

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

**PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DE ETANOL  
UTILIZANDO ALUMINAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Simoní Da Ros**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

# **PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DE ETANOL UTILIZANDO ALUMINAS**

**Simoní Da Ros**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, área de concentração em Desenvolvimento de processos agroindustriais e ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

**Orientadores:**  
**Prof. Marcio Schwaab**  
**Prof<sup>ª</sup>. Elisa Barbosa Coutinho**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Da Ros, Simoní  
PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DE ETANOL UTILIZANDO  
ALUMINAS / Simoní Da Ros.-2012.  
137 f.; 30cm

Orientador: Marcio Schwaab  
Coorientadora: Elisa Barbosa Coutinho  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Processos, RS, 2012

1. Produção de eteno 2. Reação de desidratação de etanol  
3. Catalisadores Ácidos 4. Dessorção de amônia à  
temperatura programada 5. Planejamento de experimentos e  
estimação de parâmetros I. Schwaab, Marcio II. Barbosa  
Coutinho, Elisa III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado**

**PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DE ETANOL UTILIZANDO  
ALUMINAS**

elaborada por  
**Simoní Da Ros**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Marcio Schwaab, D. Sc.**  
(Presidente/Orientador)

**Elisa Barbosa Coutinho, D. Sc (UFSM)**  
(Orientadora)

**Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, D. Sc. (UEM)**

**José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc (UFRJ)**

Santa Maria, 24 de setembro de 2012

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Jorge e Ligia, que muito me ajudaram e incentivaram o meu ingresso na pós-graduação.

À minha irmã Carol, por sempre me ajudar com todas as minhas dúvidas de química e não só de química.

Aos meus orientadores, Marcio Schwaab e Elisa Barbosa Coutinho, pela amizade, pelos ensinamentos e pela oportunidade concedida.

À professora Nádia Regina Camargo Fernandes Machado da Universidade Estadual de Maringá por me receber e disponibilizar os valiosos equipamentos para as análises de DTP.

Ao Valmir Calsavara, pela amizade e por investir várias horas do seu tempo me explicando sobre os experimentos de DTP.

Ao professor Sérgio Luiz Jahn, pelas suas sugestões e ensinamentos na reação de desidratação de etanol.

Ao professor Leandro Machado de Carvalho, pela amizade, ensinamentos e incentivo para meu ingresso na pós-graduação.

Aos meus colegas de graduação e mestrado, pelos momentos de descontração e amizade.

Ao Max, pelo apoio e incentivo sempre.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

A todos as outras pessoas que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

A todos, minha gradidão e carinho.

## **RESUMO**

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### **PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DE ETANOL UTILIZANDO ALUMINAS**

**AUTORA: SIMONÍ DA ROS**  
**ORIENTADORES: MARCIO SCHWAAB**  
**ELISA BARBOSA COUTINHO**  
Santa Maria, 24 de setembro de 2012.

Foram preparadas aluminas de transição investigando-se simultaneamente o efeito das variáveis de calcinação: temperatura, tempo e taxa de aquecimento, usando planejamento estatístico de experimentos. Modelos empíricos foram empregados para correlacionar as propriedades finais dos catalisadores às variáveis de calcinação. Foi observado que todas as variáveis de calcinação influenciam a concentração de sítios ácidos das aluminas. Além disso, efeitos de interação entre estas variáveis, bem como efeitos não lineares também são de fundamental importância para as propriedades finais deste catalisador. Estes efeitos só podem ser identificados com a variação simultânea das condições de calcinação através do uso do planejamento de experimentos. Foi observado que o uso de elevada taxa de aquecimento favorece a formação de aluminas com maior volume e tamanho de poros e, para curtos períodos de tempo de calcinação, elevada taxa de aquecimento também contribui para a formação de maior concentração de sítios ácidos. A caracterização dos sítios ácidos das aluminas foi realizada pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>). Esta caracterização indicou a presença de dois tipos de sítios ácidos na superfície destes materiais. Os dados de dessorção foram ajustados por um modelo que considera a cinética de dessorção e readsorção como reações de primeira ordem em um modelo de reator de mistura perfeita. A conversão de etanol foi maior para as aluminas com maior concentração de sítios ácidos, indicando uma relação entre a atividade das aluminas para a conversão de etanol e sua acidez. A seletividade para a formação de eteno também foi maior para as aluminas mais ácidas, enquanto que a seletividade para éter exibiu comportamento inverso. Portanto, o controle adequado de todas as condições de calcinação pode ser um método eficiente para ajustar as propriedades físicas e químicas finais de aluminas de transição, visando obter maior rendimento na produção de eteno a partir da desidratação de etanol.

**Palavras-Chave:** Catálise. Alumina. Planejamento de Experimentos. Calcinação. Propriedades texturais. Acidez. Reação de desidratação de etanol. Eteno.

## **ABSTRACT**

Dissertation for the degree of Process Engineering Master  
Graduate Program in Process Engineering  
Federal University of Santa Maria

### **ETHYLENE PRODUCTION FROM ETHANOL USING ALUMINAS**

**AUTHOR: SIMONÍ DA ROS**

**ADVISORS: MARCIO SCHWAAB**

**ELISA BARBOSA COUTINHO**

Santa Maria, September, 24th, of 2012.

Calcination variables, temperature, time and heating rate, used in obtaining different transition aluminas were simultaneously investigated using statistical experimental design. Empirical models correlating catalyst final properties and calcination conditions were employed. It was found that all calcination variables play fundamental roles on acidity of alumina catalyst. Furthermore, interaction effects among these variables and non-linear effects also are of fundamental importance for the final properties catalyst. Therefore, the use of simultaneous variation of calcination conditions through experimental design is of great importance in detecting such interactions. It was observed that the use of high heating rates favor the formation of pore with larger diameters and with high pore volume and, for short calcination time, high heating rate also contributes to the formation of higher concentration of acid sites. The acid sites characterization of transition aluminas were performed by temperature programmed desorption of ammonia ( $\text{NH}_3$ -DTP), which showed that there are two distinct acid sites on the surface these materials. The desorption dates were adjusted by a model in which the catalyst bed was considered as single continuously stirred tank reactor and the intrinsic kinetic was chosen to be of first order for adsorption and desorption. The ethanol conversion was higher for the alumina with higher acid sites concentration, suggesting a relationship between the activity of the alumina for the ethanol conversion and its acidity. The selectivity for the ethylene formation also was higher for the more acid aluminas, while the selectivity to ether presented opposite behavior. Therefore, a successful control of all calcination conditions can be an effective method to adjust the final physical and chemical properties of transition alumina catalyst, aiming the highest yield of ethylene from ethanol dehydration.

**Keywords:** Catalysis. Alumina. Experimental Design. Calcination. Textural Properties. Catalyst Acidity. Ethanol dehydration reaction. Ethylene.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>06</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>09</b>
<b>1.1 Alumina</b> .....	<b>09</b>
1.1.1 Desidratação térmica da boemita.....	11
1.1.2 Estrutura superficial da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
1.1.3 Síntese de aluminas de transição.....	17
<b>1.2 Métodos de caracterização à temperatura programada</b> .....	<b>20</b>
1.2.1 Dessorção à temperatura programada – aspectos experimentais.....	21
1.2.2 Análise Cinética de experimentos de DTP.....	22
<b>1.3 Produção de eteno e a desidratação catalítica de etanol</b> .....	<b>30</b>
1.3.1 Mecanismos da reação de desidratação de álcoois.....	32
<b>1.4 Modelagem cinética</b> .....	<b>36</b>
<b>1.5 Objetivos</b> .....	<b>37</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1 Síntese de aluminas de transição</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2 Planejamento de experimentos</b> .....	<b>39</b>
<b>2.3 Caracterização física</b> .....	<b>43</b>
2.3.1 Estrutura cristalina.....	43
2.3.2 Propriedades texturais.....	43
<b>2.4 Caracterização química</b> .....	<b>45</b>
<b>2.5 Modelagem dos experimentos de dessorção de amônia à temperatura Programada</b> .....	<b>46</b>
2.5.1 Balanço de massa na superfície.....	47
2.5.2 Caso 1 - Balanço de massa na fase gasosa - Reator de mistura perfeita (CSTR).....	49
2.5.3 Caso 2 - Balanço de massa na fase gasosa - Reator Tubular de Escoamento Contínuo (PFR).....	50
2.5.4 Caso 3 - Balanço de massa na fase gasosa – Modelo de Dispersão.....	51
<b>2.6 Métodos numéricos e estimação de parâmetros</b> .....	<b>54</b>
<b>2.7 Reação de desidratação catalítica de etanol</b> .....	<b>54</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>3.1 Planejamento de experimentos</b> .....	<b>57</b>
<b>3.2 Caracterização física</b> .....	<b>57</b>
3.2.1 Estrutura cristalina.....	57
3.2.2 Propriedades texturais.....	61
<b>3.3 Caracterização química</b> .....	<b>71</b>
3.3.1 O modelo do reator de mistura perfeita (CSTR).....	72
3.3.2 O modelo do reator tubular de escoamento contínuo (PFR).....	77
3.3.3 O modelo de dispersão axial .....	81
<b>3.4 Modelagem da acidez das aluminas de transição como função das variáveis de calcinação</b> .....	<b>82</b>
<b>3.5 Reação de desidratação catalítica de etanol</b> .....	<b>90</b>
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	<b>98</b>
<b>5. SUGESTÕES</b> .....	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>102</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>115</b>



## INTRODUÇÃO

Olefinas leves são produtos básicos para muitas aplicações na indústria do petróleo. Entre elas, o etileno é a olefina mais amplamente produzida, sendo intermediário na produção de óxido de etileno e de polímeros como polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET) e cloreto de polivinil (PVC) (ZHANG *et al.*, 2008). Praticamente toda a produção mundial de eteno é baseada no craqueamento de nafta e do gás liquefeito de petróleo (ZOTOV *et al.*, 2011).

Devido à limitada fonte de recursos fósseis, sua distribuição irregular no mundo e os altos preços do óleo cru, a produção de eteno a partir da desidratação de álcoois, principalmente bioetanol, tende a se tornar uma alternativa competitiva; e tem atraído a atenção de pesquisadores. Aliado a isto, no Brasil, o segundo maior produtor mundial de bioetanol (DEMIRBAS, 2011), a produção deste biocombustível continua em expansão, devido ao crescente investimento em pesquisas relacionadas ao melhoramento de microorganismos, favoráveis condições climáticas e baixos custos de produção. Além disso, a produção de eteno a partir do bioetanol possui como principal vantagem contribuir para a redução de gases do efeito estufa, uma vez que, no ciclo de crescimento das plantas, energia solar, dióxido de carbono e água são combinados para formar cadeias poliméricas de açúcares, de forma que o CO<sub>2</sub> atmosférico é fixado na planta na forma de celulose e hemicelulose que podem ser convertidos a bioetanol e posteriormente a eteno (HUBER *et al.*, 2006).

A reação de formação de eteno a partir da desidratação do etanol é endotérmica e, dependendo do catalisador, pode ocorrer em temperaturas entre 240 e 450 °C. Os custos do processo são fortemente dependentes do rendimento de produção de eteno, o qual depende, principalmente, das características do catalisador. (KAGYRMANOVA *et al.*, 2011). Alumina foi o primeiro catalisador estudado para a desidratação de álcoois, que é amplamente conhecida por ocorrer em sítios ácidos (SHI e DAVIS, 1995). No entanto, apesar do extensivo número de pesquisas nesta área, não há consenso sobre o mecanismo de reação na superfície da alumina, nem mesmo sabe-se ao certo qual é de fato a natureza dos sítios ácidos envolvidos.

Catalisadores de alumina são constituídos por fases termodinamicamente instáveis, caracterizadas por possuírem baixa cristalinidade, alta área específica, elevada porosidade, estabilidade mecânica e características ácidas (ZHANG *et al.*, 2002). Estes materiais são formados pela desidratação térmica de hidróxidos de alumínio, como as chamadas bayerita,

gibbsite e boemita, e suas propriedades estão relacionadas ao grau de desidratação e desidroxilação destes materiais precursores.

Durante o tratamento térmico, a perda de água superficial e estrutural origina sítios ácidos na superfície das aluminas. A natureza e a concentração destes sítios dependem fortemente das condições térmicas utilizadas. O aumento da temperatura modifica o número de sítios ácidos de Lewis expostos, assim como sua natureza, devido à difusão dos átomos de alumínio e o rearranjo da estrutura (WILSON; MC CONNELL, 1980; XU e SMITH, 2012). Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted dependem da concentração e da natureza dos grupos hidroxila capazes de permanecer estáveis até certa temperatura, assim como da morfologia das partículas da superfície. Já a morfologia da superfície, por sua vez, é influenciada pela origem da forma de alumínio hidratado e da rota de síntese empregada (DIGNE *et al.*, 2004; MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008; NORTIER *et al.*, 1990).

Devido ao vasto número de variáveis que podem ser modificadas, desde a etapa de síntese do hidróxido de alumínio até o tratamento térmico final, a maioria das pesquisas experimentais na síntese de aluminas estuda cada variável do processo de forma separada. Isto impede a observação de efeitos de interações entre as variáveis estudadas e a otimização global das condições de preparo é prejudicada (NELE *et al.*, 1999). As condições de tratamento térmico: temperatura, tempo e taxa de aquecimento são de extrema importância, pois governam as transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de desidratação térmica das formas precursoras das aluminas. Entretanto, a taxa de aquecimento ainda é omitida como variável experimental na maioria dos estudos, além de que as variáveis de calcinação podem interagir entre si e produzir resultados diferentes nas propriedades do catalisador. O uso do planejamento de experimentos permite realizar uma análise mais consistente e quantitativa do efeito das variáveis experimentais sobre as propriedades de interesse do catalisador. Como todas as variáveis são simultaneamente alteradas em cada experimento, torna-se necessário ajustar um modelo matemático a fim de entender o efeito das variáveis independentes investigadas sobre as propriedades de interesse observadas. Além de que o uso de uma equação pode contribuir para melhor quantificar o efeito destas variáveis.

Neste trabalho, aluminas de transição foram obtidas utilizando diferentes condições de calcinação nas quais foram variadas a temperatura final, o tempo de permanência nesta temperatura e a taxa de aquecimento. Objetivou-se correlacionar as propriedades ácidas das aluminas com as condições de síntese e observar seu efeito na produção de eteno e também avaliar o efeito das variáveis de síntese sobre a estrutura cristalina e características texturais

destas aluminas. Para tanto, as variáveis de calcinação foram modificadas simultaneamente utilizando um planejamento estatístico de experimentos. As aluminas foram caracterizadas quanto as suas propriedades físico-químicas: estrutura, pela técnica de difração de raios-X, propriedades texturais, pela técnica de fisissorção estática de N<sub>2</sub> a -196 °C, características ácidas, pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>), e quanto a sua atividade catalítica na reação de desidratação de etanol. As propriedades das aluminas foram relacionadas às variáveis de calcinação através do ajuste de modelos empíricos, a fim de determinar e quantificar, simultaneamente, a influência destas variáveis.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Alumina

O termo alumina é utilizado para designar diferentes tipos de materiais. Na área da cerâmica, o termo alumina denomina o óxido de alumínio com estrutura termodinamicamente estável, comumente referido como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este material é obtido após o tratamento térmico, acima de 1200 °C, de qualquer tipo de hidróxido ou óxido de alumínio (MORTERRA e MAGNACCA, 1996). Devido às suas características, como elevado ponto de fusão e dureza, as quais lhe conferem elevada estabilidade térmica e mecânica, a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é utilizada em aplicações elétricas, abrasivos, acessórios de turbinas a gás, acessórios de foguetes, entre outras aplicações (SARIKAYA *et al.*, 2001).

Já no campo da catálise, o termo alumina é utilizado para referenciar as fases cristalinas precursoras da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também chamadas de aluminas de transição (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003). Estas por sua vez, são estruturas metaestáveis, isto é, são fases termodinamicamente instáveis, mas que persistem porque a transição para a fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual é a mais estável termodinamicamente por possuir menor energia de Gibbs molar, é cineticamente impedida (ATKINS e DE PAULA, 2006). Estes materiais são caracterizados por possuírem baixa cristalinidade, alta área específica, elevada porosidade, estabilidade térmica, mecânica e características ácidas, sendo por isso de grande interesse em aplicações catalíticas (ZHANG *et al.*, 2002).

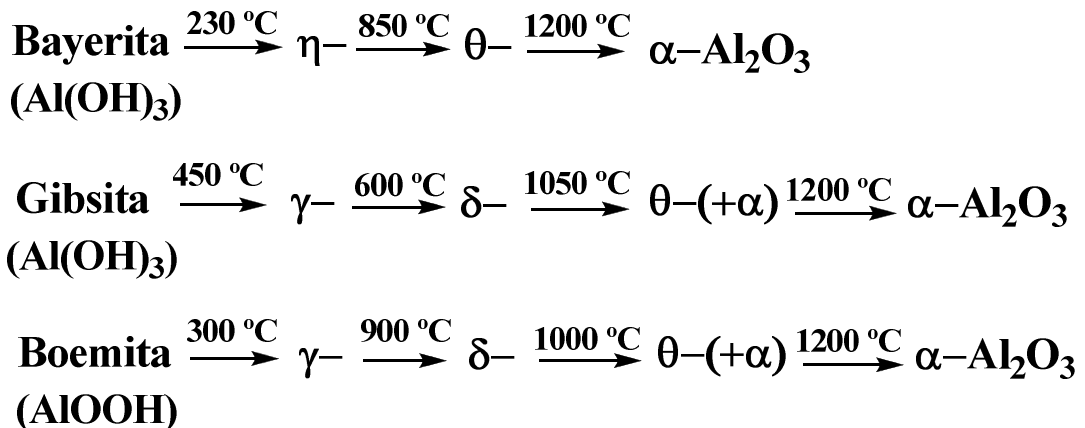
Entre as aluminas de transição, a  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possui grande importância na indústria petroquímica, pois este material é utilizado como catalisador, por exemplo, em reações de craqueamento, isomerização e desidratação de álcoois (CAI *et al.*, 2003; KROKIDIS *et al.*, 2001; MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008). Quando utilizada como suporte, a alumina permite a dispersão de vários tipos de fases ativas, como Ni ou ligas metálicas de Pt-Re, para uso em reações de reforma, e Co-Mo, para uso em reações de hidrodessulfurização, hidrogenitrogenação e hidrocraqueamento, além de óxidos metálicos, como Mn, Co, Cu, Zn, V, Fe, Bi e Ti, para uso em reações de oxidação de compostos orgânicos (SEO *et al.*, 2008; IONESCU *et al.*, 2002; DIGNE *et al.*, 2004; BRITTO e RANGEL, 2008).

As aluminas de transição são formadas através da desidratação térmica de trihidróxidos de alumínio, Al(OH)<sub>3</sub> - bayerita e gibsita, e monohidróxidos de alumínio, AlOOH - boemita e diáspora, e são classificadas de acordo com o grau de desidratação e

desidroxilação destes materiais precursores (MORTERRA e MAGNACCA, 1996; TRUEBA e TRASATTI, 2005; PECHARROMÁN *et al.*, 1999).

Durante o processo de calcinação, modificações estruturais e morfológicas dão origem a diferentes aluminas, dependendo das condições térmicas utilizadas (DABBAGH *et al.*, 2010). Desta forma, a classificação das aluminas de transição tem sido relacionada à temperatura empregada no processo de desidratação térmica. Quando a temperatura utilizada é baixa, entre 500 e 800 °C, as aluminas são chamadas de fases de transição de baixa temperatura, como por exemplo, as fases  $\gamma$ - e  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Já quando a temperatura empregada na desidratação é mais elevada, acima de 800 °C, as aluminas são denominadas como fases de transição de elevada temperatura, como as fases  $\delta$ -,  $\theta$ - e  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (MORTERRA e MAGNACCA, 1996).

As diferenças estruturais entre aluminas de transição são principalmente devido a diferentes arranjos dos átomos de alumínio na estrutura, o que confere a estes materiais diferentes concentrações de sítios ativos em sua superfície (KROKIDIS *et al.*, 2001, WANG *et al.*, 1998; WILSON e MC CONNELL, 1980). De fato, as fases  $\eta$ -,  $\gamma$ - são mais ácidas do que as fases,  $\delta$ -,  $\theta$ - e  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, a fase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta caráter básico mais pronunciado que as outras aluminas, sendo a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fase menos ativa (CARRE *et al.*, 2008). A Figura 1.1 exibe um esquema da evolução térmica para as aluminas de transição, de acordo com o material precursor e a temperatura de calcinação.



**Figura 1.1** - Fases de transição entre o hidróxido de alumínio e a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (MORTERRA e MAGNACCA, 1996).

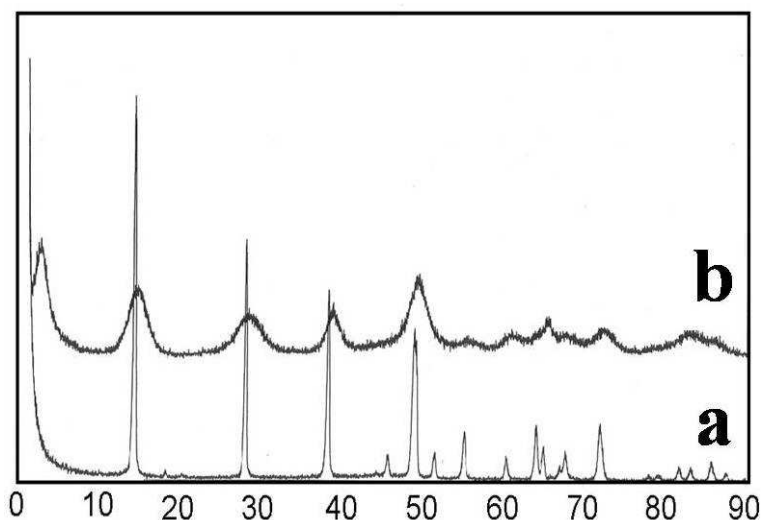
Nota-se que a natureza das aluminas de transição depende fortemente de seu material precursor. Assim, na decomposição térmica da bayerita ocorrem as transições de fase da  $\eta$  para  $\theta$  para  $\alpha$ , enquanto que a decomposição térmica da boemita origina as transições de  $\gamma$  para  $\delta$  para  $\theta$  para  $\alpha$  (PECHARROMÁN *et al.*, 1999). No entanto, a temperatura na qual as

transições de fase são observadas é algumas vezes variável e depende, além das condições térmicas de desidratação, do processo de síntese e do tipo do hidrato de alumínio precursor (WILSON, 1979; KOSUGE e OGATA, 2010).

### 1.1.1 Desidratação térmica da boemita

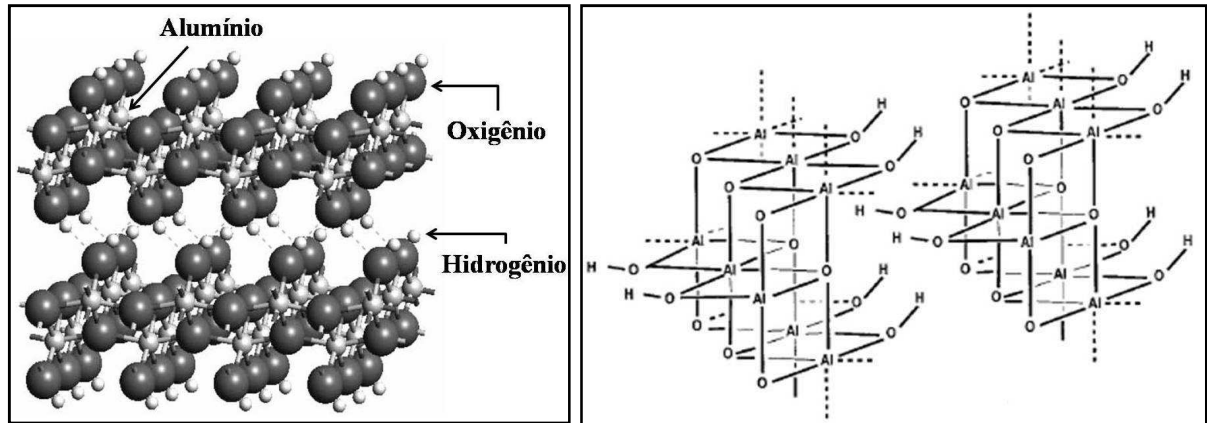
A boemita é encontrada na natureza em minérios de bauxita e em algumas argilas (SANTOS *et al.*, 2009a). Este material é caracterizado por reflexões agudas e intensas em um difratograma de raios - X, devido à sua cristalinidade.

Denomina-se na literatura de pseudoboemita o monohidróxido de alumínio com baixa cristalinidade (SANTOS *et al.*, 2009b), a qual pode ser obtida com menores temperaturas de síntese. Por esta razão, a pseudoboemita apresenta mais água em sua estrutura, além de maior área específica em relação à boemita. Entretanto, boemita e pseudoboemita diferem apenas quanto ao tamanho de seus cristais (TETTENHORST e HOFMANN, 1980). Na Figura 1.2, tem-se um perfil típico de difração de raios - X da boemita e da pseudoboemita, onde se observam picos mais largos para a pseudoboemita, devido à sua menor cristalinidade (SANTOS *et al.*, 2009a).



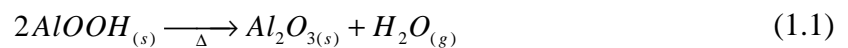
**Figura 1.2** - Difratograma de raios - X de (a) boemita bem-cristalizada e (b) pseudoboemita. Observa-se o alargamento das bandas de difração nas mesmas posições da boemita (SANTOS *et al.*, 2009a).

A boemita apresenta uma estrutura ortorrômbica (com três eixos mutuamente perpendiculares), constituída por átomos de alumínio circundados por seis átomos de oxigênio e/ou grupos hidroxila. Essa coordenação octaédrica forma camadas ligadas por ligações de hidrogênio, Figura 1.3 (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008; KROKIDIS *et al.*, 2001).



**Figura 1.3** - Estrutura atômica da boemita (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008; KROKIDIS *et al.*, 2001).

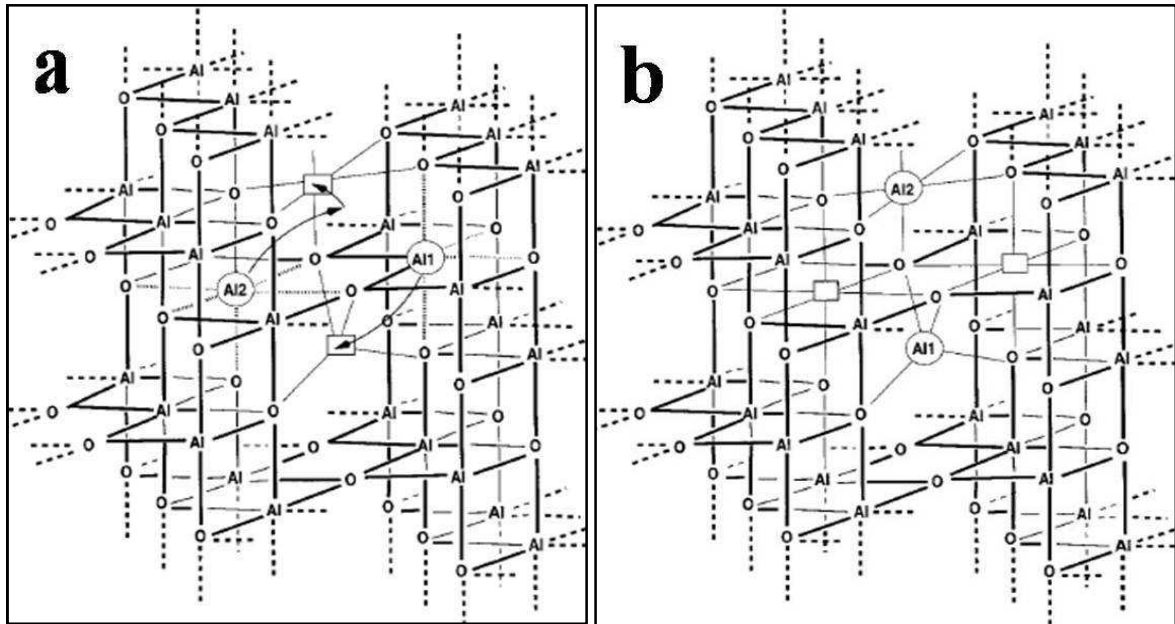
A desidratação da boemita tem sido relatada como uma reação topotática (WILSON e MC CONNELL, 1980; NORTIER *et al.*, 1990). Isso significa que os planos cristalográficos da estrutura formada após a desidratação e suas respectivas áreas estão relacionados à natureza da boemita precursora, havendo apenas pequenas modificações. As transições de fase ocorrem através de transformações pseudomórficas, ou seja, a morfologia das nanopartículas permanece inalterada (KROKIDIS *et al.*, 2001; DIGNE *et al.*, 2004). Sua reação de decomposição é representada na Equação (1.1).



