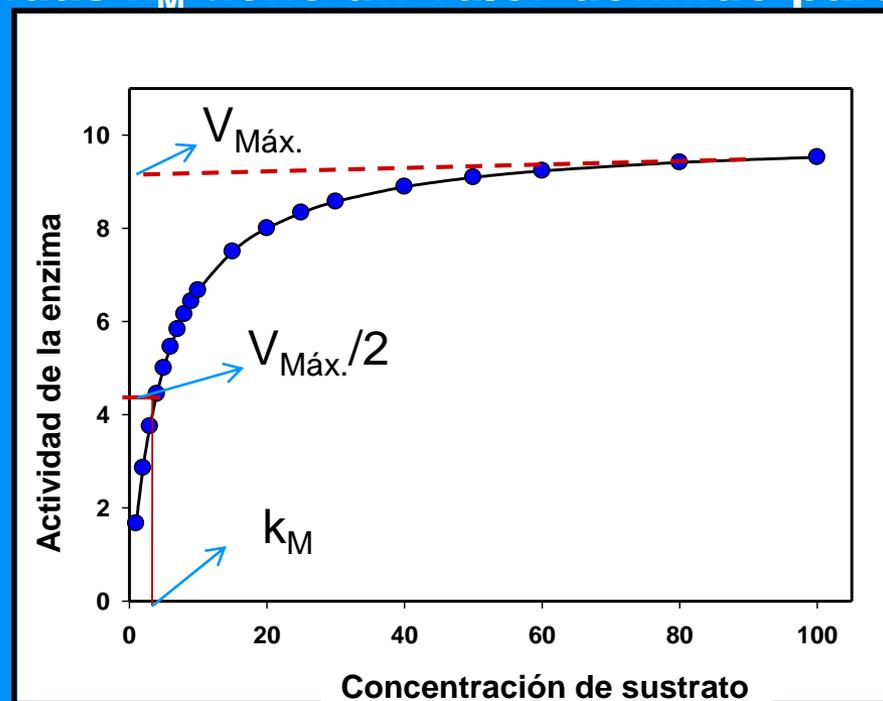
$$v = \frac{V_{M\acute{a}x.} [S]}{k_M + [S]}$$

con

$$k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

y

$$V_{M\acute{a}x.} = k_2 [E]_0$$



Casos Límites

- Cdo. $[S] \lll k_M \Rightarrow$ la velocidad de la reacción depende de la $[S]$, parte inicial de la curva.

$$v = \frac{V_{M\acute{a}x.} [S]}{k_M + [S]} = \frac{k_2}{k_M} [E]_0 [S] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0 [S]$$

- Cdo. la $[S] \gg k_M \Rightarrow$ la velocidad inicial de la reacción es prácticamente la $V_{M\acute{a}x.}$ (parte final de la curva).

$$v = \frac{V_{M\acute{a}x.} [S]}{k_M + [S]} = k_2 [E]_0$$

0

- Si la $[S] = k_M \Rightarrow V_{M\acute{a}x.} / 2.$

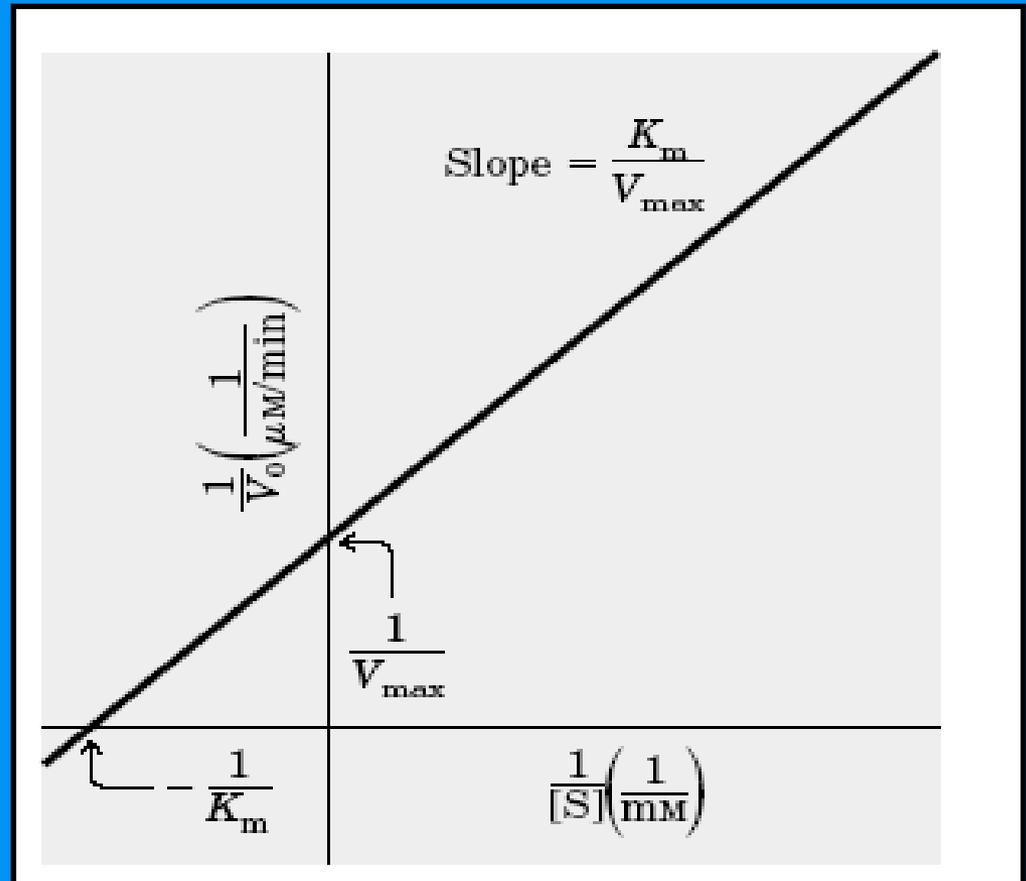
$$v = \frac{V_{M\acute{a}x.} [S]}{k_M + [S]} = \frac{V_{M\acute{a}x.} [S]}{[S] + [S]} = \frac{V_{M\acute{a}x.}}{2}$$