Durante o tratamento térmico, no interior da estrutura, água é eliminada através de diferentes processos: a baixas temperaturas, moléculas de água reagem e formam grupos Al-OH na superfície, enquanto que a temperaturas mais elevadas, grupos hidroxila adjacentes na superfície condensam, liberando moléculas de água e diminuindo o número de coordenação dos átomos de alumínio, formando assim, sítios ácidos de Lewis (PERI e HANNAN, 1960; FITZGERALD *et al.*, 1997). A água formada torna-se vapor e difunde para fora das partículas, formando microporos e maior área específica. Quando a desidratação não é completa, certo número de átomos de hidrogênio e grupos hidroxila pode permanecer dentro da estrutura, podendo gerar restrições estéricas e, assim, defeitos cristalinos. Porém, quando a desidratação é dita completa, a estrutura resultante contém átomos de alumínio localizados em sítios octaédricos e espaços vazios distribuídos entre as camadas (KROKIDIS *et al.*, 2001; XU e SMITH, 2012).

Outra modificação estrutural devido ao aquecimento subsequente é a migração dos átomos de alumínio para os espaços vazios criados pela perda de água entre as camadas

(KROKIDIS et al., 2001). A migração dos átomos de alumínio, por sua vez, muda a posição destes espaços vazios na estrutura e governa a cinética de transição de fases, Figura 1.4 (WILSON e MC CONNELL, 1980; XU e SMITH, 2012).



**Figura 1.4** – Representação de migrações de átomos de alumínio durante a desidratação térmica de boemita. (a) Migração para sítios tetraédricos e octaédricos; (b) Nova localização dos espaços vazios após a migração (KROKIDIS *et al.*, 2001).

A primeira fase formada após a desidratação térmica da boemita é a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e distorção tetragonal. Esta distorção tetragonal, já verificada experimentalmente, ocorre devido à contração dos parâmetros de rede  $a$  e  $b$  em torno de 3% e de 30%, respectivamente, em relação aos parâmetros da boemita, devido ao colapso das ligações de hidrogênio entre as camadas, em consequência da perda de água (DIGNE *et al.*, 2004; NORTIER *et al.*, 1990; WILSON e MC CONNELL, 1980). Aquecimento adicional da estrutura resulta em uma diminuição da distorção, chegando o mais próximo da célula unitária cúbica ideal para a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir da simulação da dinâmica molecular do processo de desidratação da boemita, relata-se que a estrutura mais estável para a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contém em torno de 25% dos alumínio da estrutura em posições tetraédricas (KROKIDIS *et al.*, 2001).

A estrutura da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é usualmente referida como constituída por espinélios defeituosos (MORTERRA e MAGNACCA, 1996; TRUEBA e TRASATTI, 2005; WILSON, 1979). Este termo deriva do espinélio mineral Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, no qual a célula unitária primitiva é formada por duas unidades moleculares AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, onde A e B são cátions e X são ânions. Quatro células unitárias primitivas se combinam para formar a célula unitária cúbica



convencional de um espinélio, resultando em 24 cátions, 32 ânions e 96 interstícios, dos quais 64 são tetraédricos e 32 são octaédricos. Para o espinélio  $\text{Mg-Al}_2\text{O}_4$ , 8 sítios tetraédricos são ocupados pelo cátion divalente  $\text{Mg}^{2+}$  e 16 sítios octaédricos pelo cátion trivalente  $\text{Al}^{3+}$  (SICKAFUS e WILLS, 1999).

Para as aluminas de transição, os átomos de magnésio no espinélio são substituídos por átomos de alumínio (IONESCU *et al.*, 2002). A presença de apenas átomos de alumínio distribuídos entre sítios tetra e octaédricos, faz com alguns sítios permaneçam vazios, o que explica o caráter metaestável destes materiais (WANG *et al.*, 1998; NORTIER *et al.*, 1990). Relata-se que para a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dos 24 sítios que podem aceitar um cátion, somente 21,333 deles são ocupados, gerando 2,667 espaços vazios, também chamados de vacâncias ou defeitos catiônicos, por célula unitária. O número de defeitos catiônicos para a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode ser ainda maior, quando a estrutura da boehmita precursora não for totalmente desidroxilada durante a desidratação térmica. Isto porque, para preservar a neutralidade eletrônica, um defeito catiônico é criado, para cada íon OH remanescente (WANG *et al.*, 1999). A localização destes defeitos catiônicos na estrutura 'bulk' da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  já foi muito discutida e alguns autores concluem que eles são distribuídos aleatoriamente entre sítios tetra e octaédricos (TRUEBA e TRASATTI, 2005).

### 1.1.2 Estrutura superficial da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

As propriedades ácidas de aluminas de transição foram avaliadas por Pines e Haag (1960), os quais demonstraram que aluminas de transição de alta pureza, mais especificadamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , geram elevada conversão na reação de isomerização de ciclohexano a metilciclopentano e na desidratação de 1-butanol. Nestes estudos, também foi exibido que trimetil-amina é quimicamente adsorvida sob a superfície destes materiais e que indicadores que formam complexos coloridos quando adsorvidos sob ácidos de Lewis, como leucobases de violeta cristal e verde de malaquita, produzem as mesmas cores quando adsorvidos sob estas aluminas, indicando a complexação destes indicadores nos sítios ácidos presentes na alumina (PINES e HAAG, 1960).

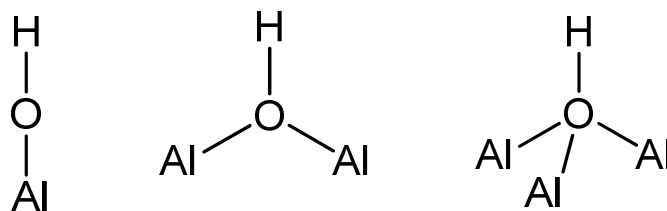
A partir destes estudos, importantes propriedades catalíticas foram associadas aos sítios ácidos criados na superfície da alumina durante a remoção de grupos hidroxila acima de 400 °C (PERI, 1965a). Os trabalhos pioneiros tentaram identificar as espécies presentes na superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando espectroscopia de infravermelho (PERI, 1965b). Esta técnica baseia-se na medida da absorvância quando radiação infravermelha é incidida sobre a

amostra. O espectro vibracional depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações químicas e da geometria entre os átomos, atuando como a impressão digital do composto e auxiliando em sua identificação (SILVERSTEIN e BASSLER, 1994).

No entanto, o espectro obtido para as aluminas de transição apresenta picos largos e mal resolvidos, devido ao grande número de grupos OH e diferentes ligações de hidrogênio, além de depender das condições de tratamento de análise da amostra. Por estes motivos, por muitos anos, pesquisadores apresentaram diferentes descrições para a superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (DIGNE *et al.*, 2002, 2004).

Ao observar três picos no espectro de infravermelho de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , Peri e Hannan (1960) atribuíram estes picos a três diferentes grupos OH em sua superfície. Mais tarde, Peri (1965c) propôs um modelo para a superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no qual os grupos OH remanescentes após a desidratação seriam diferenciados pelo número de ânions oxigênio vizinhos. Segundo este modelo, grupos OH condensariam durante a desidratação, havendo dessorção de água e deixando átomos de alumínio incompletamente coordenados. No entanto, este modelo considerou haver apenas uma face da estrutura cristalina exposta, com todos os átomos de alumínio em posições octaédricas.

Outros pesquisadores, afirmaram que os grupos hidroxila na superfície poderiam estar ligados coordenadamente a mais de um átomo de alumínio (TSYGANENKO e FILIMONOV, 1973), Figura 1.5. Além disso, tanto átomos de alumínio em posições tetraédricas, como em octaédricas poderiam ficar expostos após a desidratação.

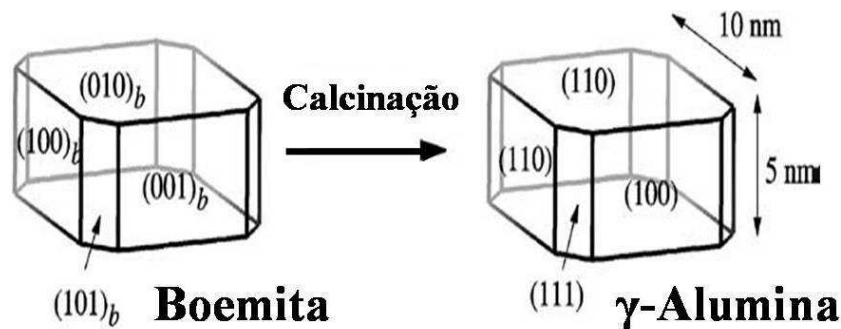


**Figura 1.5** – Grupos hidroxila presentes na superfície da  $\gamma$ -alumina, conforme modelo de Tsyganenko e Filimonov (TSYGANENKO e FILIMONOV, 1973).

Os grupos hidroxila presentes na superfície de aluminas de transição, foram, mais tarde, diferenciados por suas cargas elétricas, as quais estariam relacionadas ao número de coordenação do grupo hidroxila e ao número de coordenação dos átomos de alumínio vizinhos (MORTERRA e MAGNACCA, 1996). Supôs-se haver cinco grupos diferentes de espécies -OH na superfície da alumina, com diferentes cargas e, portanto, diferentes graus de acidez. No entanto, mudanças estruturais devido à migração de átomos de alumínio, e

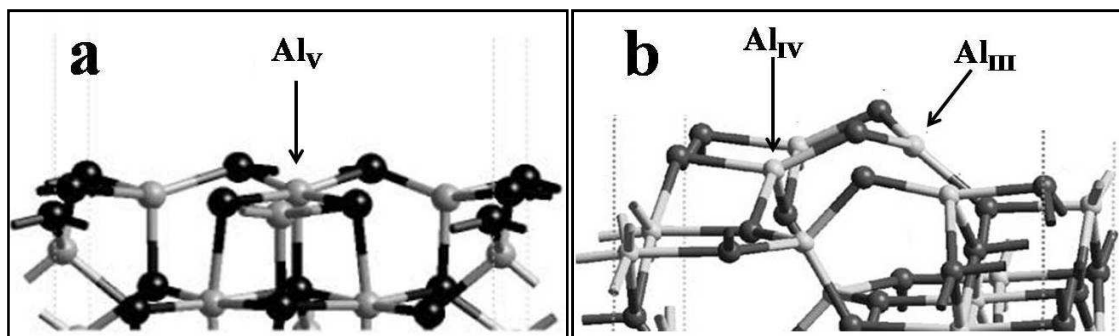
conseqüente transição de fase, com o aumento da temperatura, além da possibilidade de rehidratação da superfície não foram abordados (MORTERRA e MAGNACCA, 1996).

Através de cálculos da teoria do funcional de densidade (*DFT-Density Functional Theory*), foi obtido um modelo mais realístico da superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que leva em conta o processo de rehidratação da superfície em função da temperatura. Neste modelo, as superfícies expostas da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são definidas de acordo com a morfologia da boemita precursora, assumindo que a transformação da boemita para a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorra conforme uma reação topotática, Figura 1.6 (DIGNE *et al.*, 2002, 2004).



**Figura 1.6** – Transformação topotática da boemita em  $\gamma$ -alumina com as orientações de superfície correspondentes definidas por  $(hkl)$  índices de Miller (DIGNE *et al.*, 2004).

Nestes estudos, previsões teóricas estimam que a superfície  $110$  represente 74% da área específica total, seguida da superfície  $100$ , com 16% e da  $111$ , com 10% (DIGNE *et al.*, 2004). Estes valores foram também demonstrados experimentalmente, pela análise de microscopia eletrônica de transmissão (NORTIER *et al.*, 1990). Segundo estes estudos, a superfície de índice de Miller  $100$ , quando totalmente desidratada, apresenta átomos de alumínio em configurações octaédricas, com cinco coordenações ( $Al_V$ ), ilustrado na Figura 1.7(a). Já a superfície  $110$ , quando totalmente desidratada, apresenta dois tipos de coordenação para os átomos de alumínio, Figura 1.7(b). Destes dois tipos presentes, 75% apresentam quatro coordenações em configurações octaédricas ( $Al_{IV}$ ) e os 25% restantes, localizados em configurações tetraédricas, apresentam três coordenações ( $Al_{III}$ ). A superfície  $111$  apresenta empilhamento alternado de átomos de alumínio e oxigênio, conferindo certa polaridade à estrutura (DIGNE *et al.*, 2004).



**Figura 1.7** – Representação de átomos de alumínio incompletamente coordenados na superfície da  $\gamma$ -alumina (DIGNE *et al.*, 2002, 2004).

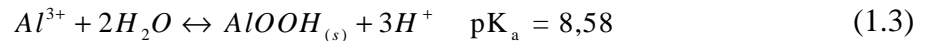
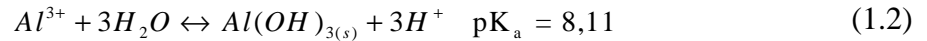
Átomos de alumínio apresentam orbitais p vazios, conferindo a este elemento a capacidade de atuar como ácido de Lewis recebendo pares de elétrons (MORENO, 2009). A natureza e a concentração de sítios ácidos expostos na superfície de aluminas dependem fortemente das condições utilizadas no tratamento térmico. O aumento da temperatura modifica o número de sítios ácidos de Lewis expostos, assim como sua natureza, devido à difusão dos átomos de alumínio, a perda de água e ao rearranjo da estrutura (WILSON e MC CONNELL, 1980; XU e SMITH, 2012). Dependendo do número de coordenação do alumínio, da coordenação dos átomos vizinhos e do potencial eletrostático local da superfície, a densidade eletrônica do alumínio pode modificar-se, influenciando na sua capacidade de receber elétrons e modificando a força ácida destes centros (DIGNE *et al.*, 2004).

Reporta-se que a superfície da alumina também possui certo número de sítios ácidos de Brønsted, devido à presença de grupos hidroxilas, mesmo sob elevadas temperaturas (830 °C) (DIGNE *et al.*, 2004). A concentração e a natureza destes sítios dependem da estabilidade destes grupos hidroxilas a uma dada temperatura, assim como da morfologia da superfície exposta. A morfologia, por sua vez, é influenciada pelo procedimento de síntese do hidróxido de alumínio precursor (DIGNE *et al.*, 2004; MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008; NORTIER *et al.*, 1990).

### 1.1.3 Síntese de aluminas de transição

Assim como as condições de tratamento térmico influenciam nas propriedades catalíticas da alumina, as diferentes metodologias de síntese deste material também têm influência sobre as características finais deste catalisador.

Tradicionalmente, a formação de hidróxido de alumínio é obtida pelo processo sol-gel, através da precipitação de íons alumínio em solução com a adição de algum tipo de hidróxido que permita o controle do pH, conforme as reações representadas abaixo (SUN *et al.*, 2008).



A estrutura e a cristalinidade do hidróxido de alumínio resultante, como boemita ou gibsitita, irá depender da fonte de alumínio empregada e principalmente do pH da reação. Óxidos de alumínio são solúveis em água em pH abaixo de 4 e acima de 9 e é entre estes valores que ocorre a precipitação. Neste intervalo, o controle do pH é fundamental, pois governa as espécies catiônicas de alumínio presentes em solução. Além disso, o tempo da reação de precipitação, também chamado de etapa de envelhecimento, a temperatura e o solvente também influenciam as propriedades do hidróxido de alumínio precipitado (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008; CHUAH *et al.*, 2000).

Entre as fontes de alumínio empregadas, os nitratos e os alcóxidos são comuns, pois hidrolisam à temperatura ambiente. Quanto maior a cadeia do alcóxido, mais lenta é sua hidrólise, o que também pode modificar as propriedades do hidróxido de alumínio precipitado (AIROLDI, 2004; MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008).

A influência do tempo de reação de precipitação durante a síntese da boemita sobre a estabilidade térmica e as características texturais da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> final, também é decisiva (CHUAH *et al.*, 2000). Longos períodos de tempo de digestão do hidróxido de alumínio, precipitado a partir de nitrato de alumínio e hidróxido de amônio (pH 6), resulta em  $\gamma$ -aluminas com maior cristalinidade, área específica, tamanho e volume de poros após a calcinação. Mesmo após calcinação a 1200 °C por 12 h, amostras digeridas por mais tempo apresentam maior área específica (68 m<sup>2</sup>/g) do que amostras não digeridas (7,7 m<sup>2</sup>/g). Além disso, a transição de fase para a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é desacelerada nas amostras digeridas por mais tempo, pois quanto maior a cristalinidade do hidróxido precipitado, menor é o número de defeitos catiônicos superficiais e, portanto, o processo de sinterização é desacelerado. No entanto, o efeito do tempo de precipitação sobre a acidez da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi totalmente esclarecido.

Um dos maiores problemas na utilização da alumina é sua desativação, causada pela deposição de coque, obstruindo os poros e impedindo a difusão de reagentes e produtos para dentro e para fora das partículas do catalisador (VAUDRY *et al.*, 1996). A fim de aumentar a estabilidade térmica deste material, esforços têm sido concentrados na síntese de aluminas mesoporosas (diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm) que mantenham o arranjo ordenado dos poros após a calcinação (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008). Para tanto, o uso de

diferentes surfactantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos, os quais atuam como agentes direcionadores de estrutura têm sido propostos (QU *et al.*, 2005; NIESZ *et al.*, 2005; KOSUGE e OGATA, 2010).

A formação de aluminas mesoporosas utilizando surfactantes aniônicos se beneficia da interação eletrostática entre o ânion do surfactante e as espécies catiônicas de alumínio (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008). Áreas superficiais tão altas quanto 810 m<sup>2</sup>/g são relatadas para aluminas sintetizadas usando policátions de alumínio e sais de sódio de ácidos carboxílicos de cadeia longa, como ácido láurico e palmítico, como agentes surfactantes, após a calcinação a 450 °C, sob atmosfera de nitrogênio (VALANGE *et al.*, 2000).

Surfactantes catiônicos, como sais quaternários de amônio, e não-iônicos, como cadeias de óxido de polietileno e polipropileno interligadas, também têm sido empregados, induzindo a formação de macroporos na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que aumentam a conversão para a desidratação de etanol (MARTINS *et al.*, 2011).

No entanto, há algumas desvantagens quanto ao uso de surfactantes. Além do maior custo dos reagentes, a remoção do surfactante durante o tratamento térmico pode resultar no colapso da estrutura do óxido de alumínio, devido à menor densidade de ligações Al-O-Al (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008). A presença de impurezas remanescentes devido à remoção incompleta do surfactante também pode ocorrer (HOU, 2005). Além disso, as aluminas sintetizadas a partir destes materiais podem não ser tão estáveis termicamente, uma vez que estes materiais têm sido testados por curtos períodos de tempo (1 ou 2 h de tratamento térmico) (KOSUGE e OGATA, 2010; MARTINS *et al.*, 2011).

A partir da decomposição térmica das formas hidratadas de alumínio, ocorrem transições de fase com o aumento da temperatura de calcinação (CAI *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2008). Modificações nas propriedades texturais com o aumento desta temperatura também são bem definidas: a média do diâmetro dos poros costuma aumentar, enquanto o volume de poros e a área específica diminuem até haver o colapso da estrutura quando a fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é formada (SEO *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2008).

Devido ao vasto número de variáveis que podem ser modificadas no preparo de aluminas, desde a etapa de precipitação do hidróxido de alumínio até o tratamento térmico final, a maioria das pesquisas experimentais na síntese de aluminas analisa cada variável do processo de síntese de forma separada, isto é, uma variável é modificada enquanto todas as outras são mantidas fixas. Desta forma, o efeito de interações entre as variáveis de preparo não são observadas e a otimização global das condições de preparo do catalisador não é alcançada (NELE *et al.*, 1999).

Neste contexto, as condições de tratamento térmico, como temperatura, tempo e taxa de aquecimento são de extrema importância, pois governam as transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de desidratação térmica das formas precursoras das aluminas de transição. Apesar de alguns trabalhos já terem observado que a taxa de aquecimento influencia em certas propriedades de aluminas (VENKATESH e RAMANAN, 2002; YADA *et al.*, 1997), esta variável experimental ainda é negligenciada em vários estudos (KOSUGE e OGATA, 2012; CHO *et al.*, 2009; RINALDI e SCHUCHARDT, 2004). As variáveis de calcinação podem influenciar-se mutuamente e produzir resultados inesperados nas propriedades do catalisador. O uso do planejamento de experimentos, neste caso, permite realizar uma análise mais consistente e quantitativa do efeito das variáveis experimentais sobre as propriedades de interesse do catalisador, uma vez que todas as variáveis são alteradas ao mesmo tempo em cada experimento.

## 1.2 Métodos de caracterização à temperatura programada

A caracterização estrutural da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é comumente realizada por técnicas como espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. Entretanto, quando o objetivo é mensurar a acidez, adsorção de bases como monóxido de carbono (MORTERRA *et al.*, 1994), piridina (TOPSØE *et al.*, 1981), 2,6 - dimetilpiridina (CARRE *et al.*, 2010) e amônia (JOLY *et al.*, 1993; ABELLO *et al.*, 1995) são bastante comuns. Reações modelo como a desidratação de ciclopentanol a ciclopenteno, etanol a eteno e isopropanol a propeno, entre outras, também são muito utilizadas como técnicas para caracterizar a acidez (CARRE *et al.*, 2008; CARRE *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2011; TUREK *et al.*, 2005).

As técnicas à temperatura programada (TPx's) permitem a caracterização das interações químicas entre reagentes gasosos e substâncias sólidas (KANERVO, 2003). Estas técnicas são muito empregadas na caracterização de catalisadores sólidos heterogêneos e possuem a valiosa vantagem de permitirem que o comportamento cinético do catalisador seja mensurado nas mesmas condições de temperatura e pressão das reações onde o mesmo é empregado (KANERVO *et al.*, 2006).

Dentre os métodos TPx's, está a redução a temperatura programada (TPR), onde H<sub>2</sub> gasoso é geralmente utilizado como agente redutor, a oxidação a temperatura programada (TPO), onde O<sub>2</sub> é geralmente empregado como agente oxidante, e a dessorção a temperatura programada (DTP) (NIEMANTSVERDRIET, 2000). Estas técnicas podem ser consideradas

técnicas transientes, uma vez que a resposta do sistema é obtida em função de uma mudança conhecida de temperatura, permitindo a detecção das transformações físicas e químicas que ocorrem no sistema (LINDE, 1997; KANERVO, 2003). Devido a isso, os métodos TPx's são usados como ferramenta quantitativa e qualitativa de análise para avaliação da influência de diferentes fatores nas propriedades de catalisadores heterogêneos.

### 1.2.1 Dessorção a temperatura programada – Aspectos experimentais

Em experimentos de DTP, uma pequena quantidade de catalisador é saturada com um gás em sua superfície e um aumento programado da temperatura provoca a dessorção dos produtos da reação na superfície do catalisador, os quais são monitorados continuamente (NIEMANTSVERDIET, 2000). A temperatura na qual a dessorção inicia está relacionada com a energia das ligações na superfície do sólido (BHATIA e BELTRAMINI, 1990).

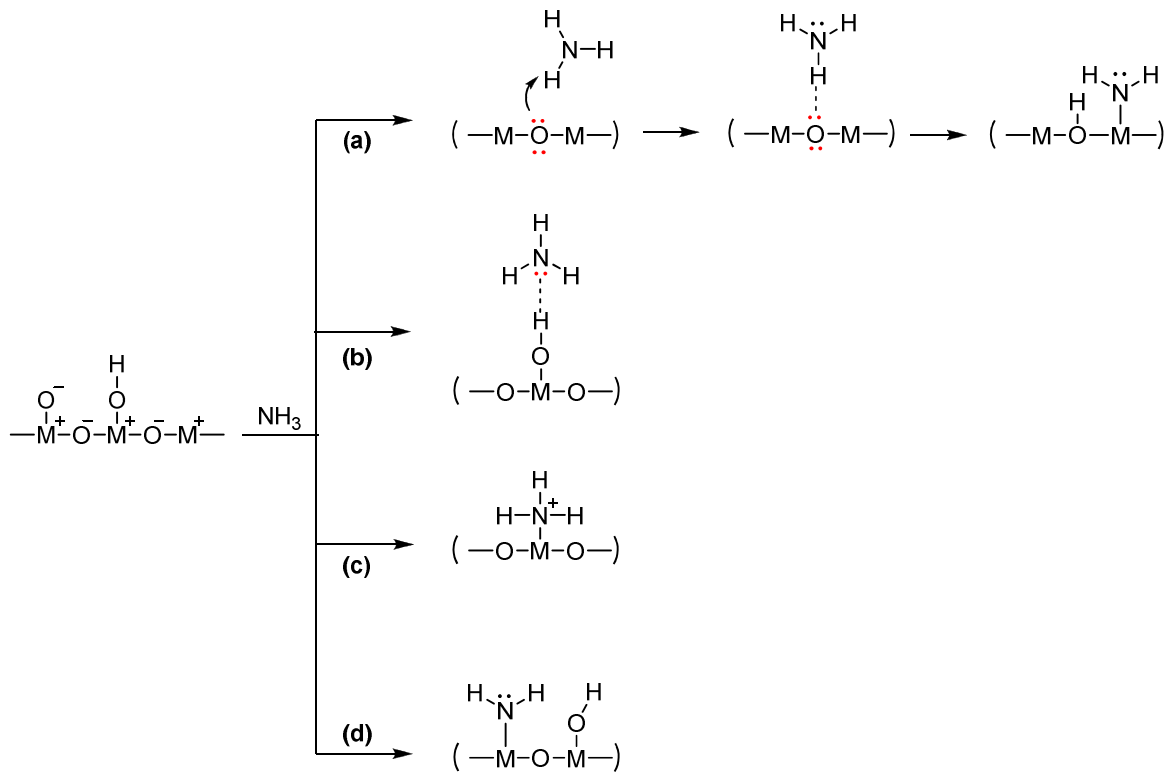
A quimissorção, ao contrário da adsorção física, envolve uma ligação, covalente ou iônica, entre o adsorbato e a superfície do catalisador e ocorre em monocamada (ATKINS e DE PAULA, 2006). A quantificação do total de moléculas quimissorvidas reflete a concentração de sítios ativos do catalisador.

O monitoramento dos gases dessorvidos pode ser realizado por detectores de condutividade térmica (TCD) e/ou espectrômetros de massa. A quantidade total dessorvida é usualmente obtida pela integração da área sob os perfis de dessorção. Uma curva de calibração pode ser facilmente empregada para relacionar o sinal elétrico obtido pelos detectores à concentração do gás dessorvido.

A técnica de DTP é utilizada para caracterizar a acidez de catalisadores quando bases são empregadas como adsorventes. A amônia ( $\text{NH}_3$ ), uma base forte –  $\text{pK}_a = 41$  em fase líquida (BORDWELL *et al.*, 1981) – é capaz de detectar todos os sítios ácidos presentes na superfície da alumina. Apesar de alguns pesquisadores (MORTERRA e MAGNACCA, 1996) considerarem não ser possível observar as diferenças nas forças de sítios ácidos de Lewis quando amônia é utilizada, por espectroscopia de infravermelho, a amônia ainda é empregada para determinar a acidez em catalisadores heterogêneos (LOOI *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2011; VIDRUK *et al.*, 2011). Além disso, o uso de bases mais fracas como a piridina e o monóxido de carbono, apesar de permitir observar certa heterogeneidade em sítios ácidos de Lewis na superfície de aluminas, pode subestimar a acidez destes materiais, visto que estas bases não são capazes de adsorver em sítios ácidos de Brønsted (CARRE *et al.*, 2010). As



prováveis formas de interação existentes quando amônia é adsorvida quimicamente na superfície de alumina de transição estão representadas na Figura 1.8.



**Figura 1.8** – Representação das formas de interação entre amônia e a superfície da alumina (AUROUX e GERVASINI, 1990).

Alguns autores (MORTERRA e MAGNACCA, 1996; AUROUX e GERVASINI, 1990) afirmam que uma das formas de associação entre a amônia e a superfície da alumina seria por meio de interações entre sítios básicos da alumina e os hidrogênios da amônia, como ilustra a Figura 1.8(a), levando a uma estrutura onde o nitrogênio apresenta-se ligado ao sítio metálico e o hidrogênio é transferido ao oxigênio. Uma segunda abordagem, Figura 1.8(b), considera a interação entre a amônia e os sítios ácidos de Brønsted presentes na superfície da alumina. A Figura 1.8(c) representa a interação da amônia com sítios metálicos. Neste caso, o par de elétrons do nitrogênio comporta-se como sítio básico e o alumínio age como ácido de Lewis. Esta estrutura representada em (c) poderia levar ao representado em (d), na qual um dos hidrogênios ligados ao íon amônio seria abstraído pelo sítio básico vizinho.

### 1.2.2 Análise cinética de experimentos de DTP

O advento dos computadores, somado ao desenvolvimento de métodos numéricos computacionais, permite a estimação mais rigorosa dos parâmetros cinéticos de experimentos

de DTP. No entanto, a grande parte dos estudos de caracterização utilizando a dessorção à temperatura programada ainda é confinada à discussão do valor da temperatura no ponto máximo do pico de dessorção (que depende das condições, especialmente da taxa de aquecimento, dos experimentos), do número de picos, que nem sempre são bem separados, e do consumo total de reagentes adsorvidos, sendo este último obtido usualmente pela integração da área dos picos de dessorção, a qual é proporcional a concentração de sítios ácidos (RINALDI *et al.*, 2006; CHO *et al.*, 2009; LOOI *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2011; VIDRUK *et al.*, 2011).

A análise cinética de dados de DTP necessita da descrição matemática dos fenômenos físico-químicos relevantes que ocorrem durante o processo de dessorção. O conjunto de equações estabelecidas para os balanços para a fase gasosa e para espécies de superfície resulta em um conjunto de equações diferenciais ordinárias e/ou parciais que descrevem a concentração das espécies envolvidas em função do tempo e do espaço no leito catalítico.

A modelagem cinética de reações de dessorção é fundamentada pela teoria do estado de transição, onde a reação de dessorção, Equação (1.4), é considerada proceder através de um complexo ativado,  $M_{ads}^\ddagger$ , o qual está em equilíbrio com as moléculas adsorvidas,  $M_{ads}$ , distribuídas entre estados de energia conforme a distribuição de Maxwell-Boltzmann (FROMENT *et al.*, 2011; NIEMANTSVERDRIET, 2000).



A estimação de energias de ativação da dessorção térmica de gases foi primeiramente descrita por REDHEAD (1962) no estudo cinético de superfícies de metais como o tungstênio, onde esta técnica era realizada sob vácuo. Variações na pressão do sistema eram monitoradas enquanto os gases dessorviam com o aumento programado da temperatura. Neste estudo, assumiu-se não haver readsorção durante o processo de dessorção, o qual foi descrito matematicamente pela Equação (1.5), onde  $\tau$  representa o tempo espacial do sistema, definido como a razão entre o volume e a velocidade de bombeamento e  $a$  é uma constante definida como a razão entre a área do sistema e o produto entre a concentração de moléculas adsorvidas no equilíbrio e o volume do sistema. O termo  $r(t)$  representa a velocidade de dessorção, a qual foi avaliada considerando a dessorção como uma reação de primeira e segunda ordem, Equação (1.6), onde  $k$  representa a velocidade específica de dessorção,  $\sigma$  o número de moléculas adsorvidas por unidade de área e  $n$  denota a ordem da reação.

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} + a \cdot r(t) \quad (1.5)$$

$$r(t) = d\sigma/dt = -k \cdot \sigma^n \quad (1.6)$$

A influência da temperatura sobre a velocidade específica de dessorção foi expressa pela Equação de Arrhenius, Equação (1.7), onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação de dessorção,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (1.7)$$

Utilizando uma programação linear para o aumento de temperatura, ( $T = T_0 + \beta t$ ), onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T$  e  $T_0$  são a temperatura no tempo  $t$  e a temperatura inicial, respectivamente, os dados de dessorção em função do tempo foram representados em função da temperatura, uma vez que  $dT/dt = \beta$ . A equação (1.5) foi resolvida considerando dois casos extremos. Para pequenas vazões volumétricas, o tempo espacial foi considerado tender ao infinito, sendo assim a velocidade de dessorção proporcional a derivada da pressão em relação ao tempo. Por outro lado, para elevadas vazões volumétricas, o tempo espacial foi considerado tender a zero, sendo assim a velocidade de dessorção proporcional a pressão.

Os parâmetros cinéticos foram estimados a partir do ajuste de uma equação de reta, Equação (1.8), aos dados de temperatura do máximo do pico de dessorção,  $T_p$ , para experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento. Esta equação foi obtida a partir da resolução da equação de velocidade de dessorção para encontrar o valor de temperatura do perfil de dessorção no qual a velocidade de dessorção é máxima, e, portanto,  $d(-k \cdot \sigma)/dt$  ou  $\beta \cdot d(-k \cdot \sigma)/dT = 0$ , considerando a dessorção como uma reação de primeira ordem.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} - \ln\left(\frac{E_a}{A \cdot R}\right) \quad (1.8)$$

Assim, a energia de ativação de dessorção foi obtida pela estimação do coeficiente angular da reta, enquanto o fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius foi determinado a partir do coeficiente linear.

AMENOMIYA e CVETANOVIC (1962) foram pioneiros em utilizar a dessorção térmica de gases a pressão atmosférica e sob condições de fluxo. Energias de ativação de dessorção e fatores pré-exponenciais foram estimados, pelo mesmo método de cálculo

proposto por REDHEAD (1962), para a dessorção de etileno adsorvido em alumina calcinada a 600 °C, por 2 h sob fluxo de ar.

Estes autores estudaram posteriormente a adsorção de propileno e amônia sobre a alumina (AMENOMIYA e CVETANOVIĆ, 1963; AMENOMIYA *et al.*, 1964). Foi demonstrado que diferentes quantidades adsorvidas, a partir de diferentes temperaturas de evacuação antes da dessorção, geraram diferentes valores para a energia de ativação, sugerindo, portanto, que a superfície da alumina seria heterogênea, com uma distribuição de energias de ativação na superfície; e esta seria função da quantidade de moléculas adsorvidas.

A possibilidade de readsorção durante o processo de dessorção, bem como a presença de resistência à transferência de massa nos poros do catalisador foram consideradas no modelo de CVETANOVIĆ e AMENOMIYA (1967). Soluções analíticas, obtidas com relevantes considerações, foram sugeridas para a obtenção dos parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais. Para considerar a readsorção, por exemplo, dispersão axial e difusão nos poros das partículas foram desprezadas. Além disso, concentração uniforme ao longo do leito e condição de estado estacionário para a fase gasosa foram consideradas, Equações (1.9) e (1.10), para o balanço molar na superfície do catalisador e na fase gasosa, respectivamente.

$$v_m \frac{\partial \theta}{\partial t} = k_a \cdot C_a \cdot (1 - \theta) - v_m \cdot k_d \cdot \theta \quad (1.9)$$

$$C_a = -\tau \cdot v_m \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (1.10)$$

Nas equações acima,  $\theta$  representa a fração de cobertura de superfície, definida pela razão entre o número de moléculas adsorvidas e o número total de sítios;  $v_m$  representa a quantidade adsorvida, por unidade de volume de catalisador quando a superfície está saturada;  $C_a$  é a concentração do gás adsorvente;  $\tau$  é o tempo espacial, definido pela razão do volume do leito catalítico pela vazão de gás na alimentação, também considerada constante; e  $k_a$  e  $k_d$  são as velocidades específicas de adsorção e dessorção, respectivamente, nas quais está contido a influência da temperatura e os parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius que devem ser estimados. Assim, a Equação (1.9) representa o balanço de massa na superfície da partícula, definido pela taxa líquida de variação da fração de cobertura de superfície. O primeiro termo no lado direito da equação representa a velocidade de adsorção, a qual é proporcional a fração de sítios desocupados na superfície,  $(1-\theta)$ , e a concentração do gás adsorvente na fase gasosa.

O segundo termo refere-se à velocidade de dessorção, proporcional à fração de cobertura de superfície ocupada.

Considerando um aumento linear da temperatura ao longo do tempo ( $T = T_0 + \beta t$ ), a concentração do gás adsorvente na fase gasosa pode ser obtida em função da cobertura de superfície, Equação (1.11).

$$C_a = \frac{v_m \cdot k_d \cdot \theta}{\left( \frac{1}{\tau} + k_a (1 - \theta) \right)} \quad (1.11)$$

A presença de readsorção foi dita ocorrer em um caso limite quando  $1/\tau \ll k_a(1-\theta)$ , considerando-se assim o estabelecimento de um equilíbrio de dessorção/adsorção, no qual a influência da temperatura foi avaliada pela Equação (1.12) (CVETANOVIĆ e AMENOMIYA, 1967).

$$K = A^* \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad (1.12)$$

A estimativa do valor da entalpia da reação,  $\Delta H$ , e do fator pré-exponencial,  $A^*$ , foi proposta a partir do ajuste de uma equação de reta, Equação (1.13), aos dados de temperatura do máximo do pico de dessorção,  $T_p$ , para experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento, de forma similar ao método de REDHEAD (1962). Esta equação foi obtida a partir da resolução da equação (1.11) para encontrar o valor de temperatura do perfil de dessorção no qual a concentração da espécie adsorvente na fase gasosa é máxima, e, portanto,  $d(C_a)/dt$  ou  $\beta \cdot d(C_a)/dT = 0$ .

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{\Delta H}{R \cdot T_p} + \ln\left(\frac{\tau \cdot \Delta H \cdot (1 - \theta_{MAX})^2}{A^* \cdot R}\right) \quad (1.13)$$

Assim como as expressões sugeridas por AMENOMIYA e CVETANOVIĆ (1967), outros procedimentos de análise para a estimativa da ordem de reação, da capacidade de adsorção do catalisador e da energia de ativação de dessorção em experimentos de DTP foram propostos (FALCONER e SCHWARZ, 1983; JONG e NIEMANTSVERDIET, 1990). Outros autores sugeriram, por exemplo, empregar o valor da largura do pico a meia altura para o cálculo da energia de ativação de dessorção, pois o valor estimado desta forma seria menos influenciado por erros ou flutuações experimentais (EDWARDS, 1976).

Na década de 80, alguns estudos concentraram-se em observar a influência da difusão nos poros do catalisador, bem como da readsorção durante o processo de dessorção, sobre a cinética de dessorção em experimentos de DTP. A partir de simulações da dessorção de CO de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob condições de vácuo e sob pressão atmosférica com fluxo de gás, HERZ e colaboradores (1982), demonstraram que a readsorção não pode ser eliminada, nem mesmo em experimentos realizados sob vácuo, e que a adsorção pode competir com a dessorção de forma a haver um estado de equilíbrio, não sendo possível estimar os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção de forma independente.

GORTE, em 1982, descreveu o processo de dessorção considerando difusão intrapartícula e adsorção, em um reator ideal CSTR. Parâmetros adimensionais foram definidos com o objetivo de demonstrar como o valor destes parâmetros poderia ser utilizado para planejar condições experimentais. Dependendo do valor destes parâmetros, seria possível determinar se a difusão intrapartícula limitaria o processo e/ou se a adsorção teria efeito significativo. GORTE (1982) afirmou que a presença de gradientes de concentração intrapartícula poderia ser evitada pelo controle da razão entre a vazão de fluxo de gás,  $Q$ , e a difusividade mássica efetiva do catalisador,  $D$ , Equação (1.14).

$$\frac{Q \cdot R_p}{D \cdot A} < 0,1 \quad (1.14)$$

Onde  $A$  representa a área de superfície externa, em cm<sup>2</sup>, e  $R_p$ , o raio da partícula de catalisador, considerando uma geometria esférica. Desta forma, elevadas vazões, assim como partículas grandes, aumentariam a probabilidade de haver gradientes de concentração no interior do catalisador. Além disso, não haveria vazão elevada o suficiente para que readsorção pudesse ser desconsiderada, pois a dessorção na superfície do catalisador seria limitada pela difusão no interior da partícula. Por outro lado, baixas vazões poderiam ser utilizadas para evitar gradientes de concentração, porém o efeito de readsorção seria mais pronunciado (GORTE, 1982). Este critério, Equação (1.14), foi confirmado experimentalmente, através da dessorção de metanol em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TRONCONI e FORZZATTI, 1985).

O efeito de dispersão axial no leito de catalisador foi analisado por RIECK e BELL (1984). O processo de dessorção de primeira e segunda ordem foi modelado considerando haver readsorção e resistência à difusão intrapartícula para um único reator CSTR e para “n” CSTR’s em série. Variando a massa e o tamanho das partículas de catalisador, o comprimento do leito, a velocidade de fluxo e composição do gás inerte, e também supondo adsorção não

uniforme antes do início de dessorção, eles verificaram, em concordância com as conclusões de GORTE (1982), que o aumento do fluxo de gás e do tamanho da partícula aumentaria as chances da existência de gradientes de concentração no interior da partícula. Também concluíram que, devido a diferentes coeficientes de difusão, o tipo de gás inerte utilizado pode variar a forma e a temperatura do máximo do sinal do pico de dessorção. Ainda, o aumento de massa de catalisador poderia ou não gerar dispersão axial, dependendo do gás carreador utilizado. Novamente, foi afirmado que o processo de dessorção deve ocorrer em equilíbrio com a readsorção (RIECK e BELL, 1984).

Dois novos parâmetros adimensionais, os quais indicariam a importância da readsorção em baixos fluxos de gás e a presença de dispersão axial para um reator de leito fixo, foram reportados por DEMMIN e GORTE (1984). Há uma faixa de parâmetros experimentais nos quais a presença de gradientes de concentração intrapartícula é importante. No entanto, seu efeito pode ser minimizado pelo ajuste da quantidade de massa de catalisador, do tamanho das partículas e da vazão de fluxo de gás (KANERVO *et al.*, 2006).

A estimação dos parâmetros cinéticos em experimentos de DTP é usualmente descrita pelo ajuste de equações de reta, como proposto por CVETANOVIĆ e AMENOMIYA (1967) (NIWA *et al.*, 2010). No entanto, o valor estimado para a energia de ativação a partir destes métodos pode ser bastante sensível às condições experimentais, uma vez que apenas um ponto do perfil de dessorção é utilizado: a temperatura no máximo do perfil de dessorção e o respectivo valor de intensidade máxima do pico.

Por outro lado, a estimação de parâmetros por meio do ajuste de modelos que descrevem os fenômenos físico-químicos durante o processo de dessorção, utiliza todos os dados experimentais do perfil de dessorção, permitindo a estimação de parâmetros cinéticos de forma mais precisa.

O conjunto de equações que descrevem a concentração das espécies envolvidas em função do tempo e do espaço no leito catalítico é constituído por equações diferenciais ordinárias e/ou parciais, que relacionam as variáveis dependentes, como a concentração de gás dessorvido e a fração de cobertura da superfície, às variáveis independentes, como a massa de catalisador e a vazão de gás de arraste, e aos parâmetros, que são as constantes desconhecidas, como a concentração de sítios ativos e a energia de ativação. A resolução numérica deste conjunto de equações permite então a estimação dos parâmetros envolvidos através do ajuste do modelo aos dados experimentais e pode ser realizada pela utilização de métodos numéricos como o das diferenças finitas (LINDE, 1997). Este método permite transformar equações diferenciais em equações algébricas através da discretização do domínio

da variável independente e da procedente aproximação das derivadas nos pontos discretos do domínio (PINTO e LAGE, 2001).

Para se determinar os valores das constantes de adsorção e dessorção, bem como da energia de ativação, é realizada a estimação de parâmetros que consiste em determinar os valores para os parâmetros que minimizem a diferença entre as variáveis experimentais e as variáveis calculadas pelo modelo, observando as incertezas características do processo de medição experimental. Esta diferença é definida através de uma função métrica, que mede a distância existente entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo, chamada de função objetivo (SCHWAAB e PINTO, 2007). O processo de minimização da função objetivo pode ser realizado por diferentes métodos numéricos. Entre eles, métodos de otimização heurísticos são bastante robustos para este fim.

Em experimentos de DTP, apenas a concentração do gás adsorvente é mensurada durante o processo de dessorção, ou seja, há apenas uma variável de resposta. Portanto, o uso da função objetivo de mínimos quadrados, Equação (1.15), justifica-se, uma vez que todos os dados experimentais são medidas da mesma variável e o cálculo da matriz de covariância das medidas experimentais é dificultado devido às medidas experimentais não serem independentes e o erro experimental não ser constante (SCHWAAB *et al.*, 2008).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m)^2 \quad (1.15)$$

Esta função objetivo tem sido amplamente empregada na estimação de parâmetros cinéticos, como em experimentos de dessorção de hidrogênio de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KANERVO *et al.*, 2004), porém o seu uso implica em algumas considerações relevantes. Derivada do método da máxima verossimilhança, a função de mínimos quadrados considera que os erros experimentais na região de experimentação possuem distribuição normal, que os experimentos são bem feitos e que o modelo utilizado para descrever o processo é perfeito. A hipótese do modelo perfeito implica que qualquer desvio observado entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo são devido, exclusivamente, às incertezas experimentais, desprezando erros de modelagem. Já a hipótese do experimento bem feito considera os erros experimentais aleatórios, flutuando em torno de sua média, o valor zero. Além disso, as medidas experimentais são consideradas independentes entre si, o erro associado às medidas experimentais é constante e, por fim, as variáveis independentes são consideradas livres de erros (SCHWAAB e PINTO, 2007).

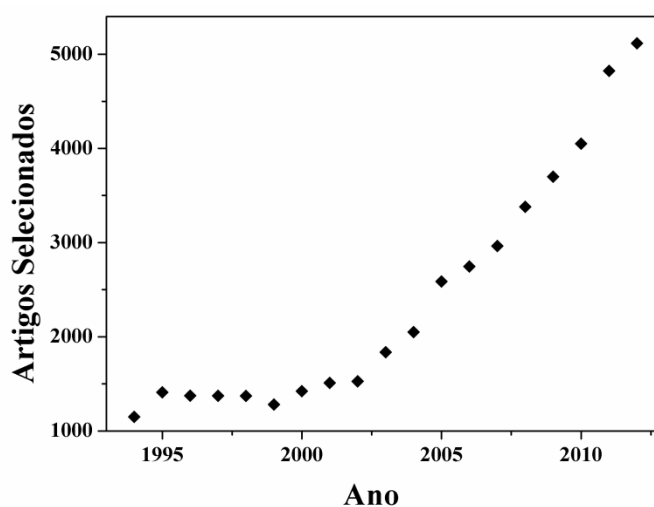


O uso do procedimento de estimação de parâmetros pelo ajuste de modelos aos dados experimentais se mostra muito vantajoso frente aos procedimentos tradicionais, pois permite obter resultados mais confiáveis, uma vez que todos os dados experimentais são utilizados para o cálculo dos parâmetros cinéticos, além de permitir a análise estatística da qualidade dos parâmetros estimados. No entanto, o principal desafio encontrado em experimentos de DTP está na descrição adequada do sistema físico-químico dos experimentos de DTP. A seleção do modelo cinético e do modelo do reator depende, em todo caso, das características particulares de cada sistema.

### 1.3 Produção de eteno e a desidratação catalítica de etanol

Etileno, ou eteno, é um produto químico essencial usado para produzir polímeros na indústria petroquímica, como óxido de etileno, polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET) e cloreto de polivinil (PVC) (ZHANG *et al.*, 2008; KAGYRMANOVA *et al.*, 2011). Praticamente toda a produção mundial de eteno é baseada no craqueamento de nafta e do gás liquefeito de petróleo (ZOTOV *et al.*, 2011).

Devido à limitada fonte de recursos fósseis e a crescente preocupação mundial com o meio ambiente, pesquisas visando rotas alternativas para a produção de eteno a partir de fontes renováveis, têm atraído a atenção de pesquisadores no mundo todo, especialmente a desidratação catalítica de etanol. Observa-se um aumento considerável do número de artigos nesta área, Figura 1.9.



**Figura 1.9** – Artigos selecionados no banco de dados do portal “Web of Science” contendo as palavras “ethanol” e “ethylene”.

Diversos catalisadores têm sido investigados para esta rota de síntese de eteno a partir de etanol. BI e colaboradores (2010) investigaram o uso de zeólita HZSM-5 com cristalitos de tamanho da ordem de nanômetros e micrômetros para a desidratação de etanol. Eles observaram que zeólitas com cristalitos menores possuem maior estabilidade térmica, apresentando alta conversão de etanol e seletividade para a formação de eteno à temperatura de reação de 240 °C. Catalisadores SAPO-34 dopados com manganês também geram elevada conversão de etanol e seletividade para eteno, mesmo em condições de alimentação com elevada concentração de água (CHEN *et al.*, 2010). O uso de catalisadores ácidos de carbono, sintetizados a partir de resíduos de caroços de azeitona e acidificados com ácido fosfórico, para a desidratação de etanol à eteno foi recentemente proposto por BEDIA e colaboradores (2011). Em 2010, a empresa líder das Américas na produção de resinas termoplásticas, a Braskem<sup>®</sup>, inaugurou sua planta para produção de polietileno a partir da polimerização de eteno produzido pela desidratação catalítica de bioetanol (BRASKEM, 2012).

A síntese de eteno a partir do etanol possui como principal vantagem contribuir para a redução de gases do efeito estufa, pois enquanto o processo convencional de craqueamento do nafta é responsável pela emissão de 180 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> em todo o mundo (RAMESH *et al.*, 2009), a desidratação catalítica de etanol produz, além de água, apenas produtos de interesse econômico, como o eteno, éter etílico e, sob altas temperaturas de reação, acetaldeído e buteno. Além disso, a utilização do bioetanol, produzido a partir da fermentação da glicose das mais diversas biomassas, também contribui para a diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub> presentes na atmosfera. Porque, no ciclo de crescimento das plantas, energia solar, dióxido de carbono e água são combinados, formando cadeias de açúcares (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> e oxigênio (HUBER *et al.*, 2006). Desta forma, o CO<sub>2</sub> atmosférico é fixado na planta e pode ser posteriormente convertido em bioetanol e então, em eteno e, posteriormente, em polímero.

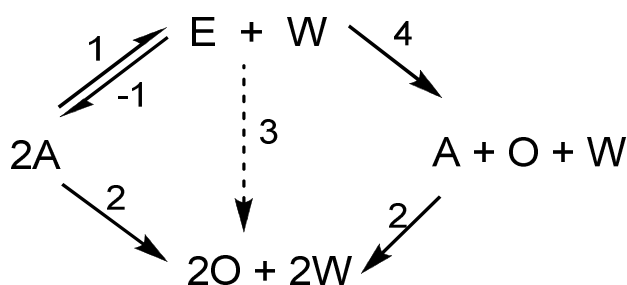
A alumina foi o primeiro catalisador estudado para a desidratação de álcoois. Durante esta reação, tanto a desidratação intramolecular quanto a intermolecular podem ocorrer. A proporção relativa dessas etapas depende das condições de reação, bem como dos reagentes e das propriedades do catalisador utilizado (SHI e DAVIS, 1995).

A reação de formação de eteno a partir de etanol é endotérmica e, dependendo do catalisador usado, pode ocorrer em temperaturas entre 240 e 450 °C. Os custos do processo são altamente dependentes do rendimento de produção a eteno, o qual depende, principalmente, das características do catalisador. Experimentalmente, tem sido observado que a desidratação intermolecular de duas moléculas de etanol para formar uma molécula de

éter, usando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalisador, requer menor energia de ativação do que a desidratação intramolecular do etanol para a produção de eteno (KAGYRMANOVA, 2011; BOER *et al.*, 1967).

### 1.3.1 Mecanismos da reação de desidratação de álcoois

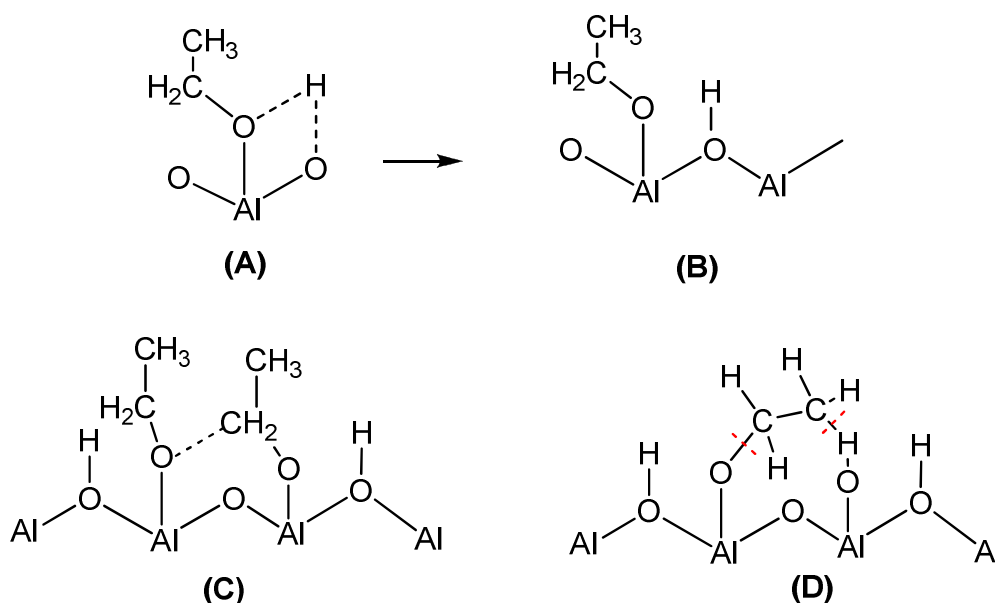
Na década de 1960, muitos pesquisadores estudaram a desidratação de álcoois em alumina, como metanol e etanol (KNÖZINGER e KÖHNE, 1966). A formação preferencial de éter ocorre a baixas temperaturas ( $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ ) e de eteno, a temperaturas de reação mais elevadas ( $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ), segundo esquema cinético sugerido, Figura 1.10, onde *A* representa uma molécula de álcool, *W*, de água, *O* de olefina e *E* representa uma molécula de éter.



**Figura 1.10** – Esquema das etapas de reação da desidratação de álcoois primários (KNÖZINGER e KÖHNE, 1966).

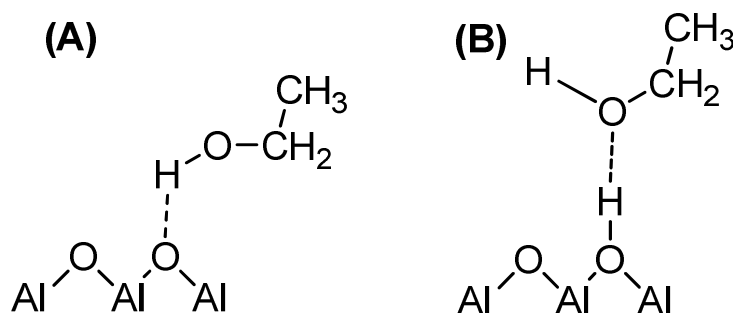
A formação de éter durante a desidratação de um álcool alifático, etapa (1), segue um mecanismo Langmuir-Hinshelwood (KNÖZINGER e KÖHNE, 1964; KNÖZINGER *et al.*, 1968). No entanto, BOER e colaboradores (1967) propõem a formação de éter tanto seguindo um mecanismo Langmuir-Hinshelwood, quanto seguindo um mecanismo Rideal-Eley.

ARAI e colaboradores (1967) estudaram a dessorção térmica de etanol em alumina, e afirmaram que a molécula de etanol adsorve na superfície da alumina de forma dissociativa, formando uma espécie etóxi ligada a um sítio ácido de Lewis, Figura 1.11. A quantidade de éter formado demonstrou ser proporcional ao aumento da concentração de espécies etóxi adsorvidas. Portanto, foi sugerido que a formação de éter etílico ocorre por um mecanismo Langmuir-Hinshelwood, onde duas moléculas etóxi adsorvidas e próximas reagem para formar uma molécula de éter, Figura 1.11 (C). A formação de etileno foi sugerida ocorrer pela abstração de um dos hidrogênios metílicos por um íon óxido exposto adjacente, havendo ao mesmo tempo a quebra da ligação oxigênio – carbono e formação da dupla ligação, o chamado mecanismo concertado, Figura 1.11 (D).