Linearización de la Ecuación de Michaelis

Ecuación de Lineweaver-Burk o doble recíproca

$$\frac{1}{V_0} = \frac{k_M}{V_{\text{máx}} [S]} + \frac{1}{V_{\text{máx}}}$$

- Permiten determinar valores de k_M y $V_{\text{máx}}$ partir de mediciones de la actividad enzimática a distintas $[S]$.



Factores que Modifican la Actividad Enzimática.

- **Temperatura:** La velocidad de una reacción qca. \uparrow cdo. \uparrow la T. Ello ocurre hasta un valor límite llamado “valor óptimo” por encima del cual la actividad enzima cae bruscamente.
- **pH:** Para la mayoría de la enzimas la actividad óptima esta entre pH 6 y 8. Excepciones son: pepsina (jugo gástrico) a pH: 1,5; fosfatasa ácida pH: 5; fosfatasa alcalina: 9,5.
Los cambios de pH del medio afectan el estado de ionización de la enzima y el sustrato que necesitan tener una determinada distribución de carga para asegurar la formación del [ES].
Los pH extremos provocan la desnaturalización de la enzima.
- **[E]:** La actividad de la enzima y su concentración mantienen una relación lineal.
- **[S]:** La actividad de la enzima y la concentración de sustrato no mantienen una relación lineal.

Factores que Modifican la Actividad Enzimática.

- **Inhibidores:** Son agentes químicos que inhiben la actividad enzimática.

Irreversibles: son las sustancias que provocan un cambio permanente en la molécula de la enzima que resulta en un deterioro permanente de su capacidad.

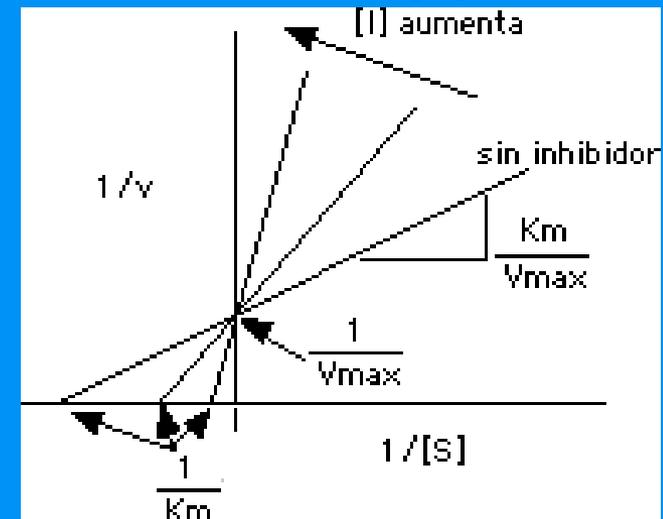
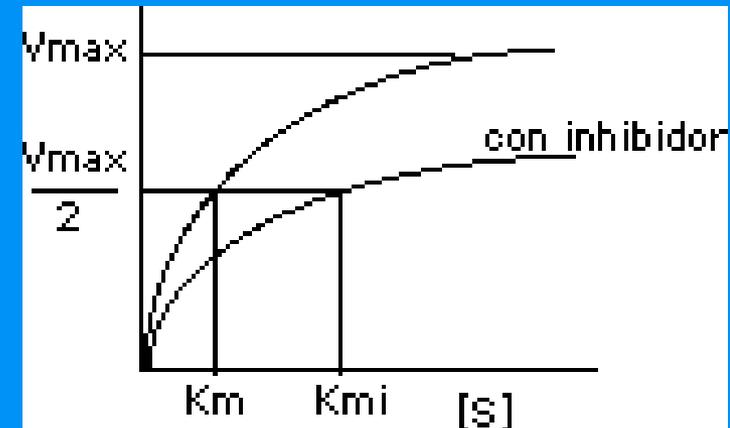
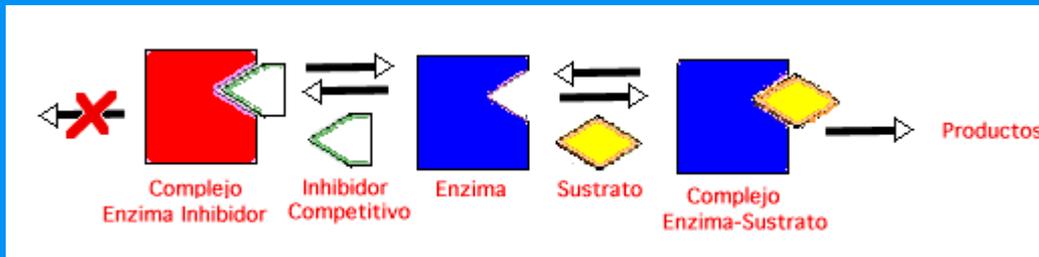
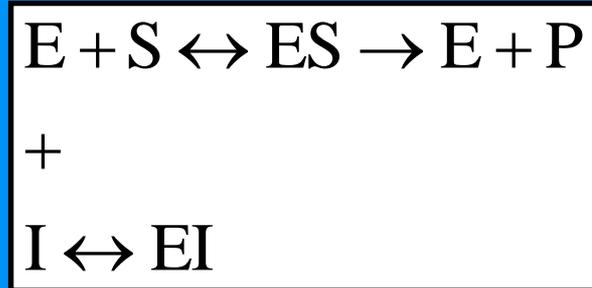
Reversibles: son las sustancias que provocan un cambio temporario en la molécula de la enzima, se conocen tres tipos:

- **Competitivos**
- **No competitivos**
- **Anticompetitivos**

Inhibidores Competitivos

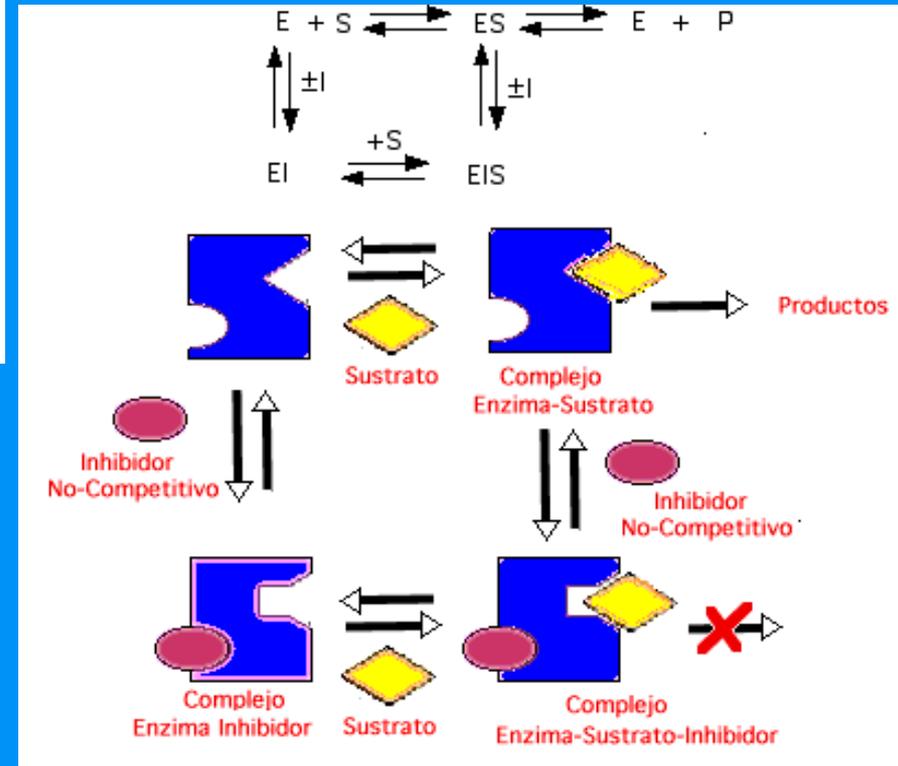
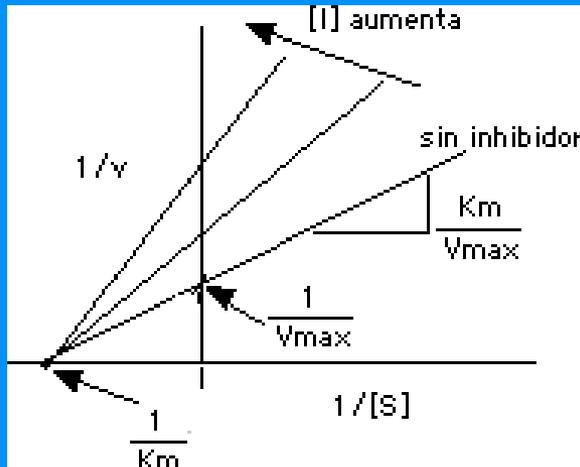
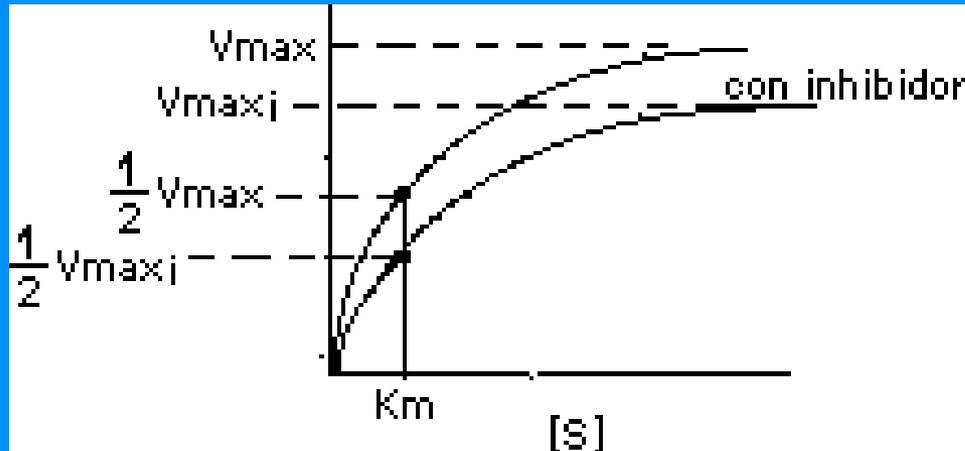
- Inhibidores Competitivos: Actúan ↑ el valor de k_M , no modifican la $V_{m\acute{a}x}$. En algunos casos el inhibidor tiene similitud estructural con el S y ambos compiten por el sitio.