**Figura 1.11** – Representação da adsorção de etanol na superfície da  $\gamma$ -alumina (A) e (B), formação de éter etílico (C) e formação de eteno (ARAI *et al.*, 1967).

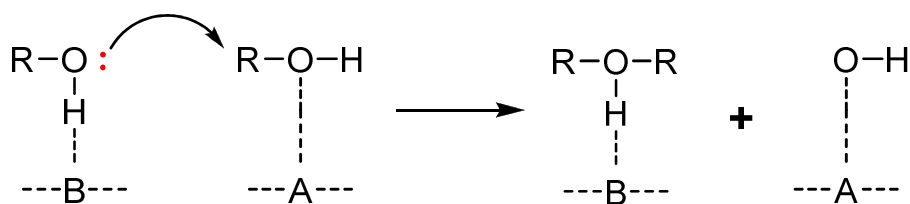
Estudos de adsorção de álcoois acompanhados por espectros de infravermelho e análise dos gases residuais após a adsorção por espectrometria de massas demonstraram que a adsorção do álcool é dependente da temperatura (KAGEL, 1967). Próximo à temperatura ambiente, tanto álcool fisissorvido, quanto espécies alcóxido estão presentes na superfície de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em temperaturas mais elevadas (150 a 430 °C), espécies carboxilatos também são relatadas. O mecanismo sugerido para a adsorção física de álcoois primários envolve ligações de hidrogênio, as quais podem ocorrer envolvendo íons óxidos da superfície ou grupos hidroxila, Figura 1.12. A quimissorção é sugerida ocorrer de forma dissociativa, em acordo com ARAI *et al.* (1967), Figura 1.11 (B). As espécies alcóxido quimissorvidas desta forma, seriam precursoras de espécies carboxilato, com o aumento da temperatura (KAGEL, 1967).



**Figura 1.12** – Representação da adsorção física de etanol na superfície de  $\gamma$ -alumina (KAGEL, 1967).

Para a desidratação de álcoois metílico, isopropílico e terc-butílico empregando alumina comercial em temperaturas entre 200 e 300 °C, tanto a formação do éter, quanto a

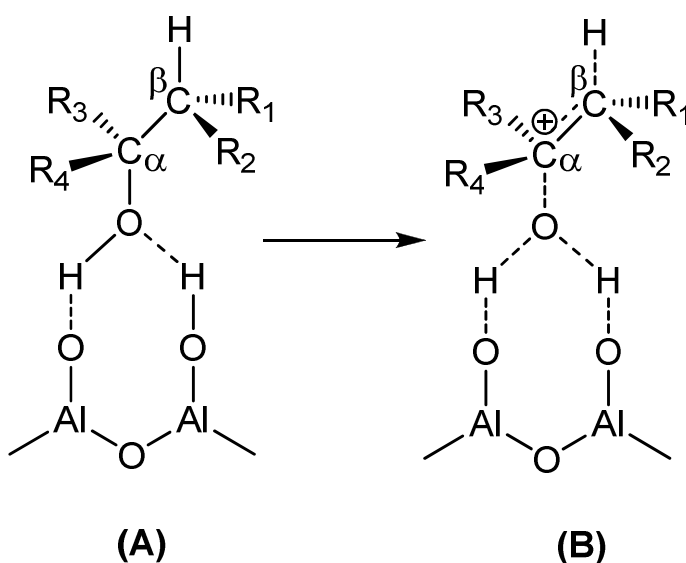
formação das olefinas demonstra ser governada pela reação de superfície (JAIN e PILLAI, 1967). Segundo estes autores, a superfície da alumina teria dois sítios: um sítio ácido, responsável pela formação da olefina, e um sítio básico. A formação de éter foi pensada ocorrer entre uma molécula de álcool adsorvida em um sítio ácido e outra molécula de álcool adsorvida em um sítio básico, Figura 1.13. Desta forma, a reação de formação do éter e da olefina seriam competitivas.



**B = sítio básico; A = sítio ácido**

**Figura 1.13** – Mecanismo de formação de éter em alumina (JAIN e PILLAI, 1967).

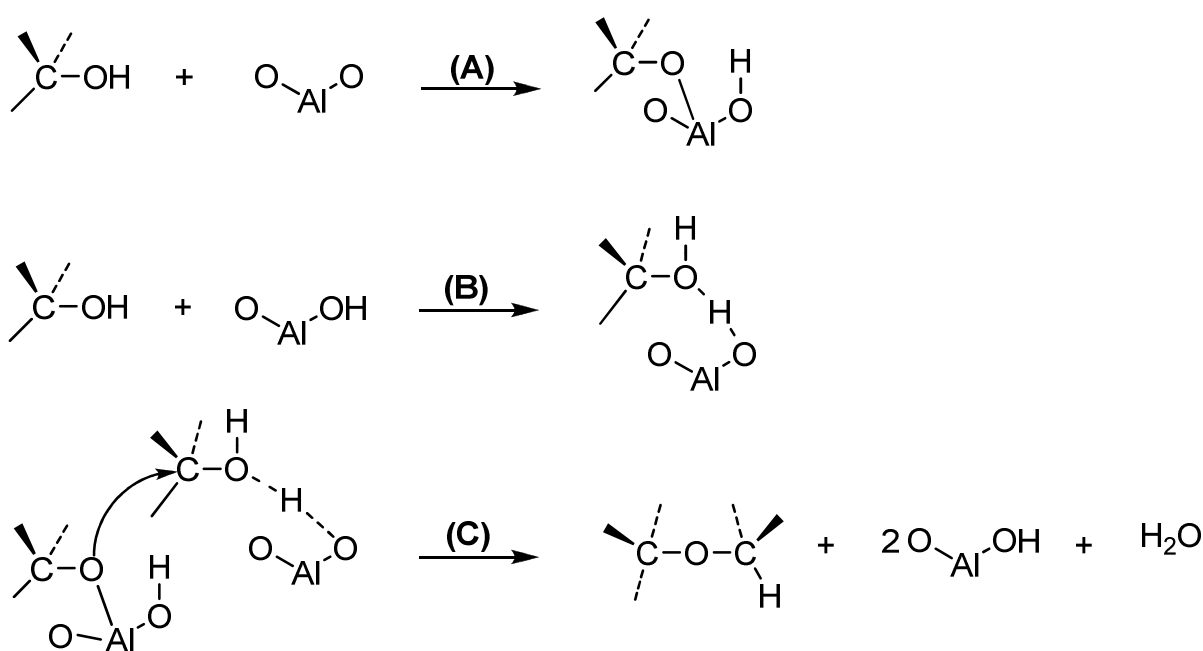
Alguns anos mais tarde, após estudar a desidratação de diferentes álcoois primários, secundários e terciários, Knözinger e colaboradores (1972) concluíram que a adsorção do álcool na superfície da alumina ocorreria pela formação de duas ou três ligações de hidrogênio entre o próton da hidroxila do álcool e um íon oxigênio exposto, e entre prótons de hidroxilas da superfície e o par de elétrons livres do oxigênio da hidroxila alcoólica, Figura 1.14 (A).



**Figura 1.14** – Mecanismo de adsorção de álcoois na superfície da alumina (KNÖZINGER *et al.*, 1972).

As ligações de hidrogênio provocariam a polarização da ligação C-O, dependendo dos  $\alpha$ -substituintes, Figura 1.14 (B). Uma vez polarizado o carbono  $\alpha$ , o carbono  $\beta$  seria afetado por efeitos indutivos e também ficaria polarizado. A dupla ligação então se desenvolveria e o próton  $\beta$  assumiria cada vez mais caráter ácido, até ser abstraído por um sítio básico adjacente. Este processo levaria a quebra da ligação C-O, resultando na formação de água e da olefina de interesse. Portanto, segundo este mecanismo, para a formação da olefina, seria necessário apenas a presença de grupos hidroxilas e sítios óxidos básicos na superfície da alumina, não havendo participação dos sítios ácidos de Lewis.

Para a desidratação de álcoois secundários, segundo Shi e Davis (1995), uma molécula de álcool quimissorvida dissociativamente a um sítio ácido de Lewis e a um sítio básico, Figura 1.15 (A), reagiria com outra molécula adsorvida em um sítio de Brønsted, Figura 1.15 (B). O par de elétrons livres do oxigênio quimissorvido em (A) atacaria o carbono do álcool adsorvido em (B), formando éter, Figura 1.15 (C). Assim, a formação desta espécie envolveria os sítios ácidos de Lewis, de Brønsted e os sítios básicos. Já a formação da olefina, ocorreria pelo mecanismo já proposto por ARAI e colaboradores (1967), Figura 1.11 (D).



**Figura 1.15** – Mecanismo de formação de éter na superfície da alumina (SHI e DAVIS, 1995).

Pode-se observar um consenso na literatura sobre a etapa cineticamente limitante das reações de desidratação de álcoois: a reação na superfície, que segue um mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Pode-se ainda supor que a quimissorção de etanol necessite de um sítio básico e um sítio ácido na superfície da alumina. Porém, ou a adsorção ocorre em um

sítio de Lewis (ARAI *et al.*, 1967), ou em um sítio de Brønsted (KNÖZINGER *et al.*, 1972), ou ainda, em ambos. A formação da olefina, por sua vez, também parece necessitar de um par ácido-base como sítios. O mesmo consenso não pode ser observado para a formação dos éteres (KNÖZINGER *et al.*, 1973).

#### 1.4 Modelagem cinética da reação

Experimentos cinéticos em catálise heterogênea são geralmente em reatores tubulares de leito fixo. Para simplificar a interpretação dos dados, o fluxo é considerado perfeitamente ordenado com velocidade uniforme, como um reator tubular de escoamento contínuo de leito fixo (PBR). Em condições isotérmicas e de estado estacionário, a velocidade de reação é determinada em função do valor da razão entre massa de catalisador e vazão molar de reagente na alimentação,  $W/F_{A0}$ , Equação (1.16), Onde  $x_{A1}$  e  $x_{A2}$  são as conversões na entrada e na saída do reator, respectivamente, e  $r_A$  é a equação da velocidade.

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{r_A} \quad (1.16)$$

Embora os experimentos sejam usualmente realizados em reatores formalmente de leito fixo, o padrão de fluxo idealizado de reator PFR pode ser bem aproximado desde que o diâmetro das partículas de catalisador ( $D_p$ ) seja suficientemente pequeno em relação ao diâmetro do tubo ( $D_t$ ), para garantir uma fração de vazios uniforme na seção transversal de escoamento. A razão entre os diâmetros,  $D_t/D_p$ , é um indicativo de quando esta aproximação pode ser empregada, sendo que  $D_t/D_p$  deve ser pelo menos igual a 10 (FROMENT *et al.*, 2011).

A determinação de mecanismos cinéticos consiste encontrar a equação de velocidade que melhor ajuste os dados experimentais. Em uma análise integral, isso significa ajustar um modelo cinético aos dados. Usualmente, dados experimentais de conversão são relacionados com o valor  $W/F_{A0}$  para uma mesma temperatura. Uma estimativa mais precisa dos parâmetros, e conseqüente determinação do mecanismo cinético, requer o uso de experimentos em diferentes temperaturas. Neste caso, a dependência das constantes cinéticas com a temperatura pode ser representada pela Equação de Arrhenius (FROMENT *et al.*, 2011).

A equação de velocidade é função da composição dos reagentes e produtos da reação, bem como da temperatura. Ela pode ser obtida empiricamente ou a partir de modelos mecanísticos. Equações de velocidade na catálise heterogênea, geralmente são equações não-lineares nos parâmetros que envolvem um grande número destes (HOSTEN e FROMENT, 1971; PARK e FROMENT, 2001; XU e FROMENT, 1989).

O procedimento de estimação de parâmetros, neste caso, é dificultado em virtude do maior custo computacional associado à minimização de uma função objetivo envolvendo uma equação não linear. Além disso, a análise da qualidade estatística dos parâmetros estimados também é dificultada, visto que o erro paramétrico, isto é, a matriz de covariância dos parâmetros, é calculada de forma aproximada (SCHWAAB e PINTO, 2007).

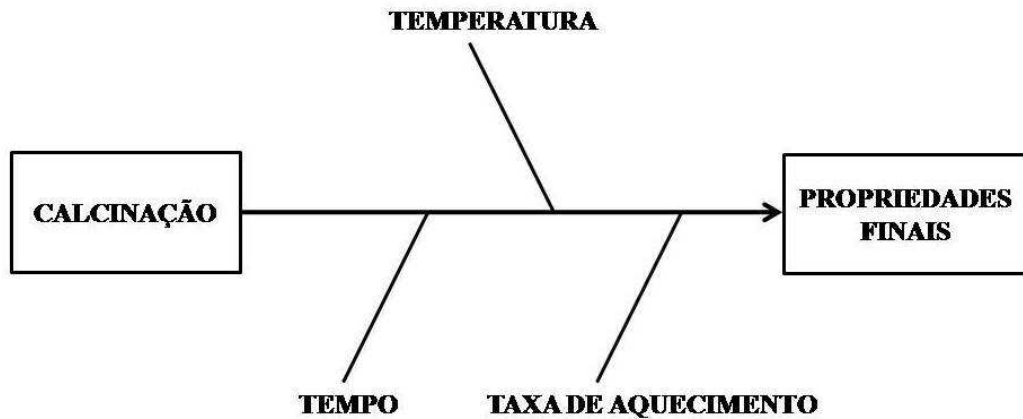
A escolha do modelo cinético que melhor representa os dados experimentais pode ainda ser dificultada se a precisão experimental for ruim. Algumas vezes, os dados experimentais podem ser ajustados razoavelmente bem por mais de um modelo cinético, como observado por KNÖZINGER e colaboradores (1973), e o uso de testes estatísticos como o F de Fisher não é suficiente para discriminar os modelos propostos. Por estas razões, o uso do planejamento estatístico de experimentos deve ser empregado sempre que possível, a fim de determinar quais condições experimentais irão maximizar as diferenças entre as predições dos modelos, permitindo sua discriminação (SCHWAAB e PINTO, 2011).

## 1.5 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é correlacionar as propriedades ácidas de aluminas de transição com as condições de síntese e observar seu efeito na produção de eteno. Além disso, objetiva-se avaliar e quantificar o efeito das variáveis de síntese sobre a estrutura cristalina e características texturais destas aluminas.

Para tanto, aluminas de transição foram preparadas por meio de diferentes condições de tratamento térmico. As variáveis envolvidas no processo de calcinação: temperatura, tempo de permanência nesta temperatura e taxa de aquecimento, foram investigadas utilizando um planejamento de experimentos do tipo fatorial completo, acrescido de três réplicas nas condições experimentais centrais e pontos axiais para a temperatura. As aluminas sintetizadas foram caracterizadas quanto à estrutura cristalina, propriedades texturais, acidez e atividade na formação de eteno a partir da desidratação de etanol. As propriedades finais do catalisador foram correlacionadas às variáveis de calcinação pelo ajuste de modelos empíricos, e a influência destas variáveis sobre as propriedades finais, Figura 1.16, será discutida.





**Figura 1.16** – Variáveis de tratamento térmico para aluminas de transição.

Para correlacionar as propriedades ácidas de aluminas com as condições de síntese, a acidez das aluminas calcinadas em diferentes condições foi determinada pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>). Os dados de dessorção de NH<sub>3</sub> foram ajustados por diferentes modelos fenomenológicos, com o objetivo de estimar os parâmetros cinéticos envolvidos, bem como melhor quantificar a concentração de sítios ácidos presentes na superfície destas aluminas.

As aluminas contendo diferentes concentrações de acidez foram usadas como catalisadores na reação de desidratação de etanol, visando avaliar a influência das variáveis de calcinação sobre a atividade catalítica destas aluminas, contribuindo para a otimização da produção de eteno.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese de aluminas de transição

Amostras de alumina foram preparadas através da hidrólise de nitrato de alumínio nonahidratado, seguido da precipitação usando hidróxido de amônio [LU, 2009]. Foram dissolvidos 100 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98-100%) em 200 mL de água deionizada sob agitação magnética, a temperatura ambiente. Em seguida, o pH da amostra foi ajustado em 9,0 com a adição lenta de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Quimex, 28-30% v/v). Após a agitação por 30 minutos, o gel resultante foi filtrado, lavado com água e com etanol e seco por 20 horas a 100 °C. O tamanho do material seco foi reduzido até partículas menores que 300  $\mu\text{m}$ .

O tratamento térmico das amostras foi realizado sob diferentes condições de calcinação. As amostras foram aquecidas, sob fluxo de ar sintético (50 mL/min), de 50 °C até a temperatura final, a qual variou entre 400 e 800 °C. A taxa de aquecimento empregada variou entre 2 e 10 °C/min. As amostras foram mantidas na temperatura final por um período de tempo entre 2 e 16 h.

### 2.2 Planejamento de experimentos

As variáveis experimentais de calcinação: temperatura, tempo de permanência na temperatura final e taxa de aquecimento foram investigadas usando um planejamento fatorial completo a dois níveis para estas três variáveis com a adição de três experimentos centrais. As variáveis experimentais,  $z_i$ , foram normalizadas,  $x_i$ , dentro do intervalo [-1,+1], de acordo com a Equação (2.1), onde  $z_i$  denota os valores experimentais, os subíndices *max* e *min* representam os valores máximos e mínimos destas variáveis e  $x_i$  é o valor da variável normalizada.

$$x_i = \frac{2 \cdot z_i - (z_{\max} + z_{\min})}{(z_{\max} - z_{\min})} \quad (2.1)$$

A Tabela 2.1 exibe a matriz experimental com os valores experimentais e os respectivos valores normalizados das variáveis independentes. Três experimentos centrais (Experimentos 6-8, Tabela 2.1) foram adicionados à matriz experimental inicial a fim de avaliar o erro experimental e testar a existência de influência de efeitos quadráticos das variáveis. Dois pontos axiais, -2 e +2, para a temperatura foram selecionados a fim de permitir a análise do

efeito não linear da temperatura de forma independente, visto que esta variável é conhecida ser muito importante *a priori*, resultando em um total de 13 experimentos.

**Tabela 2.1** – Matriz experimental: valores experimentais e normalizados.

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Taxa de Aquecimento (°C/min)
	$z_1 (x_1)$	$z_2 (x_2)$	$z_3 (x_3)$
<b>1</b>	400 (-2)	9 (0)	6 (0)
<b>2</b>	500 (-1)	2 (-1)	2 (-1)
<b>3</b>	500 (-1)	2 (-1)	10 (+1)
<b>4</b>	500 (-1)	16 (+1)	2 (-1)
<b>5</b>	500 (-1)	16 (+1)	10 (+1)
<b>6</b>	600 (-1)	9 (0)	6 (0)
<b>7</b>	600 (-1)	9 (0)	6 (0)
<b>8</b>	600 (-1)	9 (0)	6 (0)
<b>9</b>	700 (+1)	2 (-1)	2 (-1)
<b>10</b>	700 (+1)	2 (-1)	10 (+1)
<b>11</b>	700 (+1)	16 (+1)	2 (-1)
<b>12</b>	700 (+1)	16 (+1)	10 (+1)
<b>13</b>	800 (+2)	9 (0)	6 (0)

As propriedades finais do catalisador, também chamadas de variáveis dependentes, consideradas relevantes para sua caracterização foram a área específica, o tamanho de poros, o volume de poros, o número de sítios ácidos, a conversão de etanol e a seletividade para a formação de eteno na reação de desidratação de etanol. Modelos com a forma geral da Equação (2.2) foram então ajustados aos dados experimentais, a fim de correlacionar as propriedades finais do catalisador,  $y_i$ , com as condições de calcinação, variáveis independentes,  $x_i$ .

$$y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} (x_i^2 - \lambda_i) + \sum_{j=2}^n b_{1jj} x_1 (x_j^2 - \lambda_j) \quad (2.2)$$

Na Equação (2.2),  $n$  é o número de variáveis independentes;  $b_0$  é o parâmetro independente;  $b_i$  são os parâmetros relacionados aos efeitos principais,  $b_{ij}$  são os parâmetros relacionados aos efeitos de interação entre os efeitos principais das variáveis,  $b_{ii}$  são os parâmetros relacionados aos efeitos quadráticos,  $b_{1jj}$  representa os parâmetros relacionados à interação entre o efeito principal da temperatura e os efeitos quadráticos das outras variáveis e, por fim,  $\lambda_i$  é uma constante calculada que assegura a ortogonalidade da matriz experimental para este modelo proposto, permitindo assim, que a estimação dos parâmetros seja realizada

com mínima correlação entre os mesmos (SCHWAAB e PINTO, 2011). Esta constante é definida usando a Equação (2.3), onde  $NE$  é o número total de experimentos.

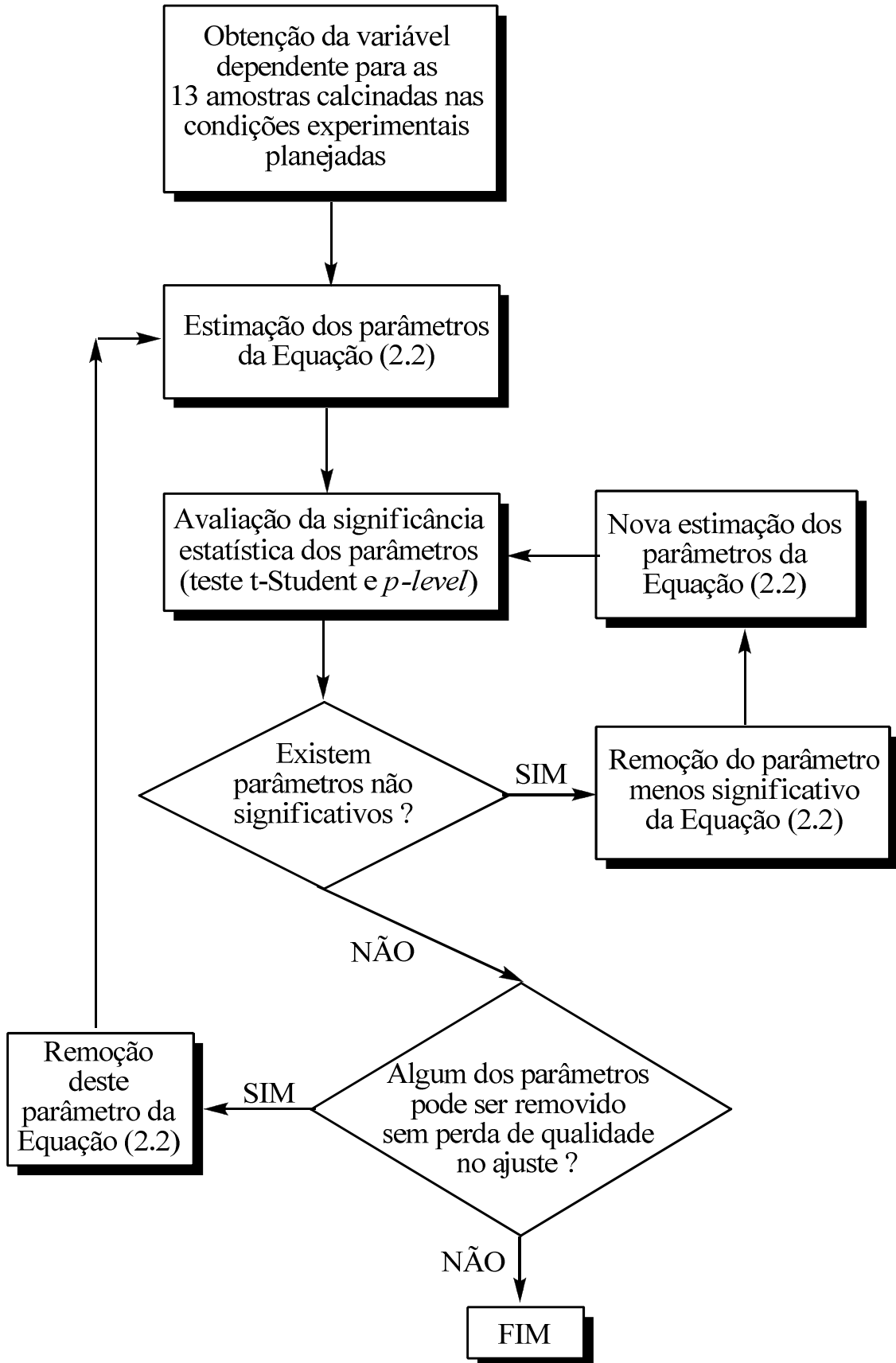
$$\lambda_i = \frac{1}{NE} \sum_{j=1}^{NE} (x_{ij}^2) \quad (2.3)$$

A estimação dos parâmetros da Equação (2.2) foi realizada através da minimização da soma dos quadrados dos resíduos entre os valores experimentais e os dados preditos pelo modelo, Equação (1.27), utilizando o software comercial Statistica® (STAT SOFT, 2007). Para o procedimento de minimização, os métodos Hooke e Jeeves e Quasi-Newton (SCHWAAB e PINTO, 2007) foram escolhidos. O teste estatístico t de Student foi usado para avaliar a significância dos parâmetros, de acordo com a Equação (2.4).

$$\alpha_i - t \cdot \sigma_\alpha < \alpha_i < \alpha_i + t \cdot \sigma_\alpha \quad (2.4)$$

Onde  $\alpha_i$  é o valor do parâmetro estimado,  $\sigma_\alpha$  é o respectivo desvio padrão do parâmetro e  $t$  é o valor do parâmetro normalizado conforme a distribuição t-Student, o qual depende do número de graus de liberdade, definido como a diferença entre o número de medidas experimentais e o número de parâmetros estimados. Sempre que o zero tornou-se incluído no intervalo de confiança do parâmetro, com 95% de confiança, o parâmetro e o respectivo efeito foram removidos da Equação (2.2). Além disso, o valor do nível - p (*p-level*) também foi avaliado, aceitando-se 5% de probabilidade de erro ( $p \leq 0,05$ ) como limite para caracterizar a significância dos parâmetros. O procedimento realizado para a obtenção da Equação (2.2), relacionando cada variável dependente às condições de calcinação, está ilustrado na Figura 2.1.

A qualidade estatística dos modelos empíricos obtidos foi avaliada pela comparação entre os erros de modelagem e os erros experimentais, a qual foi realizada utilizando o teste F de Fisher para as variâncias de predição e as variâncias experimentais (SCHWAAB e PINTO, 2007).



**Figura 2.1** – Procedimento de estimação dos parâmetros Equação (2.2).

## 2.3 Caracterização física

### 2.3.1 Estrutura cristalina

Difração de raios-X foi usada para identificar a estrutura cristalina das amostras e também quantificar o tamanho de partícula destes materiais. O procedimento de análise consiste em incidir sobre a amostra uma radiação eletromagnética monocromada de pequeno comprimento de onda, os raios-X. A estrutura atômica de materiais cristalinos, a qual é constituída por um arranjo ordenado de átomos entre camadas atômicas que se repetem entre distâncias fixas, atua como uma grade de difração para os raios-X incidentes. Isto só é possível devido à dimensão similar entre as distâncias das ligações atômicas do material estudado e o comprimento de onda dos raios-X incidentes (CLEARFIELD *et al.*, 2008).

Perfis de difração de raios-X foram obtidos à temperatura ambiente entre 5-80° em um difratômetro Bruker D8-Advance equipado com monocromador de grafite, radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ ) e uma fonte de energia fixa (40kV, 40mA).

O tamanho médio de cristalitos, ( $D_c$ ), das amostras foi calculado com a Equação de Scherrer, Equação (2.5), onde  $k$  é uma constante normalmente entre 0,5 e 1,  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte de radiação,  $\Delta\theta$  é a largura a meia altura do pico considerado, em radianos, e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do máximo deste pico.

$$D_c = \frac{k \cdot \lambda}{\Delta\theta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.5)$$

### 2.3.2 Propriedades texturais

Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  foram obtidas na faixa de pressão relativa ( $p/p_0$ ) entre 0,01 e 0,99 em aparelho de adsorção estática Micromeritics ASAP-2020 a -196 °C. As amostras foram previamente degaseificadas a 250 °C sob vácuo por 16 h. A área específica foi calculada utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B. E. T), Equação (2.6), para os dados de adsorção na faixa de pressão relativa ( $p/p_0$ ) entre 0,01 e 0,2, a fim de garantir a validade do ajuste linear.