Algunas veces, el inhibidor se une al sitio activo sin poseer similitud con el S, y en otras, el inhibidor y el sustrato se unen a diferentes sitios de la enzima, pero la unión de uno impide la del otro.



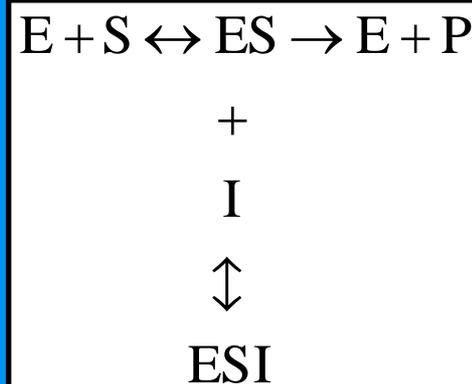
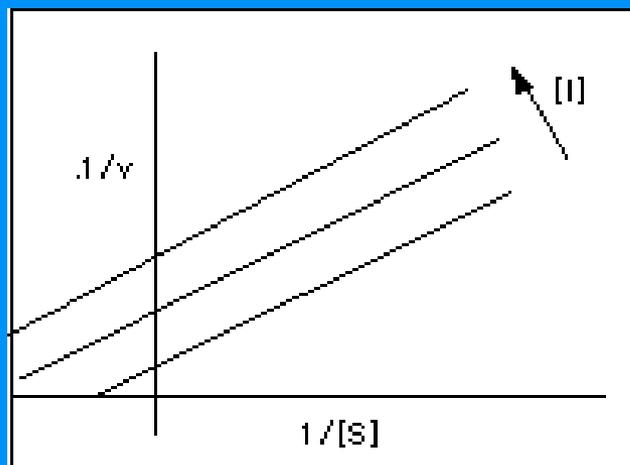
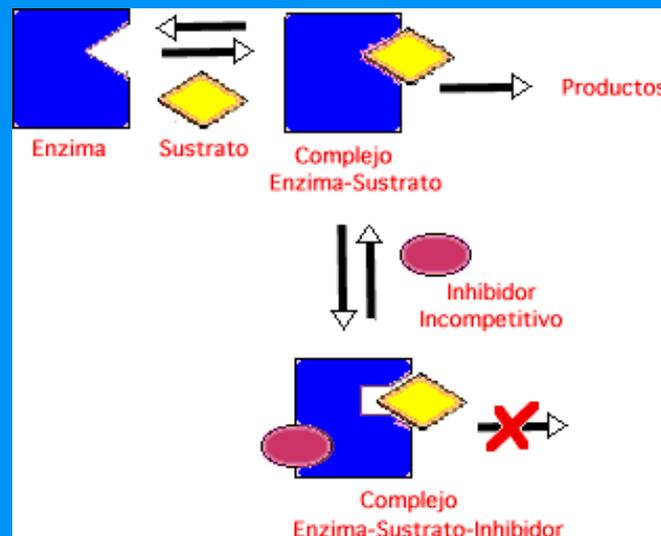
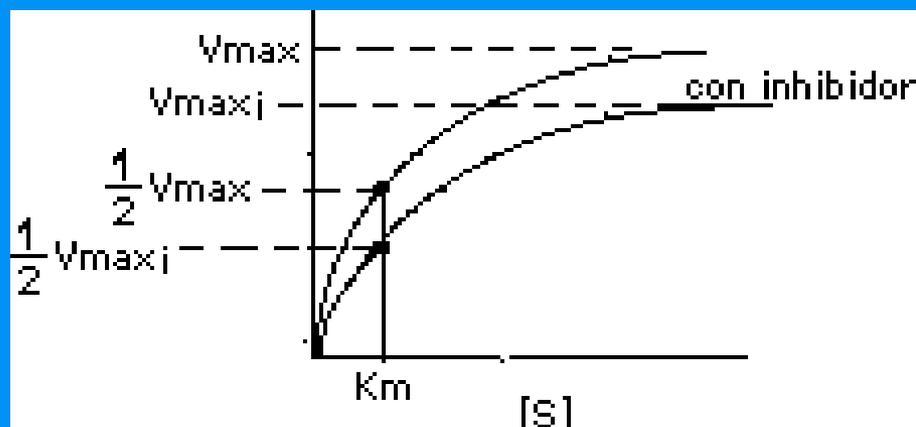
Inhibidores No Competitivos