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} (p/p_0) \quad (2.6)$$

A Equação (2.6) relaciona a quantidade de  $\text{N}_2$  fisissorvido,  $V$  (mol/g), em equilíbrio com sua pressão na fase gasosa,  $p$ , onde  $V_m$  e  $c$  são os parâmetros estimados a partir dos dados

experimentais, e representam a quantidade de N<sub>2</sub> fisissorvido necessário para a formação de uma camada monomolecular de adsorbato sobre a superfície do material analisado e uma constante relacionada à entalpia de condensação e vaporização, respectivamente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). A partir do valor de  $V_m$ , a área específica,  $A_s$ , em m<sup>2</sup>/g, foi então calculada pela Equação (2.7):

$$A_s = V_m \cdot N \cdot a_m \quad (2.7)$$

onde  $N$  é o número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de N<sub>2</sub> adsorvido ( $0,162 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ ).

O volume total de poros foi estimado pela Regra de Gurvitch (ROUQUEROL *et al.*, 1999), Equação (2.8), a partir do produto entre a quantidade adsorvida na pressão relativa de 0,984,  $V_{sat}$ , e o volume molar de N<sub>2</sub> no estado líquido,  $V_{N_2,líq}$  (cm<sup>3</sup>/mol).

$$V_p = V_{sat} \cdot V_{N_2,líq} \quad (2.8)$$

Nesta condição de pressão relativa, a pressão ( $p$ ) é muito próxima da pressão de saturação do N<sub>2</sub> ( $p_0 \approx 101 \text{ kPa}$ ) e o N<sub>2</sub> encontra-se na fase líquida, preenchendo todos os poros. O tamanho médio do diâmetro de poros foi calculado pela Equação (2.9), na qual considera-se uma geometria cilíndrica para os poros.

$$D_{p,med} = \frac{4 \cdot V_p}{A_s} \quad (2.9)$$

Por fim, a distribuição do tamanho de poros foi calculada com os dados das isotermas de adsorção utilizando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (SING *et al.*, 1985). Neste método, selecionam-se pontos da isoterma, para diversos valores de  $p/p_0$  e calcula-se o raio do poro a partir da Equação (2.10), onde  $r_k$  é o raio de Kelvin, obtido pela Equação (2.11), e  $t$  é uma correção que considera a camada já adsorvida nas paredes do poro, Equação (2.12). Para cada ponto, o volume de todos os poros de raio  $\leq r_p$  é  $V_r = V \cdot V_{N_2,líq} \cdot V_r$  em função de  $r$  é a distribuição cumulativa de tamanho de poros, sendo a curva de distribuição dada por  $d(V_r)/dr$ . Na Equação (2.11),  $\sigma$  é a tensão superficial do N<sub>2</sub> líquido,  $R$  é a constante dos gases e  $T$ , a temperatura absoluta. Na Equação (2.12),  $e$  é a espessura média de uma monocamada de moléculas adsorvidas, para o N<sub>2</sub> igual a 0,35 nm.

$$r_p = r_k + t \quad (2.10)$$

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{N_2, \text{liq}}}{R \cdot T \cdot \ln(p / p_0)} \quad (2.11)$$

$$t = e \cdot \left[ \frac{-5}{\ln(p / p_0)} \right]^{1/3} \quad (2.12)$$

## 2.4 Caracterização química

A acidez das amostras de aluminas calcinadas foi determinada pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>), em um sistema de tubo de quartzo Chembet-3000, equipado com detector de condutividade térmica, com controlador de fluxo e de temperatura (Quantachrome Instruments). O sistema foi acoplado a um espectrômetro de massas em linha, ThermoStar™ Pfeiffer Vacuum Quadrupole, o qual monitorou a saída dos gases que saíam da amostra.

Nitrogênio puro, a 19 mL/min, foi usado como gás de arraste. O pré-tratamento das amostras de alumina calcinadas foi constituído por duas etapas. Inicialmente, 200 mg de amostra foram mantidas a 300 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub> por 2 h. Então, a amostra foi aquecida até a temperatura na qual sua calcinação foi realizada, a 10°C/min, e mantida nesta temperatura por 1 hora, sob fluxo de N<sub>2</sub>. Terminado o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura de adsorção, 100 °C, e então foi exposta a uma mistura de 5 % (v/v) de amônia em nitrogênio, a 19 mL/min, por 30 min, quando a saturação da superfície foi verificada por um sinal constante para a amônia. A amônia fisissorvida foi removida pela passagem de N<sub>2</sub>, a 100 °C, por aproximadamente 2 h, até a estabilização do sinal de amônia. Finalmente, a análise de dessorção foi iniciada pelo aquecimento da amostra a 10 °C/min, de 100 até 700 °C, e permanência a 700 °C por 1 h, sob fluxo de N<sub>2</sub>.

Além da amônia dessorvida, sinal (*m/z* = 16) (NIWA *et al.*, 2010), quando alumina é submetida a um processo de aquecimento térmico, a água proveniente de uma rehidratação é liberada para a fase gasosa. Moléculas de água podem se fragmentar em cinco razões massa/carga (*m/z*), com diferentes abundâncias isotópicas, Tabela 2.2. A amônia, por sua vez, fragmenta-se, principalmente, nas razões *m/z* = 16 e 17, Tabela 2.2. Por estas razões, a fim de evitar a interferência do sinal da água liberada sobre o sinal da amônia, a Equação (2.13) foi utilizada para subtrair o sinal referente à dessorção de água, do sinal selecionado para o monitoramento da dessorção de amônia.



$$\text{Sinal}_{NH_3} = \text{Sinal}_{m/z=16} - 1.1\% \cdot \text{Sinal}_{m/z=18} \quad (2.13)$$

**Tabela 2.2** – Razões massa/carga para a água e amônia e suas respectivas abundâncias isotópicas.

m/z	Abundâncias Isotópicas*	
	$H_2O$	$NH_3$
14	-	2,20 %
15	-	7,5 %
16	1,1 %	80 %
17	23 %	100 %
18	100 %	4000 ppm
19	1000 ppm	-
20	3000 ppm	-

\*Dados retirados do software Pfeiffer Vacuum QUADSTAR, versão 7.03.

O sinal de amônia do espectrômetro de massas foi convertido em valores de concentração usando uma curva de calibração. Para a calibração, o sinal  $m/z = 16$  foi relacionado à concentração do gás de amônia (5 % v/v) na alimentação e também ao valor deste sinal sem alimentação de amônia, apenas  $N_2$ , este último considerado como linha base. O sinal de amônia entre estes dois extremos foi então convertido pela equação da reta em valores de concentração.

Os dados experimentais de dessorção foram ajustados por um modelo fenomenológico a fim de melhor quantificar a quantidade de amônia dessorvida e a concentração de sítios ácidos presente nas amostras foi estimada como um dos parâmetros do modelo fenomenológico. Os modelos considerados serão descritos a seguir.

## 2.5 Modelagem dos experimentos de dessorção de amônia à temperatura programada

A modelagem dos dados experimentais de dessorção envolveu dois balanços molares. Um na superfície do catalisador e outro na fase gasosa. Para o balanço molar na fase gasosa, três hipóteses diferentes para o leito catalítico foram avaliadas. O leito foi primeiramente considerado com concentração constante em todo seu volume, similar a um reator de mistura perfeita (CSTR). Posteriormente, o leito foi considerado como um reator ideal PFR e então, como um reator tubular de escoamento contínuo com dispersão axial. A presença de difusão nos poros do catalisador foi negligenciada.

### 2.5.1 Balanço molar na superfície

Durante a dessorção de amônia com o aumento da temperatura, poderia ocorrer também a readsorção. Ambos os processos foram consideradas não dissociativos. Desta forma, a reação de adsorção e dessorção na superfície ocorreriam conforme as Equações (2.14) e (2.15).



Para o balanço molar na superfície do catalisador, representado pela Equação (2.16), a reação de dessorção e adsorção não foram consideradas em equilíbrio e o termo do acúmulo não foi desprezado.

$$\frac{dN}{dt} = k_A \cdot P_{NH_3, \text{gás}} \cdot N_{SV} - k_D \cdot N_{S, NH_3} \quad (2.16)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (2.16) representa a velocidade de adsorção, a qual é proporcional a pressão parcial de amônia na fase gasosa,  $P_{NH_3, \text{gás}}$ , e ao número de sítios disponíveis para a adsorção,  $N_{SV}$ . O segundo termo do lado direito desta equação representa a velocidade de dessorção, a qual é proporcional ao número de moléculas de amônia adsorvidas. Se uma molécula ocupa apenas um sítio de adsorção, o número de moléculas de amônia adsorvidas é igual ao número de sítios ocupados,  $N_{S, NH_3}$ ; e  $k_A$  e  $k_D$  são as velocidades específicas de adsorção e dessorção, respectivamente, as quais são relacionadas com a temperatura pela Equação de Arrhenius, Equações (2.17) e (2.18).

$$k_A = A_{0,A} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.17)$$

$$k_D = A_{0,D} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_D}{R \cdot T}\right) \quad (2.18)$$

O fator pré-exponencial de adsorção,  $A_{0,A}$ , está relacionado à fração de moléculas da fase gasosa que colidem com a superfície e são efetivamente adsorvidas. O fator pré-exponencial de dessorção,  $A_{0,D}$ , está relacionado com a distribuição dos estados de energia das moléculas adsorvidas.  $Ea_A$  e  $Ea_D$  são as energias de ativação necessárias para a adsorção e

dessorção,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. As Equações (2.17) e (2.18) foram reparametrizadas, conforme Equação (2.19), a fim de minimizar a correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação, intrínseca desta estrutura matemática, reduzindo o custo computacional necessário para a estimação destes parâmetros (SCHWAAB *et al.*, 2008).

$$k = \exp\left(A + B\left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right) \quad (2.19)$$

Os parâmetros da Equação (2.19) estão relacionados aos da equação de Arrhenius, Equações (2.17) e (2.18), conforme as Equações (2.20) e (2.21). A temperatura de referência,  $T_{ref}$ , foi definida como a temperatura média durante os experimentos de  $\text{NH}_3$ -DTP, 400 °C.

$$A = \ln(A_0) - \frac{Ea}{R \cdot T_{ref}} \quad (2.20)$$

$$B = \frac{Ea}{R \cdot T_{ref}} \quad (2.21)$$

A equação (2.16) foi adimensionada para o número de sítios, conforme Equação (2.22), onde  $\theta$  representa a fração de cobertura de superfície, definida como a razão entre o número de sítios ocupados e o número total de sítios.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_A \cdot P_{\text{NH}_3, \text{gás}} \cdot (1 - \theta) - k_D \cdot \theta \quad (2.22)$$

A Equação (2.22) representa a variação da fração de cobertura de superfície com o tempo. A velocidade de adsorção apresenta cinética de segunda ordem global e a velocidade de dessorção é de primeira ordem. A variação da pressão parcial da amônia com a temperatura foi relacionada à sua concentração na fase gasosa pela Equação (2.23), considerando que ela se comporta como gás ideal.

$$P_{\text{NH}_3, \text{gas}} = C_{\text{NH}_3} \cdot R \cdot T \quad (2.23)$$

A variação da temperatura com o tempo é facilmente encontrada, em virtude de seu aumento linear, Equação (2.24), onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento (°C/min) e  $T_0$  é a temperatura inicial do processo de dessorção, 100 °C.

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (2.24)$$

### 2.5.2 Caso 1 - Balanço molar na fase gasosa - Reator de mistura perfeita (CSTR)

Para a hipótese de que o reator apresenta mistura perfeita, a concentração da amônia na fase gasosa,  $C_{NH_3}$ , foi inicialmente considerada constante através do leito de catalisador (KANERVO *et al.*, 2006), Equação (2.25).

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -\frac{C_{NH_3}}{\tau} + \frac{(1-\varepsilon_{leito})\rho_p}{\varepsilon_{leito}} \left( -\sum_{i=1}^{NS} N_i \frac{d\theta_i}{dt} \right) \quad (2.25)$$

Neste modelo,  $\tau$  é o tempo espacial, definido como a razão entre o volume do leito de catalisador e a vazão volumétrica de gás na alimentação. O volume do leito, por sua vez, é definido como a razão entre a massa de catalisador e a densidade do leito,  $\rho_l$ , que é função da densidade da partícula,  $\rho_p$ , e da porosidade do leito,  $\varepsilon_{leito}$ . Entretanto, há uma variação da vazão de fluxo de gás,  $v$ , com o aumento da temperatura, calculada pela Equação (2.27) (FOGLER, 2002), onde  $T_0$  é a temperatura na qual  $v_0$  é medida.

$$v = v_0 \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad (2.26)$$

O segundo termo do lado direito da Equação (2.25) representa a velocidade líquida de dessorção, onde  $NS$  é o número de diferentes tipos de sítios e  $N_i$  é número total de sítios do tipo  $i$ , um dos parâmetros a ser estimado pelo ajuste do modelo da Equação (2.25) aos dados experimentais de dessorção. A porosidade do leito,  $\varepsilon_{leito}$ , definida como a razão entre o volume de vazios e o volume total do leito, foi incorporada as constantes cinéticas, uma vez que seu valor é constante e desconhecido. O modelo para o balanço molar, considerando um reator CSTR, representado na Equação (2.25), é dito pseudo-homogêneo, pelo fato de ele considerar que o termo de acúmulo,  $d(C_{NH_3})/dt$ , é baseado no volume de vazios, enquanto o termo de geração, a velocidade líquida de dessorção/adsorção, é baseada no volume de sólidos.

Desta forma, os parâmetros contidos no modelo são a concentração total de sítios,  $N_i$ , e os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção,  $A_{A-i}$ ,  $B_{A-i}$ ,  $A_{D-i}$ , e  $B_{D-i}$ , para cada um dos  $NS$  tipos diferentes de sítios. Para a resolução desta equação diferencial ordinária, as condições iniciais empregadas foram  $C_{NH_3}(0) = 0$  e  $\theta(0) = 1$ .

Para o caso de haver dois tipos diferentes de sítios, por exemplo, a Equação (2.25) se transforma na equação (2.27).

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -\frac{C_{NH_3}}{\tau} + \frac{(1-\varepsilon_{leito})\rho_p}{\varepsilon_{leito}} \left( -N_{SI} \frac{d\theta_{Sítio I}}{dt} - N_{SII} \frac{d\theta_{Sítio II}}{dt} \right) \quad (2.27)$$

Assim, os parâmetros deste modelo são a concentração dos dois tipos de sítios ácidos,  $N_{SI}$  e  $N_{SII}$ , e os parâmetros cinéticos de ambos os sítios,  $A_{A-I}$ ,  $B_{A-I}$ ,  $A_{D-I}$ ,  $B_{D-I}$ ,  $A_{A-II}$ ,  $B_{A-II}$ ,  $A_{D-II}$ ,  $B_{D-II}$ , totalizando dez parâmetros desconhecidos no modelo CSTR.

### 2.5.3 Caso 2 - Balanço molar na fase gasosa - Reator tubular de escoamento contínuo (PFR)

Para avaliar a possibilidade de variação da concentração da amônia na fase gasosa,  $C_{NH_3}$ , ao longo do leito catalítico, um modelo de reator PFR pseudo-homogêneo foi utilizado (KANERVO *et al.*, 2006), Equação (2.28), onde  $A_{vazios}$  é a área da seção transversal por onde o gás pode passar, não há partícula,  $A_{vazios} = A_{Total} \cdot \varepsilon_{leito}$ , e  $A_{Total}$  é a área de toda a seção transversal. O comprimento do leito foi adimensionado, fazendo  $\gamma = y/L$ , sendo  $L$  o comprimento do leito.

$$\frac{\partial C_{NH_3}}{\partial t} = -\frac{v}{A_{vazios}} \cdot \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial \gamma} + \frac{(1-\varepsilon_{leito})\rho_p}{\varepsilon_{leito}} \left( -\sum_{i=1}^{NS} N_i \frac{d\theta_i}{dt} \right) \quad (2.28)$$

Para resolver esta equação diferencial parcial, a derivada parcial da concentração de amônia na fase gasosa em relação à posição no leito foi aproximada pelo método das diferenças finitas (PINTO e LAGE, 2001). Este consistiu na discretização do comprimento do reator em  $n$  intervalos igualmente espaçados, nos quais a derivada da concentração foi aproximada pela diferença entre o valor pontual calculado para a concentração nas extremidades de cada intervalo, caracterizando o método das diferenças finitas envolvendo dois pontos para trás. Este processo de discretização do espaço resulta em um conjunto de  $N$  equações diferenciais ordinárias para o tempo, Equação (2.29), sendo  $n$  o número de intervalos da discretização do comprimento do reator.

$$\frac{dC_{NH_3,i}}{dt} = -\frac{v}{A_{vazios}} \cdot \frac{1}{L} \left( \frac{C_{NH_3,i} - C_{NH_3,i-1}}{\Delta \gamma} \right) + \frac{(1-\varepsilon_{leito})\rho_p}{\varepsilon_{leito}} \left( -\sum_{i=1}^{NS} N_i \frac{d\theta_i}{dt} \right) \quad (2.29)$$

Esta aproximação de  $d(C_{NH_3})/dy$  por diferenças finitas transforma o modelo de reator PFR em um modelo de reatores CSTRs em série. Desta forma,  $n$  é igual ao número de reatores CSTRs em série. No caso de  $n$  reatores de mistura perfeita de mesmo volume em série,  $\Delta\gamma = 1/n$ . Os parâmetros do modelo de reator tubular também são a concentração total de sítios,  $N_T$ , e os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção. Para a resolução do conjunto de equações diferenciais ordinárias, as condições iniciais e de contorno empregadas foram  $C_{NH_3}(0) = 0$ ,  $\theta(0) = 1$  e, na entrada do reator,  $C_{NH_3}(i=0) = 0$ .

Para encontrar o número de reatores CSTR em série necessários para modelar os dados de dessorção, o padrão de fluxo do leito catalítico foi avaliado, a fim de determinar a distribuição de tempos de residência (DTR) das moléculas no interior do leito (FOGLER, 2002). Para tanto, volumes fixos de Hélio (250  $\mu$ L) foram injetados no reator e o sinal da saída foi monitorado por um detector de condutividade térmica. Quatro injeções foram feitas inicialmente com o reator vazio e, posteriormente, a mesma quantidade de alumina empregada nos experimentos de DTP-NH<sub>3</sub> (200 mg) foi inserida no reator e novas injeções de Hélio foram realizadas.

O número de reatores CSTR em série foi calculado conforme a Equação (2.30), onde o tempo médio de residência,  $\bar{t}$ , e a variância da DTR,  $\sigma^2$ , foram definidos pelas Equações (2.31) e (2.32) (LEVENSPIEL, 2010). Para o tempo médio e variância de entrada, os dados do perfil de Hélio,  $C(t)$ , do reator vazio foram utilizados, enquanto que para o tempo médio e variância de saída, os dados do perfil de Hélio do reator com amostra é que foram.

$$n = \frac{(\bar{t}_{saída} - \bar{t}_{entrada})^2}{\sigma_{saída}^2 - \sigma_{entrada}^2} \quad (2.30)$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2.31)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2.32)$$

#### 2.5.4 Caso 3 - Balanço molar na fase gasosa – Modelo de dispersão

Outro método de considerar a variação da concentração ao longo do reator seria a aproximação de um reator tubular com dispersão axial. Neste modelo, Equação (2.33), existe

dispersão longitudinal do material ao longo do leito, governada por uma equação análoga à lei de difusão de Fick. A dispersão axial pode resultar de diferentes velocidades de escoamento e caminhos preferenciais percorridos pelo fluido, além de difusão molecular e turbulenta (FOGLER, 2002). Nesta equação,  $D$  representa o coeficiente de dispersão axial e  $m_{cat}$ , a massa do leito de catalisador. A velocidade superficial contida no modelo original,  $U$  (m/s), foi substituída pela razão entre a vazão volumétrica do gás,  $v$ , e a área de seção transversal livre para escoamento do gás,  $A_{Total} \cdot \varepsilon_{leito}$ . A área da seção transversal do reator, por sua vez, foi substituída pela razão entre o volume do leito,  $m_{cat} / \rho_p$ , e o seu comprimento,  $L$ .

$$\frac{\partial C_{NH_3}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{NH_3}}{\partial y^2} - \frac{L \cdot v}{(m_{cat} / \rho_p) \cdot \varepsilon_{leito}} \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial y} + \frac{(1 - \varepsilon_{leito}) \rho_p}{\varepsilon_{leito}} \left( - \sum_{i=1}^{NS} N_i \frac{d\theta_i}{dt} \right) \quad (2.33)$$

A equação resultante do balanço molar de  $NH_3$  na fase gasosa, Equação (2.34), com o comprimento do leito adimensionado, também deve ser discretizada pelo método das diferenças finitas para sua resolução.

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{\rho_p^2 \cdot A_{Total}^2}{m_{cat}^2} \cdot D \cdot \frac{\partial^2 C_{NH_3}}{\partial \gamma^2} - \frac{\rho_p \cdot v}{m_{cat} \cdot \varepsilon_{leito}} \cdot \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial \gamma} + \frac{(1 - \varepsilon_{leito}) \rho_p}{\varepsilon_{leito}} \left( - \sum_{i=1}^{NS} N_i \frac{d\theta_i}{dt} \right) \quad (2.34)$$

Para a aproximação da derivada segunda, utilizou-se a aproximação de diferenças centrais com três pontos, Equação (2.35), e para a derivada primeira, a aproximação de diferenças centrais com dois pontos, Equação (2.36), com  $i$  variando de 1 até  $n$ , sendo  $n$  o número de pontos internos da discretização.

$$\frac{\partial^2 C_{NH_3,i}}{\partial \gamma^2} = \frac{C_{NH_3,i+1} - 2 \cdot C_{NH_3,i} + C_{NH_3,i-1}}{(\Delta \gamma)^2} \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial C_{NH_3,i}}{\partial \gamma} = \frac{C_{NH_3,i+1} - C_{NH_3,i-1}}{2 \cdot \Delta \gamma} \quad (2.36)$$

A solução para os pontos externos,  $i = 0$  e  $i = n+1$ , foram obtidos através das condições de contorno de *Danckwerts*. Na entrada do leito, esta condição implica em considerar escoamento uniforme (sem dispersão) na vizinhança imediatamente à esquerda da linha de entrada, Equação (2.37), e, como não há alimentação de amônia na entrada do leito,  $C_{NH_3}(0^-, t) = 0$ , tem-se a forma adimensionada, Equação (2.38).

$$C_{NH_3}(0^-, t) = \frac{-D}{U} \left( \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial y} \right)_{y=0^+} + C_{NH_3}(0^+, t) \quad (2.37)$$

$$C_{NH_3}(0^+, t) = \frac{A_{Total} \cdot \varepsilon_{leito} \cdot D}{v \cdot L} \left( \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial \gamma} \right)_{\gamma=0^+} \quad (2.38)$$

A derivada parcial das condições de contorno também foi aproximada por diferenças finitas utilizando dois pontos para frente, Equação (2.39), ou seja, para  $i = 0$ , a Equação (2.38) transforma-se na Equação (2.40), e o valor de  $C_{NH_3,0^+}$  pode ser calculado pela Equação (2.41).

$$\left. \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=0^+} = \frac{-C_{NH_3,i+2} + 4 \cdot C_{NH_3,i+1} - 3 \cdot C_{NH_3,i}}{2 \cdot \Delta \gamma} \quad (2.39)$$

$$C_{NH_3}(0^+, t) = \frac{A_{Total} \cdot \varepsilon_{leito} \cdot D}{v \cdot L} \left( \frac{-C_{NH_3,2} + 4 \cdot C_{NH_3,1} - 3 \cdot C_{NH_3,0}}{2 \cdot \Delta \gamma} \right) \quad (2.40)$$

$$C_{NH_3,0^+} = (-C_{NH_3,2} + 4 \cdot C_{NH_3,1}) / \left( \frac{Q \cdot m_{cat} \cdot 2 \cdot \Delta \gamma}{\rho_p \cdot A_{Total}^2 \cdot \varepsilon_{leito} \cdot D} + 3 \right) \quad (2.41)$$

Na saída do reator, a condição de *Danckwerts* diz que a concentração de amônia é contínua e não existe gradiente de concentração. Assim, na forma adimensional, tem-se a Equação (2.42).

$$\left. \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=1} = 0 \quad (2.42)$$

Aproximando a derivada parcial da condição de saída por diferenças finitas com dois pontos para trás, Equação (2.43),  $C_{NH_3,n+1}$  é obtida pela Equação (2.44).

$$\frac{\partial C_{NH_3}}{\partial \gamma} = \frac{-C_{NH_3,n-1} + 4 \cdot C_{NH_3,n} - 3 \cdot C_{NH_3,n+1}}{2 \cdot \Delta \gamma} = 0 \quad (2.43)$$

$$C_{NH_3,n+1} = \frac{4 \cdot C_{NH_3,n} - C_{NH_3,n-1}}{3} \quad (2.44)$$

Para a resolução do conjunto de equações diferenciais ordinárias representado pela Equação (2.34), as condições iniciais empregadas foram  $C_{NH_3}(0) = 0$  e  $\theta(0) = 1$ . Os



parâmetros também são a concentração total de sítios,  $N_T$ , e os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção, além do coeficiente de dispersão,  $D$ . O valor do coeficiente de dispersão foi também calculado pela fluidodinâmica do processo, Equação (2.45) (LEVENSPIEL, 2010).

$$2\left(\frac{D}{U \cdot L}\right) = \frac{\sigma_{saída}^2 - \sigma_{entrada}^2}{(\bar{t}_{saída} - \bar{t}_{entrada})^2} \quad (2.45)$$

## 2.6 Métodos numéricos e estimação de parâmetros

As equações diferenciais ordinárias obtidas na modelagem foram resolvidas numericamente utilizando o código Dassl (*Backward Differentiation Formula*) (PETZOLD, 1990) acoplado ao pacote computacional MAXIMA (NORONHA *et al.*, 1993) para a estimação dos parâmetros, Apêndice A.

A minimização da função objetivo foi realizada pelo algoritmo estocástico Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995). Devido à aleatoriedade deste método, pelo menos dez procedimentos de minimização foram realizados para cada amostra. Mais detalhes sobre o algoritmo Enxame de Partículas, bem como os parâmetros de controle utilizados, são apresentados no Apêndice B.

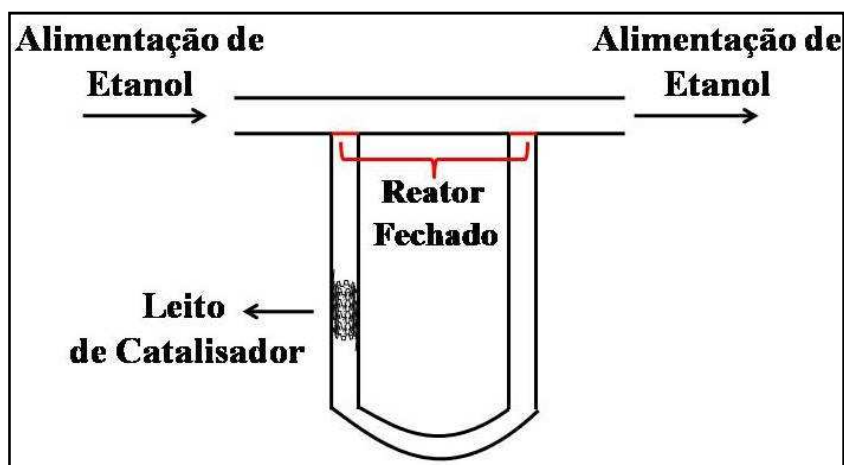
## 2.7 Reação de desidratação catalítica de etanol

A desidratação catalítica do etanol foi realizada em um reator de quartzo em “U” de leito fixo aquecido por um forno com resistência elétrica controlada, acoplado a um termopar localizado próximo ao leito catalítico. O leito consistiu de 22,5 mg de alumina, fixadas com lã de quartzo, dentro do reator.

A alimentação do reator consistiu em uma concentração fixa de etanol, obtida por meio do borbulhamento de  $N_2$ , a 60 mL/min, obtida com um controlador Mass-Flo<sup>®</sup> Controller-MKS, em um saturador contendo 500 mL de etanol (95% v/v), a temperatura de 23 °C, a qual foi controlada por meio de um banho termostatizado Quimis<sup>®</sup>. A fração molar de etanol, nestas condições, foi aproximadamente 0,07, obtida pela interpolação dos dados reportados por KLEMENC (2003), para a pressão de vapor de etanol entre 20 e 40 °C. O efluente do saturador era enviado até o leito catalítico através de uma linha aquecida a 120 °C.