- Inhibidores No Competitivos: se unen a la enzima en un lugar diferente al sustrato y provocan una \downarrow en la $V_{\text{máx}}$ sin modificar k_M .
No se revierte con el aumento en la concentración del sustrato.



Inhibidores Anticompetitivos

- Inhibidores Anticompetitivos: producen la modificación $\downarrow k_M$ y la $V_{m\acute{a}x}$. Se da en los casos en los que precipitan varios sustratos en la reacción. No se revierte con el aumento en la concentración del sustrato.



Catálisis Heterogénea

Catálisis Heterogénea

El catalizador está en una fase distinta de la mezcla de reacción

- Síntesis de NH_3 en presencia de metales.
- Descomposición de NO_x como consecuencia de los convertidores catalíticos en automóviles.
- Oxidación de CO en presencia de metales de transición.
- Isomerización de hidrocarburos.
- *Cracking* de hidrocarburos pesados.

Características Generales



- Velocidad más alta en recipientes de vidrio más pequeños.
- Velocidad más lenta en recipientes con las paredes cubiertas con parafina.
- Velocidad más alta en presencia de cuentas de vidrio.

El vidrio (silicato de sodio y potasio) actúa como catalizador

Ejemplos:

Acido fórmico a través de un tubo de vidrio a 250 °C:



Igual, con Al_2O_3 :



Igual, con ZnO :



El catalizador actúa específicamente sobre una de las reacciones paralelas

Características Generales

- **Los catalizadores metálicos se pueden usar en forma de polvo, partículas, hilos, láminas o películas, monocristal.**
- **El proceso se inicia con la adsorción del reactivo al catalizador.**
- **La estequiometría del proceso no es definida.**
- **La adsorción es la causa de que se produzca una disminución de la E_a .**
- **La acción de los catalizadores es superficial. El aumento de la superficie con igual masa, aumenta la capacidad catalítica.**

Ejemplos

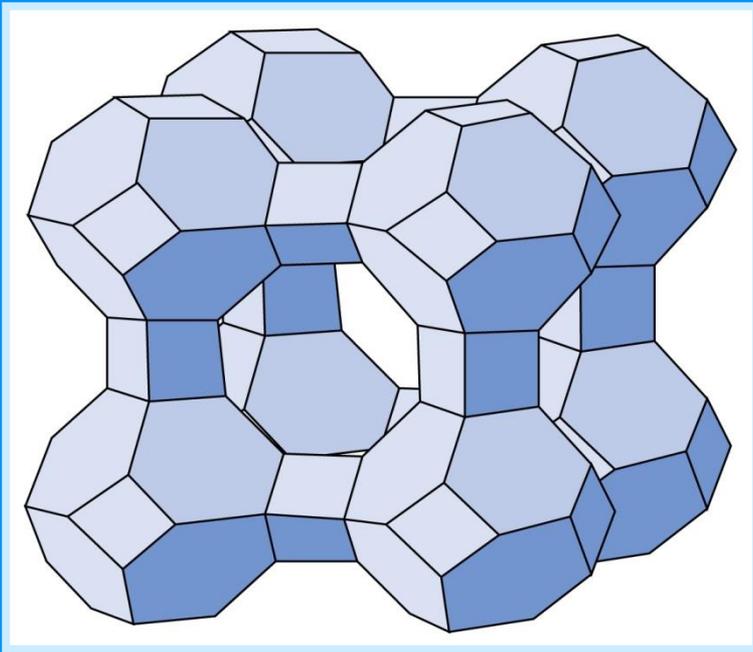
Tabla 28.3* Energías de activación de reacciones catalíticas