A análise em linha dos produtos efluentes do reator foi realizada por cromatografia gasosa (GC-17A, Shimadzu<sup>®</sup>) com detector de ionização em chama (FID). O efluente do reator era enviado até uma válvula de amostragem, através de uma linha aquecida a 120 °C, para evitar a condensação dos produtos da reação. A separação dos produtos foi realizada em uma coluna capilar HP-PLOT-Q (Agilent Technologies) com 30 m de comprimento; 0,32 mm de diâmetro interno e 0,20 µm de espessura de fase estacionária, constituída de poliestireno-divinilbenzeno. A descrição da metodologia de análise cromatográfica é apresentada no Apêndice C.

Os produtos da reação foram analisados em condições de estado estacionário, nas temperaturas de 200, 250, 300, 350 e 400 °C, após estabilização por aproximadamente 30 min. A reação foi iniciada a 200 °C, mantida nesta temperatura por 30 min e então o efluente do reator foi analisado. Em seguida, a temperatura do reator foi elevada para 250 °C, de forma que os 30 min de permanência nesta temperatura coincidiram com o tempo de análise cromatográfica dos produtos da reação a 200 °C. Posteriormente à análise dos produtos da reação a 250 °C, a temperatura do reator foi elevada para 300 °C, e assim sucessivamente, até o final da análise em 400 °C. Antes do início de cada reação, a área relativa à concentração da alimentação de etanol foi medida injetando uma amostra no cromatógrafo com o reator mantido fechado, Figura 2.2.



**Figura 2.2** – Representação do reator catalítico fechado para análise da alimentação de etanol.

A estabilidade térmica dos catalisadores foi verificada após cada análise, pelo resfriamento do reator a 300 °C e nova análise dos produtos da reação. A conversão de etanol e a seletividade para a formação de eteno e éter foram calculadas a partir dos cromatogramas, para cada temperatura de reação, Equações (2.46), (2.47) e (2.48), respectivamente, onde  $A_0$  é a área obtida do pico de etanol oriundo da alimentação,  $A$  é a área de etanol na temperatura da

reação considerada,  $A_{Eteno}$  e  $A_{Éter}$  são as áreas dos picos relativos a formação de eteno e éter, respectivamente, e  $\sum A_{produtos}$  é a soma das áreas de todos os produtos formados na temperatura de reação selecionada.

$$X_{CH_3CH_2OH}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (2.46)$$

$$S_{Eteno}(\%) = \frac{A_{eteno}}{\sum A_{produtos}} \times 100 \quad (2.47)$$

$$S_{Éter}(\%) = \frac{A_{Éter}}{\sum A_{produtos}} \times 100 \quad (2.48)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Planejamento de experimentos

Neste trabalho, aluminas de transição foram obtidas a partir de diferentes condições de calcinação, as quais foram selecionadas usando um planejamento fatorial completo a dois níveis para cada uma das três variáveis, com triplicatas no ponto central e dois pontos axiais adicionais para a temperatura. As propriedades finais medidas experimentalmente de cada amostra foram relacionadas às condições de calcinação.

Entretanto, a estimação simultânea de todos os parâmetros da Equação (2.2) não é possível devido à existência de sobreposição de alguns efeitos das variáveis (SCHWAAB e PINTO, 2011), Apêndice D. Os efeitos quadráticos do tempo de permanência na temperatura final de calcinação e da taxa de aquecimento,  $x_2^2$  e  $x_3^2$ , podem ser confundidos entre si, assim como também os efeitos  $x_1 \cdot x_2^2$  e  $x_1 \cdot x_3^2$ . Desta forma, apenas um efeito de cada par pode ser empregado na estimação dos parâmetros. Além disso, os efeitos  $x_2 \cdot x_1^2$ ,  $x_2 \cdot x_3^2$ ,  $x_3 \cdot x_1^2$  e  $x_3 \cdot x_2^2$  também não foram utilizados, devido à estrutura do planejamento proposto, o qual resulta na confusão destes efeitos com os efeitos lineares  $x_2$  e  $x_3$ . O efeito de interação entre as três variáveis,  $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$ , foi desprezado durante a estimação dos parâmetros por ser considerado *a priori* menos significativo.

#### 3.2 Caracterização física

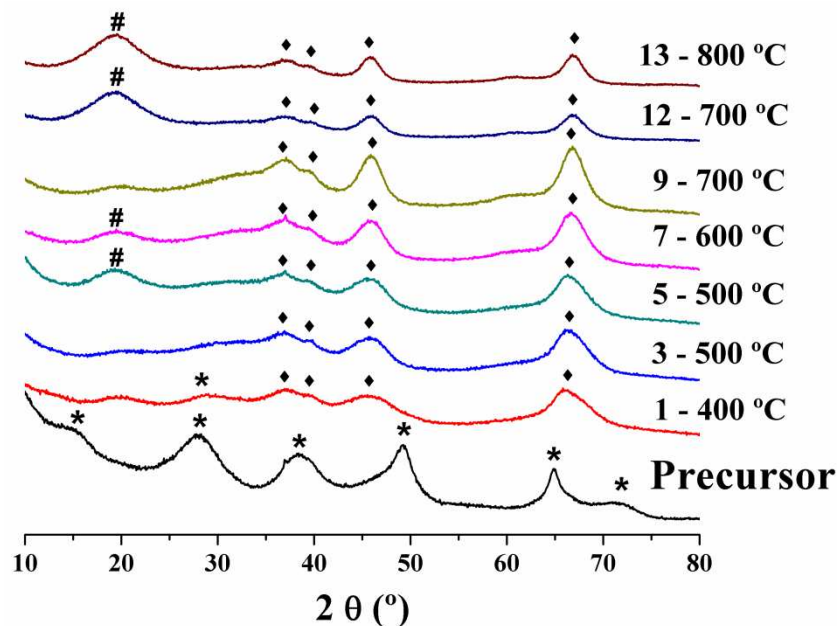
O material precursor para as aluminas foi obtido a partir da precipitação de hidróxido de alumínio de uma solução de nitrato de alumínio com hidróxido de amônio. Aluminas de transição foram preparadas pela calcinação deste material precursor em diferentes condições de temperatura, tempo de permanência nesta temperatura e taxa de aquecimento.

A estrutura cristalina das amostras foi confirmada por análise de difração de raios-X, enquanto suas propriedades texturais foram obtidas a partir de experimentos de fisissorção estática de N<sub>2</sub> a -196 °C.

##### 3.2.1 Estrutura cristalina

O perfil de difração das amostras calcinadas e do hidróxido de alumínio precursor está representado na Figura 3.1, para a amostra calcinada a 400 °C (Experimento 1), 500 °C

(Experimentos 3 e 5), 600 °C (Experimento Central 7), 700 °C (Experimentos 9, e 12) e 800 °C (Experimento 13), em diferentes tempos de permanência na temperatura final de calcinação e taxas de aquecimento. Os difratogramas obtidos no Experimento 6 e 8 equivalem ao apresentado para o Experimento 7. O difratograma do Experimento 2 equivale ao observado no Experimento 5, do Experimento 4, ao observado no Experimento 3, do Experimento 10, ao observado no Experimento 9 e do Experimento 11, ao observado no Experimento 12 (todos os difratogramas são apresentados no Apêndice E).



**Figura 3.1** – Perfil de difração de raios – X do material precursor e das amostras calcinadas. (\*) Boemita, (♦)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (#)  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O perfil de difração do hidróxido de alumínio precursor apresenta intensidades nos ângulos de Bragg característicos da boemita, indicando a presença desta fase cristalina no material precursor sintetizado, Figura 1.2 (TETTENHORST e HOFMANN, 1980; SANTOS *et al.*, 2009a; HICKS e PINNAVAIA, 2003). Devido aos picos de difração serem largos, no entanto, a estrutura do material foi atribuída a pseudoboemita. Os difratogramas das amostras calcinadas exibiram quase as mesmas reflexões observadas para a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SUN *et al.*, 2008; CHO *et al.*, 2009; VIDRUK *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2011; RINALDI e SCHUCHARDT, 2004), indicando a conversão do hidróxido de alumínio precursor nesta fase de alumina de transição. No entanto, para a amostra obtida no Experimento 1, (400 °C, 9 h, 6 °C/min), a presença da estrutura de pseudoboemita também foi observada, pelo pico próximo ao ângulo de 27°. Além disso, as amostras originadas nos Experimentos 2, 5, 6, 7, 11, 12 e 13 apresentaram notável intensidade próxima ao ângulo de 20°, o que pode ser atribuído

a presença da fase  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [JIAO *et al.*, 2012]. Não houve transição da fase  $\gamma$  para a  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que, para todas as amostras, a presença de dois picos próximos ao ângulo de 33° e 60° não foi observada (DIGNE *et al.*, 2006).

Os picos largos de difração obtidos para todas as amostras, de acordo com a Equação de Scherrer, Equação (2.5), podem estar relacionados ao pequeno tamanho dos cristalitos presentes na estrutura destes materiais. A Tabela 3.1 exibe os valores médios de diâmetro de cristalitos,  $D_c$ , calculadas a partir da Equação de Scherrer, onde se pode observar uma tendência de aumento do  $D_c$  com o aumento da temperatura de calcinação. Todos os tamanhos médios foram estimados usando a reflexão próxima a 67°, pois esta é a reflexão mais intensa e, portanto, a mais representativa da estrutura da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A constante de Scherrer,  $k$ , foi considerada igual a 0,89 (LOOI *et al.*, 2012). A fim de verificar a existência de uma relação entre as variáveis de calcinação e o tamanho médio dos cristalitos das amostras calcinadas, a Equação (2.2) foi ajustada aos dados experimentais de diâmetro médio de cristalitos. Os parâmetros estimados estatisticamente significativos são exibidos na Tabela 3.2.

**Tabela 3.1** – Diâmetro médio de cristalitos calculado usando a Equação de Scherrer.

Amostras	$D_c$ (Å)
1	2,5
2	2,3
3	3,4
4	3,4
5	2,9
6	4,4
7	5,1
8	5,3
9	7,4
10	7,7
11	4,8
12	6,6
13	9,9

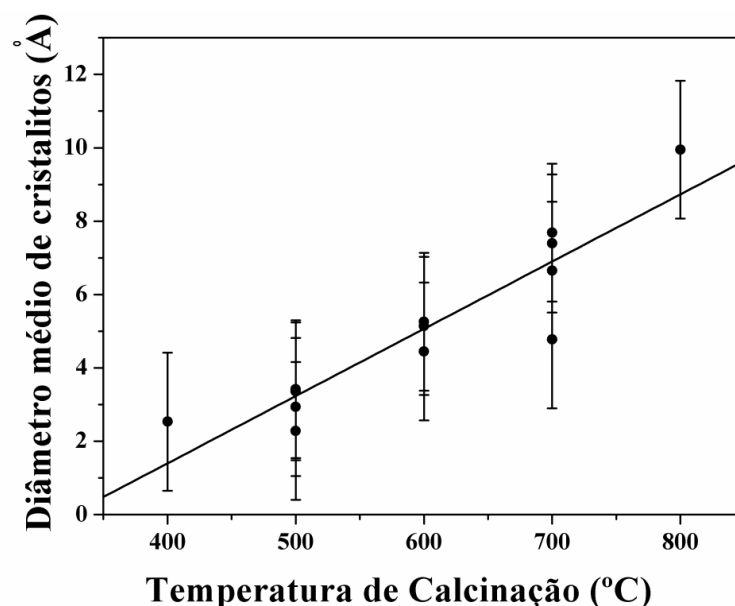
**Tabela 3.2** – Parâmetros da Equação (2.2) para o diâmetro médio de cristalitos.

Coeficiente	Tamanho médio de Cristalitos (Å)	
	Valor Estimado	Desvio Padrão
$b_0$	5,06	0,260
$b_1$	1,83	0,234

Estes resultados indicam que a temperatura de calcinação influencia o valor de tamanho médio de cristalitos linearmente, e a magnitude desta influência é representada pelo

parâmetro  $b_1$ . Os efeitos da taxa de aquecimento e do tempo de permanência na temperatura de calcinação não foram estatisticamente significativos na região experimental investigada.

A Figura 3.2 ilustra este ajuste dos dados experimentais de tamanho de cristalitos com a temperatura de calcinação. Há bom acordo entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais. Conforme a temperatura de calcinação aumenta, o tamanho médio dos cristalitos também aumenta, indicando o efeito da sinterização dos cristais com o aumento da temperatura (KOSUGE e OGATA, 2010). As barras verticais representam o erro experimental obtido a partir das réplicas nas condições experimentais centrais e considerado constante na região de experimentação.



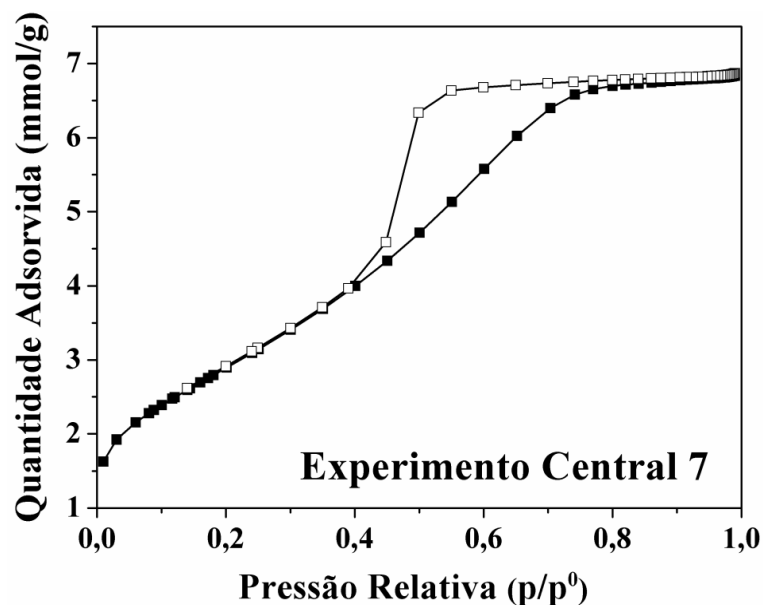
**Figura 3.2** – Valores experimentais e ajuste do modelo para o tamanho médio de cristalitos, calculado segundo a Equação de Scherrer, das amostras de alumina calcinadas.

Os valores estimados para o tamanho médio de cristalitos a partir da Equação de Scherrer possuem baixa precisão, uma vez que estão fora da faixa de aplicabilidade desta equação, relatada ser para materiais com cristalitos de tamanho entre 10-1000 Å, em instrumentos típicos de difração de raios-X (CLEARFIEL *et al.*, 2008). Além disso, o uso desta equação implica em assumir uma estreita distribuição gaussiana para o tamanho dos cristalitos, onde a estrutura do material é homogênea, cristalina e sem a presença de microcristais (CLEARFIEL *et al.*, 2008). Se a largura do pico de difração for devido à presença de defeitos cristalinos, ou se a distribuição de tamanhos dos cristalitos for larga, os valores calculados pela Equação de Scherrer podem não ser precisos e talvez nem válidos (CLEARFIEL *et al.*, 2008).

De fato, a estrutura cristalina da alumina possui baixa cristalinidade e defeitos cristalinos (TRUEBA e TRASATTI, 2005). Portanto, os valores calculados com a Equação de Scherrer podem não representar o valor real do tamanho médio dos cristalitos das aluminas calcinadas. No entanto, apesar desta precisão questionável, os valores obtidos apresentaram uma relação linear com a temperatura de calcinação, e este resultado é válido.

### 3.2.2 Propriedades texturais

As propriedades texturais das amostras, área específica, volume e tamanho de poros, foram obtidas a partir de análises de adsorção e dessorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 3.3 exibe uma isoterma típica de adsorção e dessorção de  $N_2$  para as amostras calcinadas, aqui representada pela amostra do Experimento 7. Este tipo de isoterma, classificado como do tipo IV com ciclo de histerese do tipo H2 segundo a IUPAC (SING et al., 1985), é característico de materiais mesoporos, onde a geometria dos poros não é bem definida.

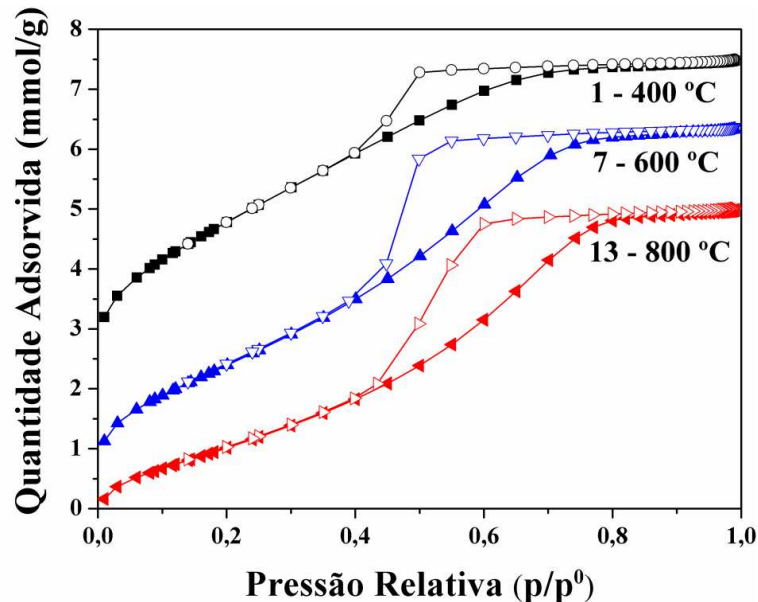


**Figure 3.3** – Isoterma de adsorção (■) – dessorção (□) de  $N_2$  da Amostra 7.

Quando a quantidade adsorvida com o aumento da pressão de  $N_2$  não coincide com a quantidade dessorvida com a diminuição da pressão, tem-se o fenômeno chamado de histerese, que está associado à condensação capilar, que ocorre no interior dos poros do material (NAUMOV, 2009). A diferença de geometria entre a interface gás-líquido de adsorção (menisco cilíndrico) e a interface de dessorção (menisco semi-esférico) é uma das teorias aceitas para explicar o fenômeno de histerese (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

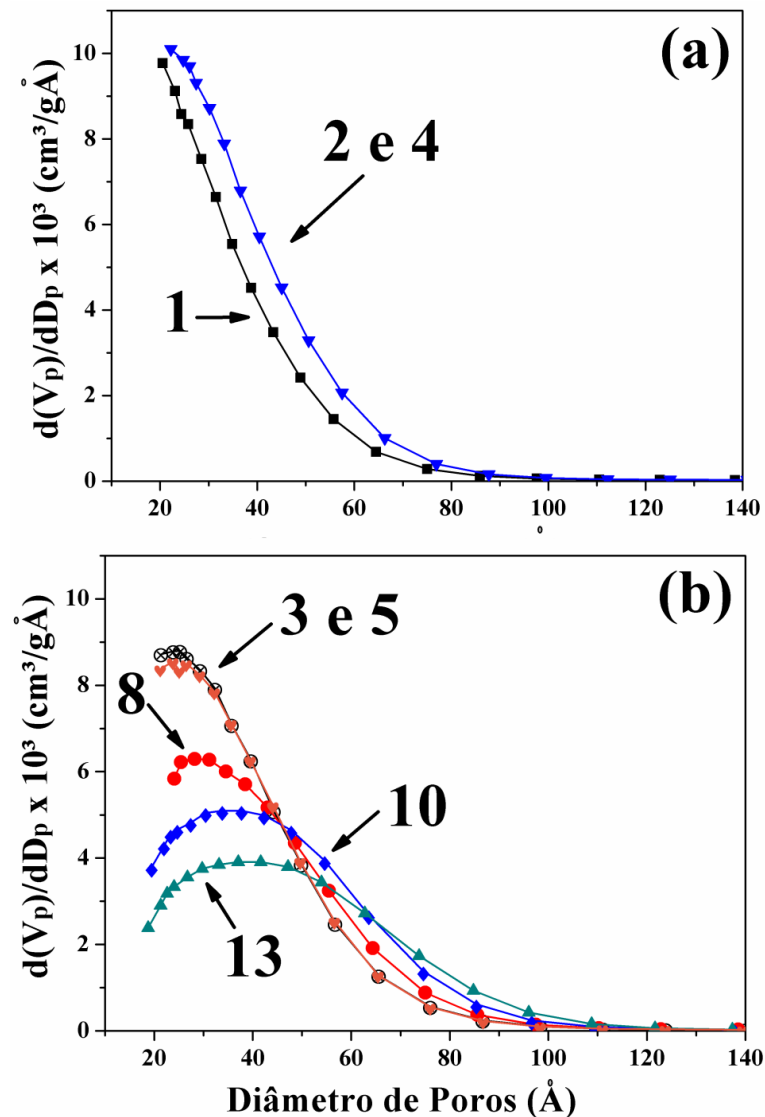


Todas as outras amostras de alumina calcinadas exibiram o mesmo tipo de isoterma, observado na Figura 3.3. No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação, o ciclo de histerese foi deslocado para maiores valores de pressão relativa, indicando o alargamento no tamanho dos poros, Figura 3.4, em acordo com o estudo de JIAO e colaboradores (2012).



**Figure 3.4** – Isoterma de adsorção (■) – dessorção (□) de  $N_2$  das Amostras 1, 7 e 13. As isothermas das amostras foram deslocadas verticalmente em 1 mmol/g.

A Figura 3.5 apresenta a distribuição do tamanho de poros de algumas das amostras calcinadas. Para as Amostras 1, 2 e 4, Figura 3.5(a), não pode ser identificado o máximo da distribuição de tamanho de poros, o qual pode estar localizado na faixa de microporos ( $<20 \text{ \AA}$ ). Isto pode ser uma indicação da baixa regularidade da estrutura dos poros destas amostras (JIAO *et al.*, 2012). Além disso, na Amostra 1, a presença de cristais de pseudoboemita, além da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , possivelmente contribuiu para a formação de microporos. Com o aumento da temperatura de calcinação, o máximo da distribuição do tamanho de poros é deslocado para maiores valores de diâmetro e a distribuição torna-se mais larga, Figura 3.5(b). Embora as Amostras de alumina 2, 3, 4 e 5 tenham todas sido calcinadas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , as Amostras 2 e 4 exibiram diferente estrutura de poros, comparado as Amostras 3 e 5. Estes resultados sugerem que as características texturais das aluminas não dependem somente da temperatura de calcinação, mas também da taxa de aquecimento e do tempo na qual elas foram mantidas a essa temperatura, variáveis que não são usualmente investigadas (AL-ZEGHAYER e JIBRIL, 2005).



**Figura 3.5** – Distribuição de tamanho de poros de amostras de aluminas obtidas em diferentes condições de calcinação. (a) (■) 1, (♣) 2, (▼) 4 e (b) (⊗) 3, (♥) 5, (●) 8, (◆) 10, (▲) 13.

As propriedades texturais das amostras de aluminas calcinadas foram obtidas a partir dos dados das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ . Os valores encontrados para a área específica, volume total de poros, diâmetro médio de poros e porosidade estão sumarizados na Tabela 3.3. A área específica variou de 159 a  $301 \text{ m}^2/\text{g}$ , o volume total de poros de 206,84 a  $250,86 \text{ cm}^3/\text{kg}$  e o diâmetro médio de poros de 29,76 a  $51,75 \text{ Å}$ . Os valores obtidos para o diâmetro médio de poros confirmam a baixa precisão dos valores de diâmetro médio de cristalitos calculados com a Equação de Scherrer, uma vez que  $D_c$  foi menor que  $D_{p,méd}$ .

**Tabela 3.3** - Propriedades texturais das amostras de alumina calcinadas.

Amostras	Área Específica <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros <sup>b</sup> × 10 <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro Médio de Poros <sup>c</sup> (Å)
1	301,06	224,01	29,76
2	274,33	225,75	32,80
3	272,61	240,58	35,30
4	274,71	226,77	33,02
5	269,75	240,66	35,69
6	231,30	229,71	39,72
7	230,38	236,58	41,08
8	231,32	232,70	40,24
9	210,16	227,54	43,31
10	203,84	233,92	45,90
11	211,95	212,81	40,16
12	208,24	250,86	48,19
13	159,87	206,84	51,75

<sup>a</sup> Calculado a partir da Equação de Brunauer-Emmett-Teller (B. E. T.), Equação (2.6); <sup>b</sup> Calculado com a Equação de Gurvitsch, Equação (2.8); <sup>c</sup> Calculado com a Equação (2.10).

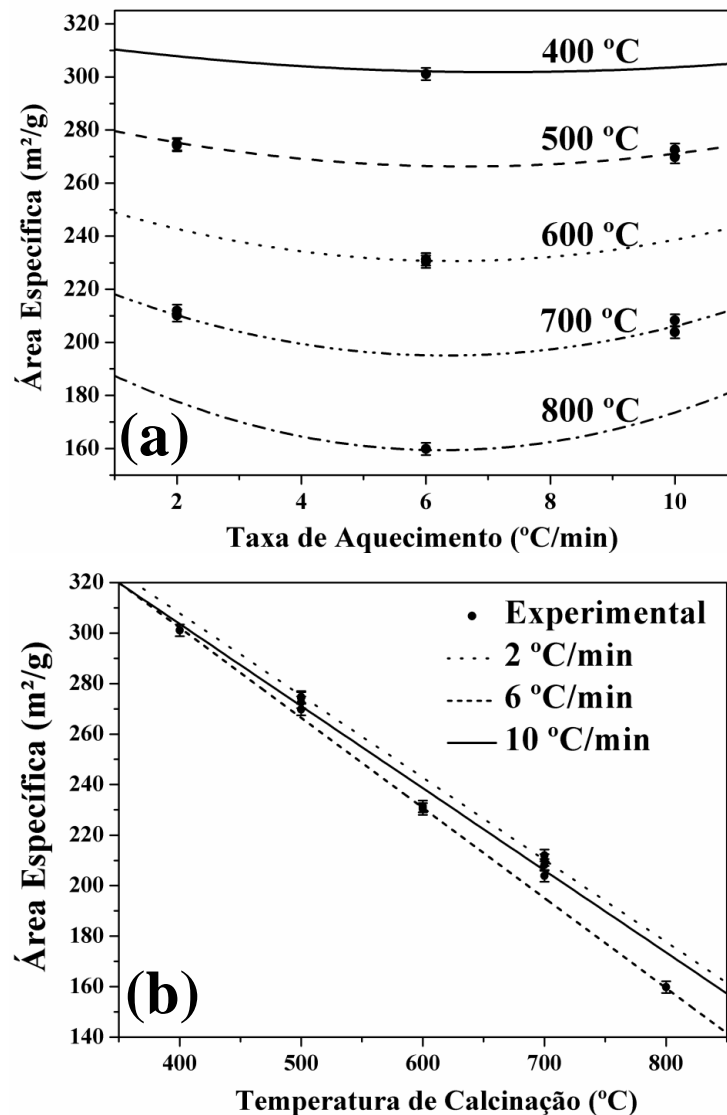
As características texturais foram relacionadas às condições de calcinação usando a Equação (2.2). Uma demonstração do procedimento de estimação dos parâmetros da Equação (2.2) é apresentada no Apêndice F. Os resultados finais deste procedimento, contendo apenas parâmetros significativos para a área específica, volume e diâmetro de poros são exibidos na Tabela 3.4. A magnitude do valor do parâmetro é proporcional ao efeito da variável sobre a propriedade mensurada, enquanto o sinal do coeficiente reflete a direção na qual a variável modifica essa propriedade.

**Tabela 3.4** – Parâmetros da Equação (2.2) para área específica, volume e diâmetro médio de poros.

Coeficiente	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume de Poros × 10 <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> /g)		Diâmetro Médio de Poros (Å)	
	Valores Estimados	Desvio Padrão	Valores Estimados	Desvio Padrão	Valores Estimados	Desvio Padrão
<b>b<sub>0</sub></b>	236,89	0,150	229,90	0,956	39,76	0,189
<b>b<sub>1</sub></b>	-33,72	0,139	*	*	5,29	0,171
<b>b<sub>3</sub></b>	-2,09	0,191	9,14	1,22	1,97	0,242
<b>b<sub>11</sub></b>	*	*	-4,74	0,765	*	*
<b>b<sub>33</sub></b>	9,91	0,308	*	*	*	*
<b>b<sub>133</sub></b>	3,15	0,270	*	*	*	*

\* Parâmetros estatisticamente não significativos; todos os outros parâmetros não significativos também foram omitidos.