| Reacción | Catalizador | $E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$ |
|---|-------------|----------------------------|
| $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ | Ninguno | 184 |
| | Au | 105 |
| | Pt | 59 |
| $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ | Ninguno | 350 |
| | W | 162 |

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

Petroquímica

zeolitas



Las zeolitas son silicatos complejos de Al y metales alcalinos (arcillas) muy utilizados en el *cracking* del petróleo.

Tienen una forma de octaedros truncados, con cubos intermedios y un gran hueco central.

Adsorción

La **adsorción** de los gases (**adsorbato**) en la superficie de los metales (**adsorbente**) es la base del mecanismo catalítico. Esta interacción puede ser:

● **Fisioadsorción**, con fuerzas intermoleculares de adsorción débiles del tipo London.

Desorción reversible

ΔH_{ads} 20-50 kJ/mol

● **Quimioadsorción**, con uniones intermoleculares de adsorción intensas, normalmente covalentes.

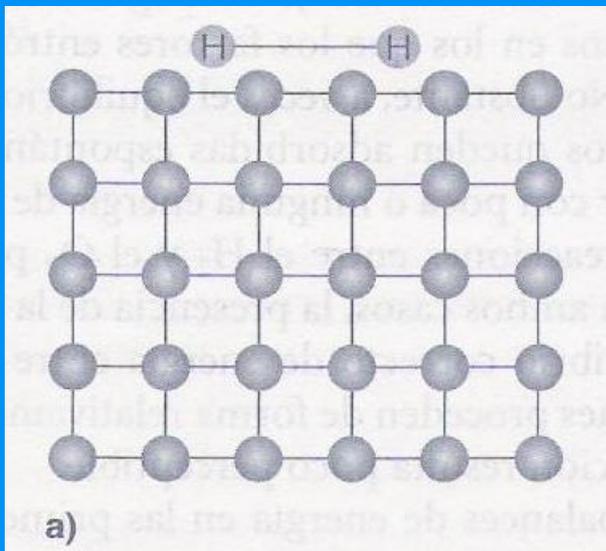
Difícil desorción

ΔH_{ads} 200 kJ/mol

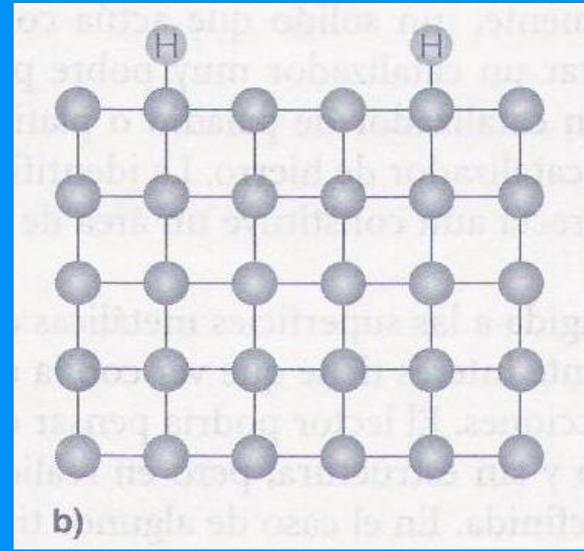
Adsorción

La **quimioadsorción** de moléculas en la superficie catalítica se considera una pre-reacción química que modifica a los reactivos

- modifica los ángulos de valencia de las moléculas adsorbidas
- provoca la disociación homolítica de la molécula en sus átomos (H_2)



fisioadsorción



quimioadsorción

Isoterma de Adsorción de Langmuir

Langmuir relacionó la variación de la fracción de superficie ocupada por el gas (θ) en función de la presión del gas (p)

SUPUESTOS

- La adsorción sólo puede formar una monocapa de gas en la superficie.
- Los centros activos de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme.
- La capacidad de adsorción de una molécula en un centro activo es independiente de la ocupación de otros sitios.