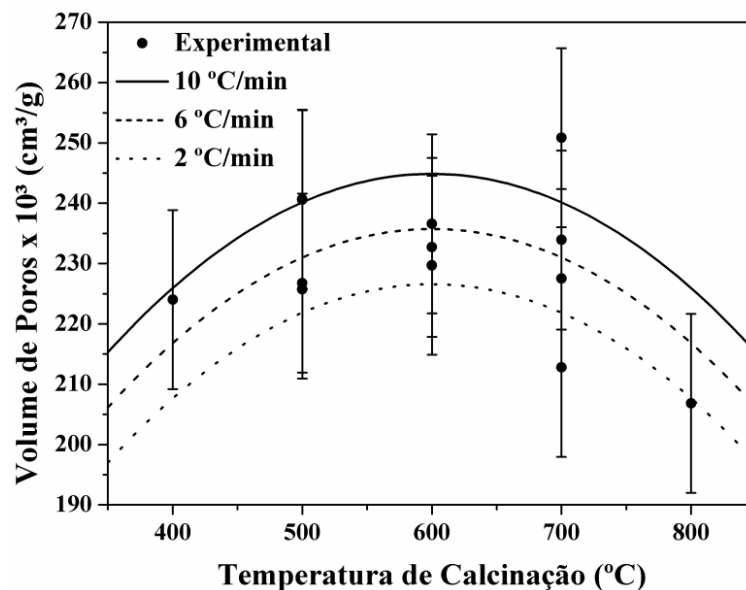
Para a área específica, os parâmetros estimados indicam que a temperatura e a taxa de aquecimento influenciam no valor desta propriedade. No entanto, o efeito do tempo de permanência na temperatura de calcinação não foi estatisticamente significativo. Como esperado, um aumento na temperatura de calcinação diminui a área específica e esta influência é representada pelo parâmetro  $b_1$ . A influência linear da temperatura representa o efeito de maior magnitude, porém, o efeito linear e quadrático da taxa de aquecimento, representados pelos parâmetros  $b_3$  e  $b_{33}$ , respectivamente, também são importantes. Além disso, a presença do termo da interação entre efeito linear da temperatura e o efeito quadrático da taxa de aquecimento, representado pelo parâmetro  $b_{133}$ , resulta no aumento da qualidade do ajuste, melhorando a precisão dos parâmetros estimados. Na Figura 3.6 é apresentada área específica em função da taxa de aquecimento e em função da temperatura de calcinação.



**Figura 3.6** – Valores experimentais e modelo para a área específica das amostras de alumina calcinadas em função da taxa de aquecimento (a) e da temperatura de calcinação (b).

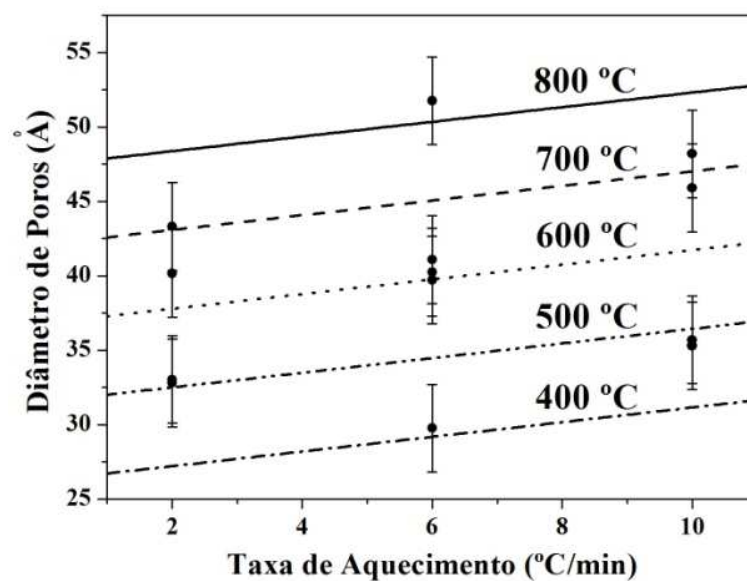
A Figura 3.6 (a) exibe os valores experimentais e o ajuste do modelo para a área específica, ilustrado como diferentes isotermas. A barra dos erros verticais representa o erro experimental, o qual foi caracterizado a partir dos dados das condições centrais; e, o erro experimental foi considerado constante ao longo da região de experimentação. Observa-se que a área específica é menos influenciada pelo efeito da taxa de aquecimento quando comparado com a influência da temperatura, Figura 3.6 (b), onde há linhas de taxa de aquecimento constante. Há um bom acordo entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo, além de ter sido verificado a equivalência estatística entre a variância de predição e a experimental, Apêndice F.

Para o volume total de poros, apenas o efeito linear da taxa de aquecimento e o efeito quadrático da temperatura são estatisticamente significativos. A comparação entre os dados experimentais e o ajuste do modelo desta propriedade é representada na Figura 3.7, onde há linhas de taxa de aquecimento constante. As barras verticais também caracterizam o erro experimental, obtido a partir das condições centrais e considerado constante ao longo da região de experimentação. Observa-se que o volume de poros aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, até atingir um máximo em torno de 600 °C. Após, com o contínuo aumento da temperatura, o volume de poros decresce. Foi observado que o emprego da maior taxa de aquecimento, 10 °C/min, permitiu a síntese de aluminas com volumes de poros maiores, para qualquer uma das temperaturas de calcinação investigadas.



**Figura 3.7** – Valores experimentais e modelo para o volume de poros das amostras de alumina calcinadas.

O modelo obtido para o diâmetro médio de poros apresenta apenas os efeitos lineares da taxa de aquecimento e da temperatura de calcinação como estatisticamente significativos. A Figura 3.8 apresenta os dados experimentais e o modelo para esta propriedade, onde as linhas representam isotermas. O diâmetro de poros aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, bem como com o aumento da taxa de aquecimento. Assim como para o volume de poros, é interessante perceber o efeito da taxa de aquecimento sobre o diâmetro médio de poros. O ajuste do modelo indica que aluminas com maior diâmetro de poros podem ser sintetizadas com a utilização de maiores taxas de aquecimento, Figura 3.8.



**Figura 3.8** – Valores experimentais e modelo para o diâmetro médio de poros das amostras de alumina calcinadas.

O efeito do tempo de permanência na temperatura de calcinação não foi estatisticamente significativo para nenhuma das propriedades texturais dentro da região de experimentação investigada. Isto sugere que o menor tempo de permanência na temperatura final utilizado, 2 h, é suficiente para a estabilização térmica das propriedades texturais das aluminas. Estes resultados estão em acordo com os reportados por WILSON e MC CONNELL (1980), os quais estudaram o efeito do tempo de tratamento térmico sobre a estrutura da boemita, em diferentes temperaturas. Segundo estes autores, à 400 °C, em torno de 100 h são necessárias para a completa transformação da boemita na fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já a 500 °C, apenas 1,3 h, aproximadamente, são necessárias para a formação desta fase. Nesta temperatura, a estrutura da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanece estável por mais de oito semanas. Quando a boemita é submetida a temperatura de 800 °C, a transição para a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre quase

instantaneamente e a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permanece estável por até, aproximadamente, 13 dias de tratamento térmico nesta temperatura.

De fato, a estrutura da alumina obtida no Experimento 1, realizado à 400 °C por 9 h, exibiu a presença da estrutura da boemita e da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Figura 3.1. Apesar disso, mesmo que o tratamento térmico neste experimento fosse realizado por 2 ou 16 h, a estrutura cristalina desta amostra não seria modificada segundo WILSON e MC CONNEL (1980), em acordo com a interpretação do modelo empírico.

No entanto, a taxa de aquecimento também é uma medida de tempo, uma vez que seu valor determina o tempo total de calcinação. Desta forma, apesar de o tempo de permanência na temperatura final não ter apresentado efeito sobre a textura das aluminas, o tempo utilizado para o aumento da temperatura, de 50 °C até a temperatura final, pode indiretamente ter influenciado a estrutura dos poros destes catalisadores.

O forte efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades texturais de aluminas mesoporosas já foi extensivamente investigado (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008; SEO *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2008; JIAO *et al.*, 2012; CHO *et al.*, 2009). A estrutura do material precursor das aluminas de transição, identificada como pseudoboemita, é constituída por átomos de alumínio circundados por seis átomos de oxigênio e/ou grupos hidroxila. Essa coordenação octaédrica forma camadas que são ligadas fortemente por ligações de hidrogênio entre grupos Al-OH (KROKIDIS *et al.*, 2001). Durante o tratamento térmico, estes grupos hidroxila são eliminados, através da transferência de prótons entre grupos hidroxila adjacentes. A água formada difunde para fora das partículas, resultando em um aparente aumento no volume e também no diâmetro médio de poros (JIAO *et al.*, 2012; RINALDI e SCHUCHARDT, 2005). Quando o tratamento térmico atinge temperaturas mais elevadas, sinterização de partículas e difusão de átomos de alumínio podem também ocorrer, reduzindo a área específica e o volume de poros, mas aumentando o diâmetro médio de poros e o tamanho das partículas (KOSUGE e OGATA, 2010).

Quando maiores taxas de aquecimento foram utilizadas, as aluminas foram rapidamente removidas de um regime de baixa temperatura e expostas a elevadas temperaturas, e isso pode ter desacelerado o processo de sinterização de pequenas partículas. Por outro lado, o choque térmico causado pela elevada taxa de aquecimento pode ter acelerado o processo de desidratação, resultando no aumento do diâmetro e volume de poros (VENKATESH e RAMANAN, 2002).

Os resultados observados a partir da quantificação dos efeitos combinados entre as variáveis de calcinação sobre as propriedades texturais, através do ajuste de modelos

empíricos, sugerem que o uso de maiores taxas de aquecimento pode produzir aluminas com maior volume e diâmetro médio de poros, sem haver perda significativa de área específica em uma determinada temperatura, pois foi observado que a área específica é pouco influenciada pelo aumento na taxa de aquecimento, Figura 3.6 (b).

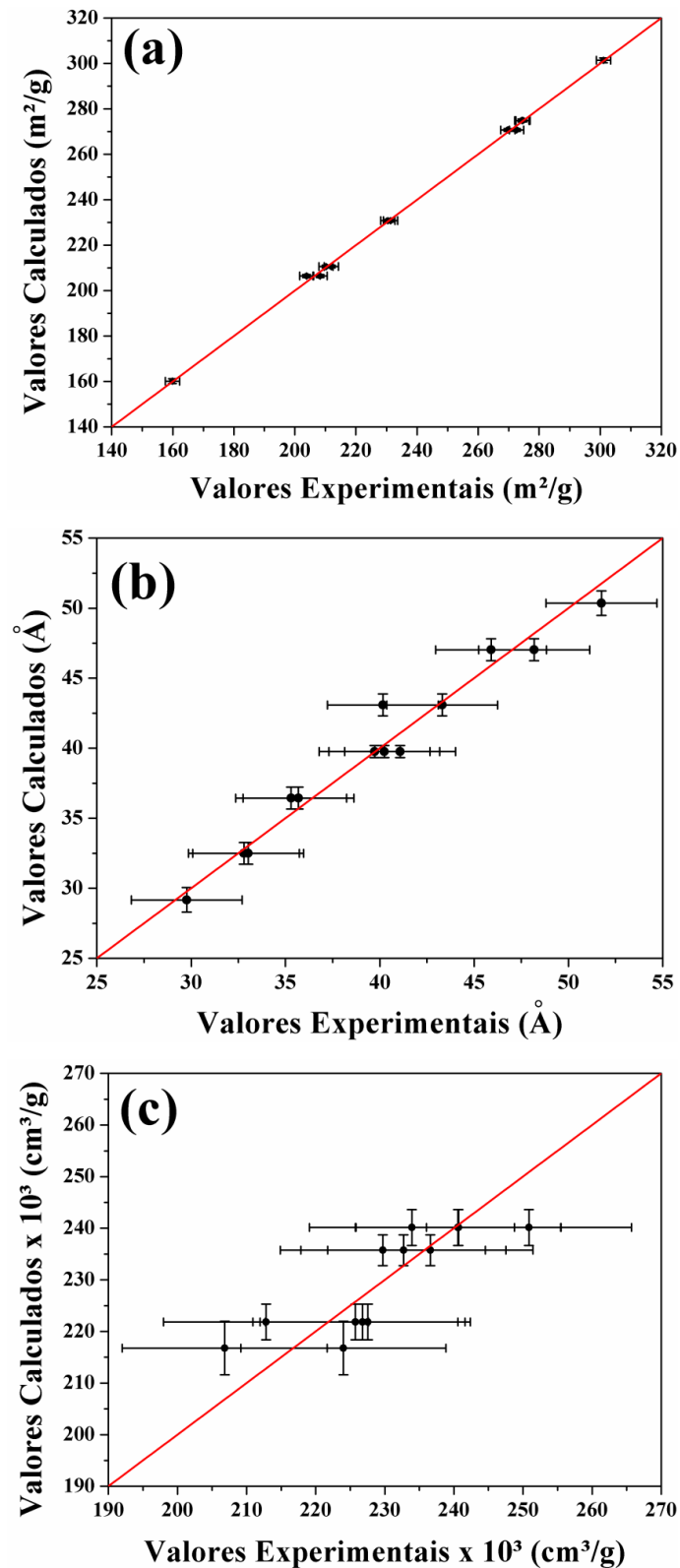
Foi observado que a inserção da constante  $\lambda$  no modelo empírico inicial, Equação (2.2), diminui de fato a correlação entre os parâmetros estimados. Uma demonstração desta diminuição é apresentada no Apêndice G para o modelo de área específica.

A avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos para as propriedades texturais, através da comparação entre as variâncias de predição e as experimentais pelo teste F de Fisher, demonstrou a equivalência estatística entre as elas, confirmando a boa qualidade dos ajustes, Apêndice G (SCHWAAB e PINTO, 2007). No entanto, pôde ser observado que o melhor ajuste foi o obtido para as medidas de área específica, seguido do ajuste para os dados de diâmetro médio de poros e do ajuste para as medidas de volume de poros, Figura 3.9. Nesta figura são apresentados os valores observados experimentalmente em função dos valores calculados pelos modelos empíricos para a área específica, (a), diâmetro médio de poros, (b), e volume de poros, (c). As barras verticais caracterizam os desvios de predição dos modelos, enquanto as barras horizontais caracterizam os desvios das medidas experimentais.

A menor qualidade dos ajustes para os dados de diâmetro médio de poros,  $D_{p,méd}$ , e de volume de poros,  $V_p$ , pode estar relacionada à maior imprecisão associada a estas medidas.

O maior erro experimental observado para os valores de  $D_{p,méd}$  pode ser devido à presença de poros esféricos ou conexões entre os poros, uma vez que a metodologia empregada para o seu cálculo assume poros cilíndricos, ou em forma de fendas, sem conexão entre os poros, onde a área específica é confinada às paredes dos poros (ROUQUEROL *et al.*, 1999). No caso de haver partículas de outras formas, esféricas, por exemplo, o valor do  $D_{p,méd}$  é influenciado também pela densidade de sólidos e pelo tamanho das partículas. Se os poros forem conectados, o diâmetro do poro irá depender também do espaçamento entre as intersecções (ROUQUEROL *et al.*, 1999).





**Figura 3.9** – Comparação entre os dados calculados pelo modelo e os dados observados experimentalmente para a área específica, (a), diâmetro médio de poros, (b), e volume de poros, (c).

O volume de poros foi calculado com a regra de Gurvitch, a qual considera o volume do poro igual ao volume líquido de N<sub>2</sub> adsorvido quando a pressão relativa é próxima a pressão de saturação. No entanto, esta metodologia não é sempre satisfatória, porque a capacidade de adsorção (a quantidade adsorvida quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ ) depende da magnitude da área externa e também da distribuição de tamanho de poros (ROUQUEROL *et al.*, 1999). Desta forma, a contribuição para o volume devido ao enchimento de microporos não é considerada nesta abordagem e, portanto, os maiores erros experimentais para o volume de poros podem ser devido à presença de microporos nas aluminas calcinadas. De fato, uma parte da distribuição do diâmetro de poros destas amostras encontra-se na região de microporos, Figura 3.5. No entanto, o máximo desta distribuição, exceto para as amostras originadas nos Experimentos 1, 2 e 4, encontra-se na faixa de mesoporos, e, portanto, apesar da maior imprecisão nas medidas, os dados são representativos.

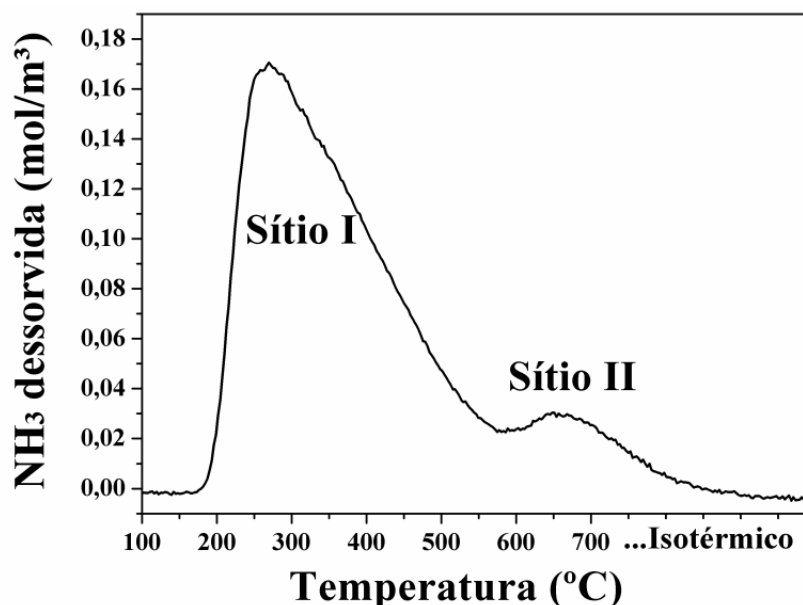
### 3.3 Caracterização química

As propriedades ácidas das aluminas foram investigadas com a técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>), a fim de correlacionar as propriedades ácidas com as condições de calcinação e com a atividade destas aluminas na reação de desidratação de etanol.

A Figura 3.10 exibe um perfil típico da dessorção de amônia das aluminas calcinadas, aqui representado pela amostra do Experimento 2, no qual dois picos de dessorção em diferentes temperaturas são observados. Estes dois picos são atribuídos a presença de dois tipos diferentes de sítios ácidos na superfície destas aluminas. A quantidade de amônia dessorvida por grama de catalisador representa a concentração de sítios ácidos, uma vez que a adsorção de amônia é considerada como sendo não dissociativa, isto é, para cada molécula de amônia adsorvida, um sítio ácido é ocupado. Os perfis de dessorção das outras amostras de alumina encontram-se no Apêndice H.

O primeiro pico, denominado Sítio I, apresenta um máximo em torno de 250 °C e pode ser atribuído a sítios ácidos fracos, provavelmente sítios de Lewis. O segundo pico, Sítio II, apresenta um máximo em torno de 700 °C e pode ser relacionado à presença de sítios ácidos mais fortes, provavelmente sítios de Brønsted (MARTINS *et al.*, 2011). A área e o tamanho dos picos indicam que estas aluminas apresentam maior quantidade de Sítios I do que Sítios II. Um pico de dessorção mais largo confirma que estas aluminas apresentam uma distribuição heterogênea de ambos os tipos de sítios ácidos, devido aos diferentes modos de

interação entre as moléculas de amônia e a superfície da alumina (AUROUX e GERVASINI, 1990; MORTERRA e MAGNACCA, 1996). No entanto, um largo pico de dessorção pode também ser devido a presença de readsorção durante a dessorção (NIWA *et al.*, 2010).

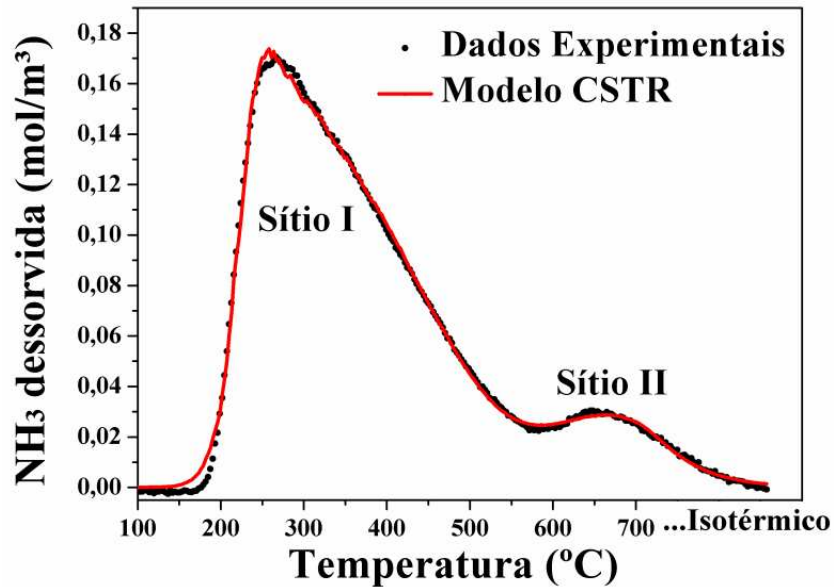


**Figura 3.10** – Perfil experimental típico da DTP-NH<sub>3</sub> para a amostra de alumina calcinada na condição 2 (500 °C, 2 h, 2 °C/min).

Os diferentes modelos fenomenológicos foram ajustados aos dados experimentais de dessorção a fim de melhor quantificar a concentração de ambos os sítios ácidos presentes nas amostras (KANERVO *et al.*, 2006). Devido à observação experimental de dois picos de dessorção, o balanço de massa na superfície foi realizado utilizando-se duas equações diferenciais ( $NS = 2$ ).

### 3.3.1 O modelo de reator de mistura perfeita (CSTR)

Para os primeiros ajustes, a concentração de amônia ao longo do leito de catalisador foi considerada constante, como em um reator CSTR. O modelo representado na Equação (2.27) foi ajustado aos dados experimentais de dessorção de cada amostra, Figura 3.11. É possível observar um bom acordo entre os dados experimentais e os dados preditos por este modelo. Os valores dos parâmetros cinéticos e a proporção de cada tipo de sítio foram estimados, Tabela 3.5.



**Figura 3.11** – Perfil experimental dos dados da DTP-NH<sub>3</sub> e ajuste do modelo CSTR para a amostra de alumina calcinada na condição 2.

**Tabela 3.5** – Parâmetros do modelo CSTR para a desorção de NH<sub>3</sub> da amostra de alumina calcinada na condição experimental 2.

Parâmetros	Valores Estimados
$N_{SI}$	0,697
$A_{A-SI}$	-3,04
$B_{A-SI}$	13,01
$A_{D-SI}$	4,45
$B_{D-SI}$	20,15
$N_{SII}$	0,161
$A_{A-SII}$	-9029,9
$B_{A-SII}$	27,01
$A_{D-SII}$	-5,47
$B_{D-SII}$	13,55

Observa-se que o valor estimado para a concentração do Sítio I,  $N_{SI}$  é coerentemente maior que a concentração estimada para o Sítio II,  $N_{SII}$ . No entanto, os parâmetros cinéticos de adsorção do Sítio II,  $A_{A-SII}$  e  $B_{A-SII}$ , apresentaram grande variabilidade para os diferentes experimentos, Tabela 3.6, a qual pode ser atribuída à maior dificuldade na estimação destes parâmetros em virtude do menor tamanho do pico do Sítio II, que indicam uma menor concentração destes sítios.

**Tabela 3.6** – Parâmetros cinéticos de adsorção para o Sítio II do modelo CSTR para a dessorção de  $\text{NH}_3$  das amostras de aluminas calcinadas.

Amostras	Parâmetros	
	$A_{A-SII}$	$B_{A-SII}$
<b>1</b>	-11756,5	14,56
<b>2</b>	-9029,9	27,01
<b>3</b>	-10,9	14,87
<b>4</b>	-14053,8	40,00
<b>5</b>	-8217,2	29,42
<b>6</b>	-8458,3	25,21
<b>7</b>	-9135,6	54,24
<b>8</b>	-6419,5	1,80
<b>9</b>	-1530,7	1,40
<b>10</b>	-2038,9	51,55
<b>11</b>	-7984,3	3,20
<b>12</b>	-7187,1	29,82
<b>13</b>	-9406,0	59,90

Em virtude desta grande variabilidade, testou-se a significância dos parâmetros cinéticos de adsorção do Sítio II,  $A_{A-SII}$  e  $B_{A-SII}$ , retirando-os do modelo. Desta forma, a readsorção nos Sítios do tipo II foi desconsiderada, diminuindo para oito o número de parâmetros.

A retirada dos parâmetros cinéticos relacionados ao Sítio II,  $A_{A-SII}$  e  $B_{A-SII}$ , não modificou a qualidade do ajuste obtido, indicando que estes parâmetros são, de fato, não significativos estatisticamente. Para as Amostras 1 a 13, com 95% de confiança, as variâncias de predição, para o ajuste dos modelos considerando a presença de readsorção nos Sítios II e não a considerando, demonstraram ser equivalentes estatisticamente, Apêndice I.

A Tabela 3.7 exhibe os parâmetros cinéticos estimados para todas as aluminas, considerando o modelo de CSTR sem a presença de readsorção no Sítio II. Os valores médios obtidos para a energia de ativação de dessorção dos Sítios I e II foram 104,31 e 84,53 kJ/mol. Já os fatores pré-exponenciais de dessorção flutuaram em torno de  $7,9 \cdot 10^9$  e  $6,5 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ , para os Sítios I e II, respectivamente. A energia de ativação e o fator pré-exponencial de readsorção para o Sítio I apresentaram valores médios de 70,38 kJ/mol e  $1,4 \cdot 10^4 (\text{Pa} \cdot \text{min})^{-1}$ . Estes valores foram calculados a partir das Equações (2.20) e (2.21), as quais relacionam os parâmetros da equação de Arrhenius,  $A_0$  e  $Ea$ , aos parâmetros desta equação reparametrizada,  $A$  e  $B$ . Para tanto, a média dos valores dos parâmetros da Tabela 3.7 foi considerada, uma vez que o modelo fenomenológico proposto assume que os Sítios I e II são os mesmos em cada amostra. Desta forma, supõe-se que os valores apresentados na Tabela 3.7 para cada

parâmetro deveriam ser iguais, mas variam devido à presença de erros de modelagem e erros experimentais. No entanto, a afirmação de que os sítios ácidos nas aluminas submetidas a diferentes condições de tratamento térmico sejam os mesmos pode não ser verdadeira, e a variabilidade observada pode ser devido à presença de sítios com diferentes forças ácidas.

Esta hipótese de que os Sítios I e II são os mesmos em todas as aluminas poderia ser mais bem analisada se os treze dados experimentais de dessorção fossem utilizados em conjunto em um mesmo procedimento de estimação de parâmetros. Este processo permitiria obter parâmetros cinéticos mais precisos, uma vez que haveria treze réplicas do mesmo tipo de sítios, apenas com diferentes quantidades.

**Tabela 3.7** – Parâmetros cinéticos do modelo CSTR para os dados de DTP-NH<sub>3</sub> das amostras de aluminas calcinadas.