Isoterma de Adsorción de Langmuir

La extensión de la superficie cubierta se expresa como:

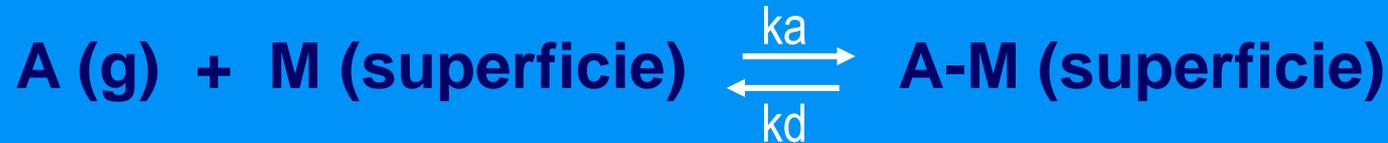
$$\text{Fracción de recubrimiento } (\theta) = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ centros activos ocupados}}{\text{N}^{\circ} \text{ centros activos disponibles}}$$

Los valores varían entre 0 (no hay cobertura) y 1 (monocapa)

Los gases, libres o adsorbidos sobre la superficie catalítica, están en un equilibrio dinámico.

Isoterma de Adsorción de Langmuir

El equilibrio dinámico está dado por:



La velocidad de adsorción es:

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

P_A = presión de A, N = número de sitios/unidad de área, θ = fracción de sitios ocupada

La velocidad de desorción es:

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

Isoterma de Adsorción de Langmuir

En el equilibrio:

V adsorción = V desorción

$$k_a P_A N(1 - \theta) = -k_d N\theta$$

$$\theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

Isoterma de adsorción de Langmuir

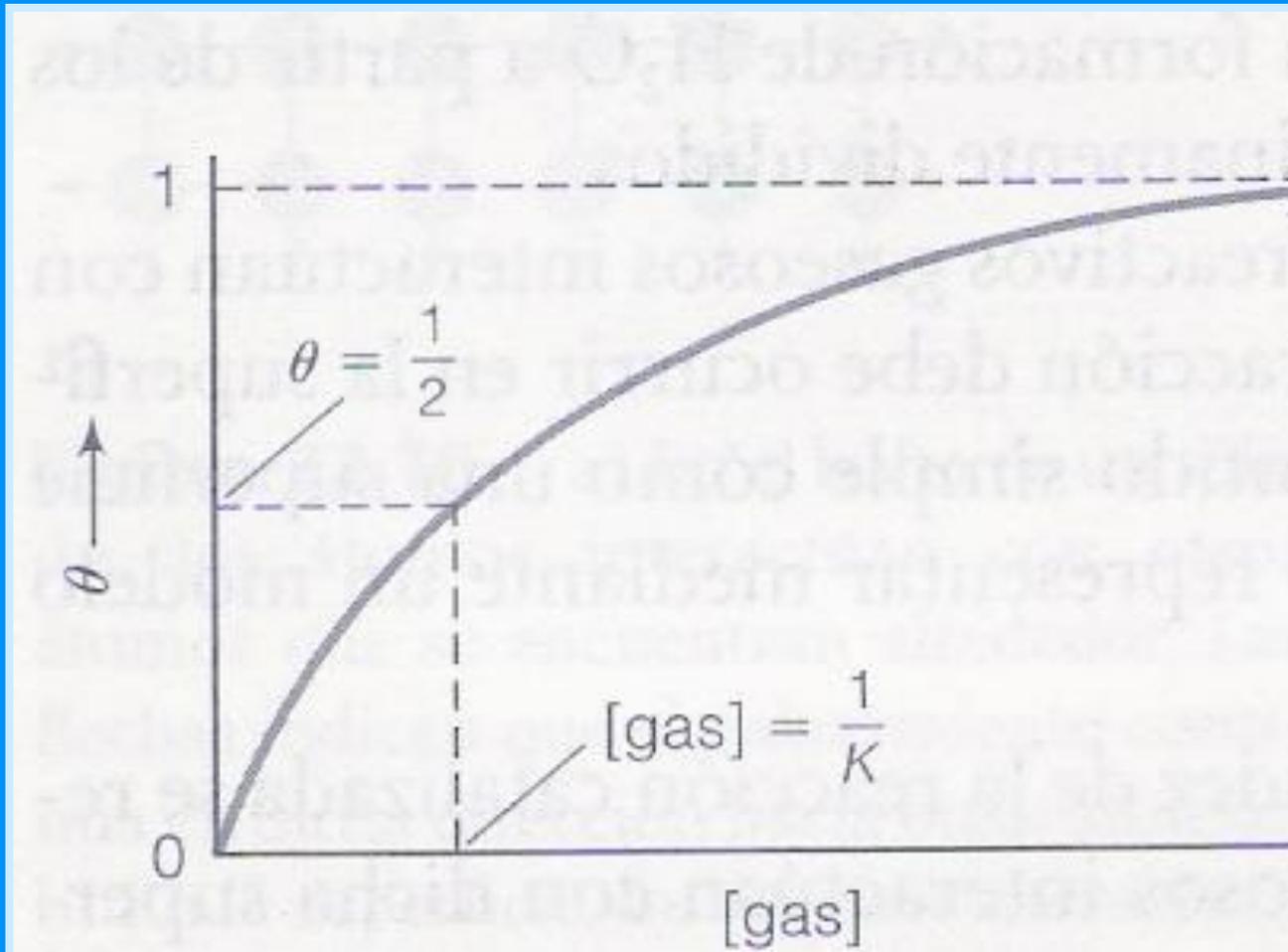
Donde:

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

coeficiente de adsorción [presión⁻¹] : presión a la cual se ocupan la mitad de los sitios ($\theta = 0,5$) y son específicos para el gas y la superficie. Ej: CO sobre carbón.

Isoterma de Adsorción de Langmuir

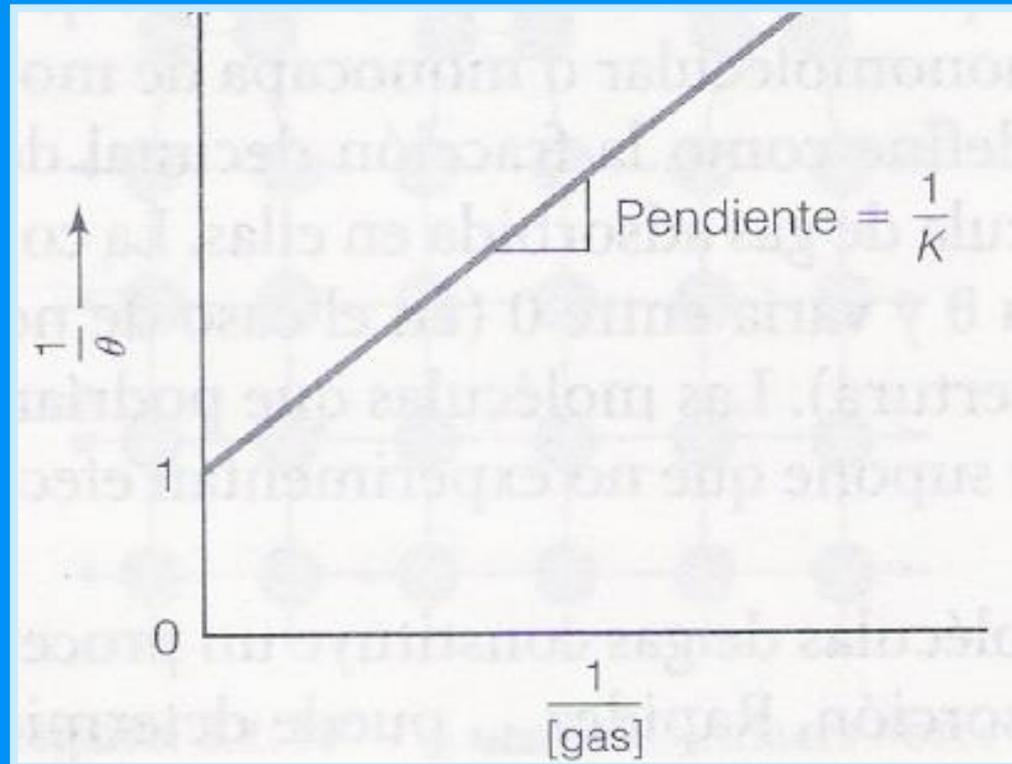
Fracciones de ocupación o recubrimiento de una superficie catalítica en función de la presión parcial del gas adsorbido.



Isoterma de Adsorción de Langmuir

La forma hiperbólica de la isoterma de Langmuir se resuelve con la rectificación al aplicar el doble recíproco:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K P_A} + 1$$



Isoterma de Adsorción de Langmuir

La dependencia de K con T se utiliza para calcular la entalpía de adsorción

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

Tabla 22.3 Calor de adsorción para gases sobre superficies

| Gas | Superficie sólida | $\Delta_{ads}H$ (kJ/mol) |
|----------------|-------------------|--------------------------|
| O ₂ | Cu(110) | 205 |
| O ₂ | Pd(110) | 200–350 |
| O ₂ | Pt(100) | 187–290 |
| H ₂ | Ni(111) | 95 |
| H ₂ | Pd(111) | 87 |
| H ₂ | Pt(100) | ~40 |
| H ₂ | Pt(111) | 75 |
| H ₂ | W(211) | 192 |
| CO | Cu(100) | 64–48 |
| CO | Ni(110) | 16–191 |
| CO | Ni(111) | 98–111 |
| CO | Pd(100) | 151 |
| CO | Pd(111) | 125 |
| CO | Pt(100) | 134 |
| CO | Pt(110) | 105–133 |

Fuente: G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Ithaca (Nueva York), Cornell University Press, 1981.

Etapas del Proceso Catalítico

- **Transporte de reactivos hasta la interfase**
- **Adsorción de los reactivos sobre el catalizador**
- **Reacción de superficie**
- **Desorción de los productos de reacción**
- **Transporte de los productos hacia el seno del gas**