Amostras	Valor Estimado					
	$A_{D-SI}$	$B_{D-SI}$	$A_{A-SI}$	$B_{A-SI}$	$A_{D-SII}$	$B_{D-SII}$
<b>1</b>	5,23	19,35	-2,39	13,17	-4,21	8,81
<b>2</b>	4,45	20,16	-3,04	13,01	-5,47	13,55
<b>3</b>	3,96	18,71	-3,46	12,25	-5,84	15,67
<b>4</b>	4,45	18,93	-3,03	12,39	-5,88	14,96
<b>5</b>	4,59	19,31	-2,86	12,48	-5,91	15,04
<b>6</b>	5,17	20,07	-1,98	14,35	-7,18	17,72
<b>7</b>	3,81	18,32	-3,25	12,48	-8,22	21,76
<b>8</b>	3,50	17,93	-3,58	12,02	-7,84	19,93
<b>9</b>	3,90	18,23	-3,03	12,55	-5,05	8,60
<b>10</b>	4,16	18,66	-2,77	12,96	-4,99	8,35
<b>11</b>	3,15	16,75	-3,73	11,33	-8,17	20,74
<b>12</b>	4,05	18,47	-2,87	12,50	-5,81	12,82
<b>13</b>	3,58	17,48	-3,12	12,03	-7,68	18,45

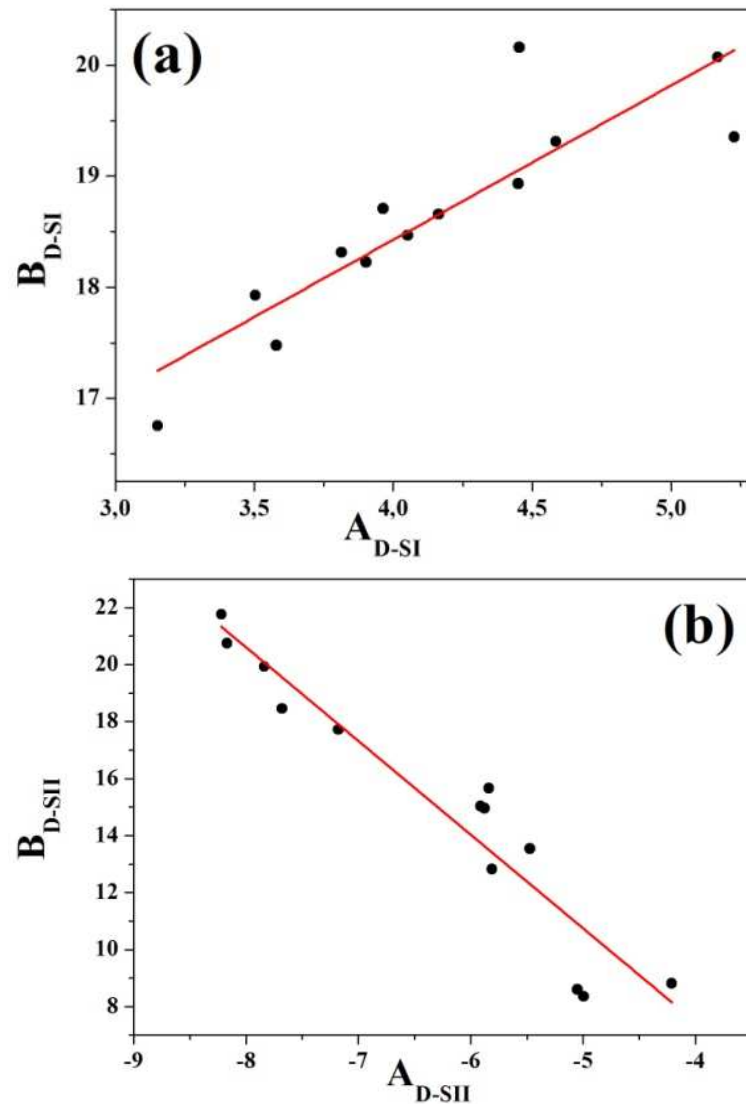
O valor médio encontrado para a energia de ativação de readsorção para o Sítio I foi coerentemente menor que o valor necessário para a dessorção no mesmo sítio. Porque, como a entropia molar do adsorbato diminui com sua adsorção, a entalpia de adsorção deve ser negativa, ou seja, o processo de adsorção deve ser exotérmico para que ele seja espontâneo (ATKINS e DE PAULA, 2006). Além disso, o valor obtido para a energia de ativação de dessorção do Sítio II foi menor do que o valor encontrado para o Sítio I, apesar do Sítio II dessorver em temperaturas mais elevadas. Isto mostra que a energia de ativação não está diretamente relacionada à temperatura de dessorção. Além disso, estes valores estão na faixa dos valores típicos encontrados para experimentos de DTP (KANERVO *et al.*, 2006).

Os valores para os fatores pré-exponenciais de dessorção ( $7,9 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$  para o Sítio I e  $6,5 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$  para o Sítio II) ficaram relativamente abaixo das faixas de valores propostas pela teoria do estado de transição, os quais são da ordem de  $10^{13}$  a  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  (NIEMANTSVERDRIET, 2000). Segundo NIEMANTSVERDRIET (2000), maiores valores de fator pré-exponencial são esperados quando as moléculas adsorvidas no estado de complexo ativado possuem maior energia, devido à presença de modos de vibração e rotação das moléculas. Por outro lado, menores valores de fator exponencial podem indicar que a energia das moléculas adsorvidas no estado de complexo ativado é pequena, indicando uma imobilidade destas moléculas. Portanto, o menor valor encontrado para o fator pré-exponencial para o Sítio II é coerente com uma maior interação entre as moléculas de amônia e os Sítios II, considerados sítios ácidos mais fortes.

Apesar de o modelo cinético testado empregar a equação de Arrhenius reparametrizada, a correlação observada entre os parâmetros cinéticos foi elevada, prejudicando sua estimativa. A Figura 3.12 exibe as estimativas dos valores para os parâmetros cinéticos de dessorção. Os valores de  $B_D$ , relacionado à energia de ativação de dessorção, são exibidos em função dos valores do parâmetro  $A_D$ , relacionado ao fator pré-exponencial de dessorção, para os Sítios I e II. Provavelmente, a temperatura de referência tenha sido mal definida e o uso do mesmo valor para ambos os sítios não deve ter contribuído para a diminuição da correlação (SCWHAAB *et al.*, 2008). A Tabela 3.8 exibe os valores estimados para as concentrações dos Sítios I e II, bem como a concentração total de sítios, considerando o modelo da Equação (3.26) sem a presença de readsorção no Sítio II.

**Tabela 3.8** – Acidez estimada: Concentração de sítios ácidos.

Amostras	(mmol/g <sub>catalisador</sub> )		
	Sítio I	Sítio II	Total
<b>1</b>	548,25	136,62	684,87
<b>2</b>	696,85	161,44	858,29
<b>3</b>	757,04	159,72	916,76
<b>4</b>	724,52	147,62	872,14
<b>5</b>	692,21	149,78	841,98
<b>6</b>	739,56	102,77	842,33
<b>7</b>	741,33	88,94	830,27
<b>8</b>	752,57	90,61	843,18
<b>9</b>	638,20	77,15	715,35
<b>10</b>	657,80	75,00	732,80
<b>11</b>	709,99	65,22	775,22
<b>12</b>	635,49	51,36	686,86
<b>13</b>	550,76	57,42	608,18



**Figura 3.12** – Parâmetros da Equação de Arrhenius reparametrizada para os Sítios (a) I, (b) II e ajuste de uma equação de reta.

### 3.3.2 O modelo do reator tubular de escoamento contínuo (PFR)

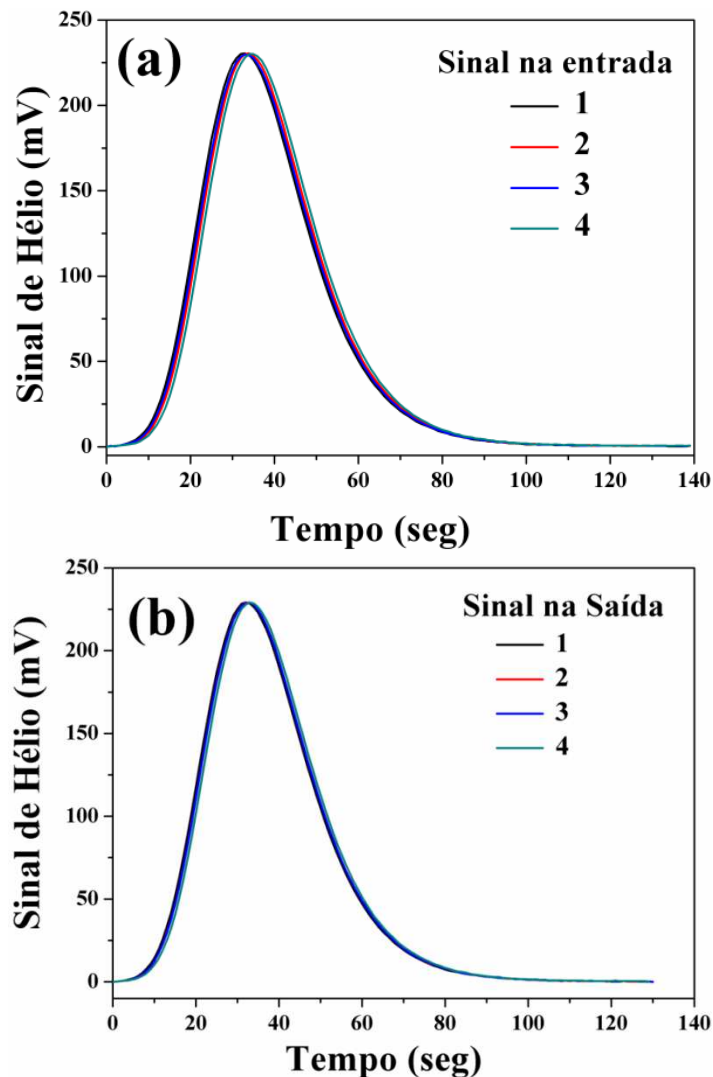
A variação da concentração da amônia na fase gasosa,  $C_{NH_3}$ , ao longo do leito de catalisador, foi avaliada empregando um modelo de reator PFR pseudo-homogêneo. A readsorção foi desconsiderada para o Sítio II, devido à verificação da não significância estatística dos parâmetros  $A_{A-SII}$  e  $B_{A-SII}$ , após os ajustes obtidos com o modelo CSTR. Desta forma os parâmetros desconhecidos neste modelo são seis parâmetros cinéticos e a concentração de ambos os sítios, totalizando oito parâmetros.



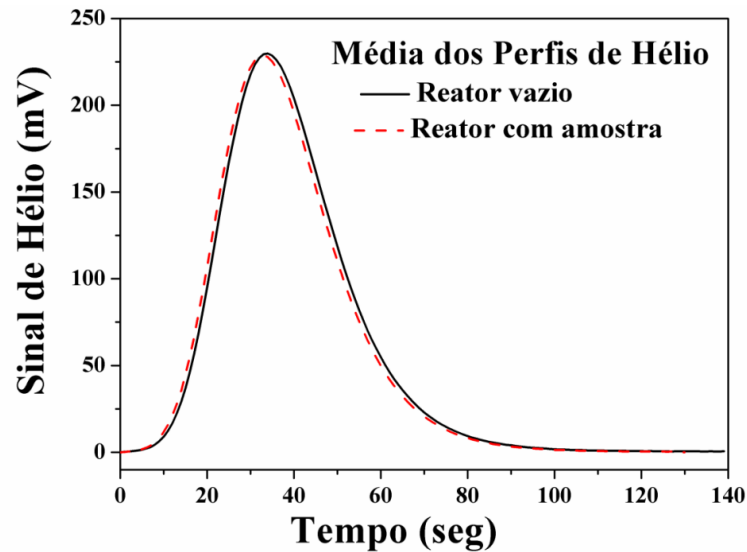
Neste modelo, quando  $N = 1$ , ou seja, há apenas um intervalo de discretização, o modelo proposto para o reator PFR torna-se análogo ao proposto para o modelo de CSTR, tendo em vista que a concentração de amônia na entrada do reator é nula.

A modelagem do leito de catalisador como uma série de CSTRs introduz um parâmetro adicional, o número de reatores CSTR em série necessários para modelar os dados de dessorção (FOGLER, 2002). Para encontrar este parâmetro, o padrão de fluxo do leito de catalisador foi avaliado, a fim de determinar a distribuição de tempos de residência (DTR) das moléculas no interior do leito.

A Figura 3.13 exibe a reprodutibilidade dos perfis dos pulsos de Hélio, tanto para o reator vazio, quanto para o reator com amostra. Na Figura 3.14, a média dos perfis de Hélio obtidos para o reator sem amostra é comparada com a média dos perfis de Hélio do reator com amostra, indicando que, aparentemente, não há presença de mistura axial no leito de catalisador (KANERVO *et al.*, 2006).



**Figura 3.13** – Perfil de Hélio. (a) Reator vazio e (b) reator com 200 mg de alumina calcinada na condição 10.



**Figura 3.14** – Comparação entre as médias dos perfis de pulsos de Hélio para o reator vazio e com 200 mg de alumina.

O número de reatores CSTR em série obtido para representar o padrão de fluxo no interior do leito, a partir das quatro injeções de Hélio, variou em torno do valor zero, Tabela 3.9, uma vez que as variâncias observadas para o sinal de Hélio da saída do reator (reator com amostra) e da entrada (reator vazio) foram estatisticamente iguais. Este resultado, devido a grande similaridade entre os perfis, indica que o número de reatores CSTR em série necessários para representar o padrão de fluxo tende ao infinito, confirmando que o comportamento do padrão de fluxo no interior do leito é característico de um reator PFR.

**Tabela 3.9** – Valores calculados para o tempo médio de residência, variância e número de reatores CSTR em série.

Pulsos de Hélio	Entrada		Saída		N
	$\bar{t}$	$\sigma^2$	$\bar{t}$	$\sigma^2$	
1	38,33	225,06	37,49	213,40	-0,060
2	39,38	228,04	37,91	212,94	-0,144
3	40,15	229,80	37,94	214,61	-0,322
4	40,12	229,43	38,58	215,78	-0,173

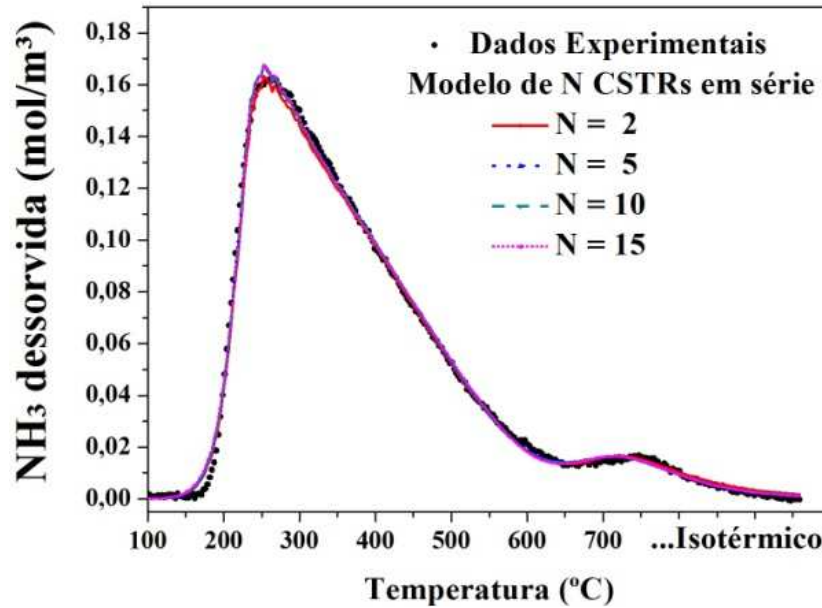
O modelo proposto para o reator PFR foi ajustado aos dados experimentais de dessorção com dois, cinco, dez e quinze reatores CSTR em série. Quanto maior o número de CSTRs em série, mais próximo do perfil ideal de fluxo do reator PFR é o modelo. No entanto, o aumento do número de reatores aumenta o custo computacional requerido para as

estimações. A Tabela 3.10 exibe os valores dos parâmetros e o valor da função objetivo encontrados para os referidos modelos aos dados de DTP-NH<sub>3</sub> da alumina calcinada na condição experimental central 8. A Figura 3.15 exibe os dados experimentais para esta amostra e o ajuste do modelo para  $N$  igual a dois, cinco, dez e quinze reatores.

Pode-se observar que independente do número de reatores CSTR em série, a qualidade dos modelos é similar, assim como os valores dos parâmetros obtidos. No entanto, o aumento do número de CSTRs em série eleva o esforço computacional, em virtude do maior número de equações diferenciais ordinárias (EDOs) em relação ao tempo a serem integradas. Enquanto que o modelo CSTR envolve apenas três EDOs, (uma para a variação da concentração de amônia na fase gasosa e outras duas relativas à variação da cobertura de superfície para cada sítio), o modelo de CSTRs em série envolve  $3N$  EDOs, uma vez que cada intervalo do reator é resolvido em função do tempo. Devido a este maior esforço computacional, a minimização da função objetivo pelo algoritmo Enxame de Partículas é dificultada, o que explica o aumento de seu valor com o aumento de  $N$ . Em virtude da aleatoriedade do algoritmo Enxame de Partículas, várias minimizações foram realizadas até se obter o melhor ajuste para cada valor de  $N$ . Em muitas destas minimizações, a convergência não foi caracterizada, e os valores dos limites de buscas dos parâmetros tiveram que ser alterados.

**Tabela 3.10** – Parâmetros do modelo de CSTRs em série para os dados de dessorção de NH<sub>3</sub> da amostra de alumina calcinada na condição central 8.

Parâmetros	Número de reatores CSTR em série			
	2	5	10	15
	Valores Estimados			
$N_{SI}$	0,748	0,739	0,734	0,734
$A_{A-SI}$	-3,27	-3,09	-3,12	-3,34
$B_{A-SI}$	12,30	12,54	12,48	12,08
$A_{D-SI}$	3,47	3,37	3,21	2,94
$B_{D-SI}$	17,86	17,64	17,27	16,63
$N_{SII}$	0,094	0,102	0,107	0,106
$A_{D-SII}$	-7,24	-6,36	-5,89	-5,85
$B_{D-SII}$	17,93	14,93	13,39	13,46
<b>Função Objetivo</b>	0,00138199	0,00150378	0,00169053	0,0018418



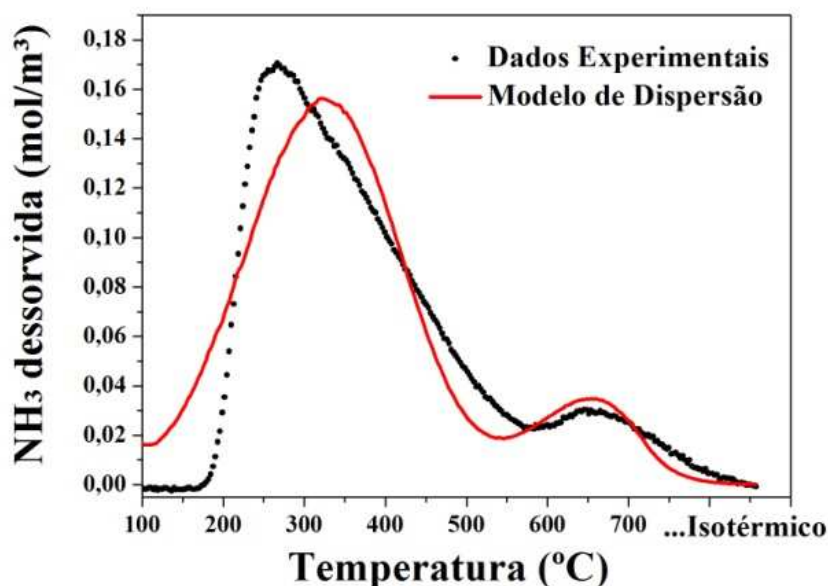
**Figura 3.15** – Perfil experimental dos dados da DTP-NH<sub>3</sub> e ajuste do modelo PFR com  $N = 2$ , 5, 10, e 15 reatores CSTR em série para a amostra de alumina calcinada na condição central 8.

Os resultados dos ajustes dos modelos CSTR e PFR aos dados de dessorção demonstraram que tanto o modelo CSTR quanto o modelo PFR consegue modelar o perfil de dessorção de amônia das aluminas. A estrutura dos modelos propostos para estes reatores, no entanto, não permite a discriminação entre eles.

### 3.3.3 O modelo de dispersão axial

O ajuste do modelo de dispersão axial não obteve resultados satisfatórios. Neste modelo, além dos parâmetros cinéticos e das concentrações de ambos os sítios, o valor do coeficiente de dispersão axial,  $D$ , também foi estimado, diminuindo a eficiência do Enxame de Partículas na minimização da função objetivo. A Figura 3.16 demonstra a baixa qualidade deste ajuste aos dados experimentais de DTP-NH<sub>3</sub> para a Amostra 2. Os valores estimados para o coeficiente de dispersão,  $D$ , foram da ordem de  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>/min. De fato, a fluidodinâmica do processo indica que a dispersão é negligenciável e que o coeficiente de dispersão tente a zero.

É importante ressaltar que o modelo de dispersão deveria ajustar-se aos dados de dessorção, uma vez que tanto o modelo CSTR quanto o PFR se ajustaram. Entretanto, por consistir em um modelo com uma estrutura matemática mais complexa, o procedimento de estimação dos parâmetros não foi capaz de alcançar o ponto ótimo, como ocorreu com os modelos de CSTR e PFR.



**Figura 3.16** – Perfil experimental dos dados da DTP-NH<sub>3</sub> e ajuste do modelo de Dispersão para a amostra de alumina calcinada na condição 2.

Desta forma, os valores dos parâmetros estimados com modelo do reator de mistura perfeita foram selecionados a fim de avaliar a influência das condições de tratamento térmico sobre a acidez das aluminas. Apesar da fluidodinâmica do leito catalítico indicar que o padrão de fluxo é característico de um reator PFR, os ajustes dos modelos CSTR e PFR foram equivalentes, e, portanto, o maior esforço computacional requerido para o modelo PFR não justifica o uso deste modelo.

### 3.4 Acidez das aluminas de transição como função das variáveis de calcinação

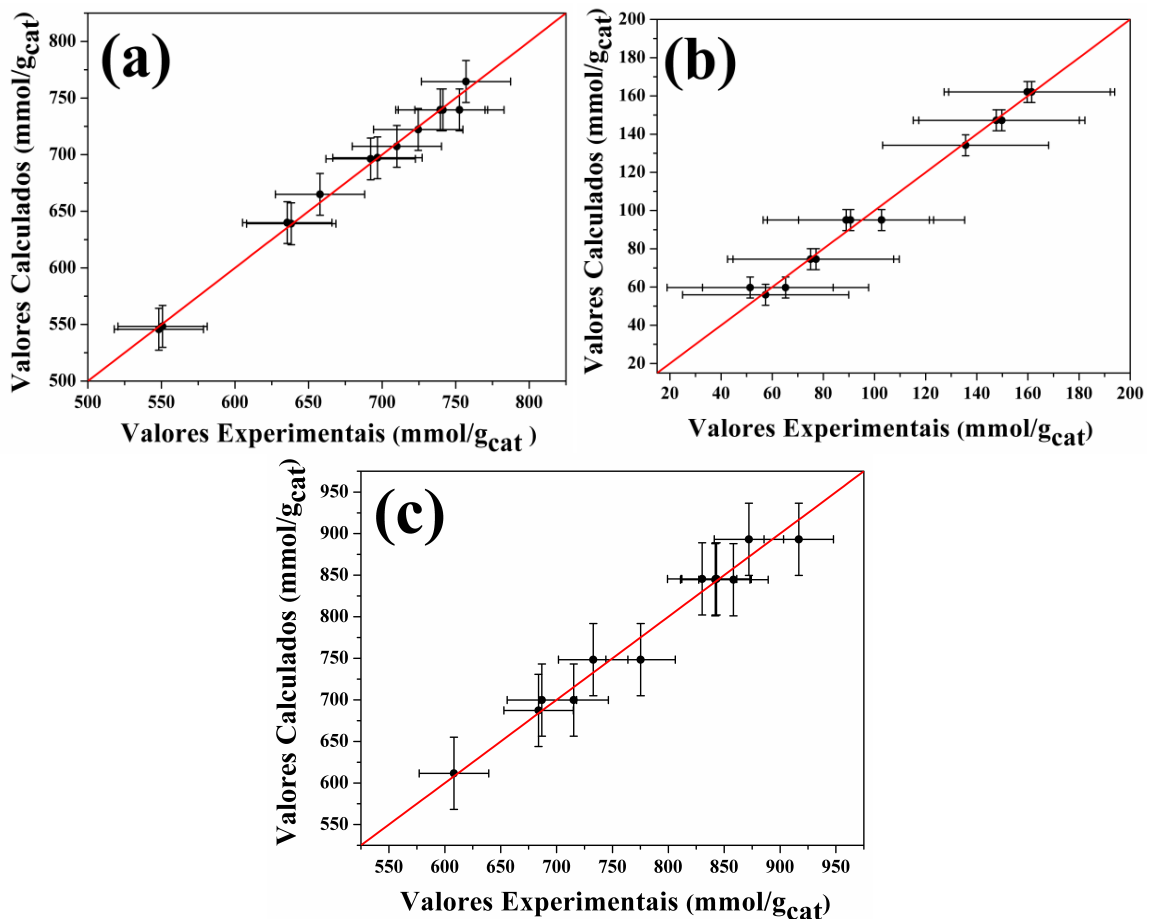
A partir da seleção do modelo CSTR como o modelo capaz de prever os dados de desorção com o menor esforço computacional, as concentrações dos sítios ácidos I, II e total estimadas (apresentadas na Tabela 3.8) foram relacionadas às condições de calcinação pelo ajuste da Equação (2.2) com mesmo procedimento de estimação de parâmetros descrito para as propriedades texturais. Os parâmetros dos modelos empíricos resultantes e seus desvios padrões são exibidos na Tabela 3.17. A acidez das aluminas demonstrou ser dependente de todas as variáveis investigadas durante o tratamento térmico.

Os modelos empíricos obtidos ajustaram bem os dados experimentais, Figura 3.17. As barras verticais caracterizam o erro de predição do modelo, o qual foi obtido pela variância média de predição. As barras horizontais representam o erro experimental, calculado através das medidas obtidas para as amostras calcinadas nas condições centrais.

**Tabela 3.11** – Concentração de Sítios ácidos I, II e total para as amostras de alumina.

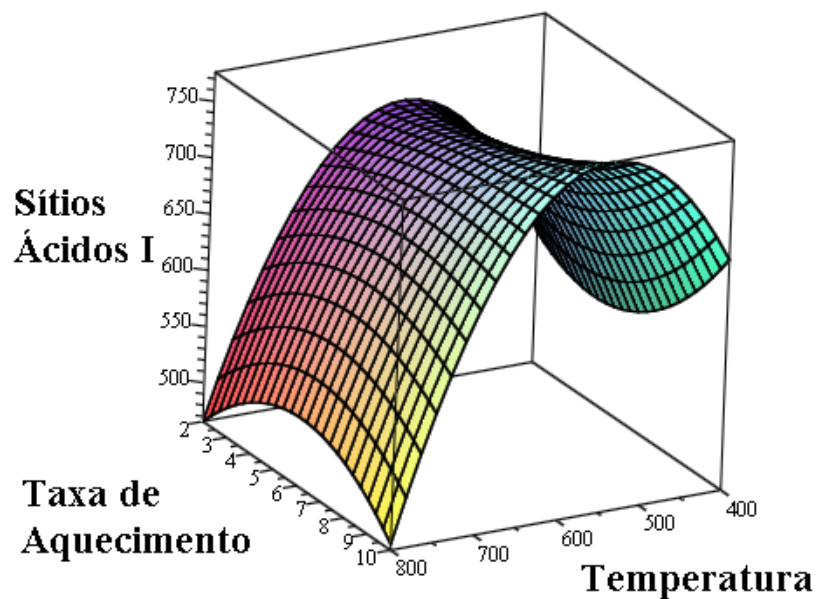
Coeficiente	Sítio I		Sítio II		Total	
	Valores Estimados	Desvio Padrão	Valores Estimados	Desvio Padrão	Valores Estimados	Desvio Padrão
$b_0$	680,35	2,09	104,82	2,41	785,17	5,22
$b_1$	-17,38	1,94	-34,43	2,23	-51,81	4,83
$b_{12}$	10,83	2,67	*	*	*	*
$b_{13}$	-10,35	2,67	*	*	*	*
$b_{23}$	-23,32	2,67	*	*	-24,30	6,66
$b_{11}$	-48,13	1,67	*	*	-49,00	4,18
$b_{33}$	*	*	15,84	4,96	*	*
$b_{133}$	-29,27	3,77	-24,18	4,35	-53,45	9,41

\*Parâmetros estatisticamente não significativos; todos os outros parâmetros não significativos também foram omitidos.

**Figura 3.17** – Comparação entre os dados calculados pelo modelo e os dados observados experimentalmente para a concentração de (a) Sítios I, (b) Sítios II e (c) acidez total.

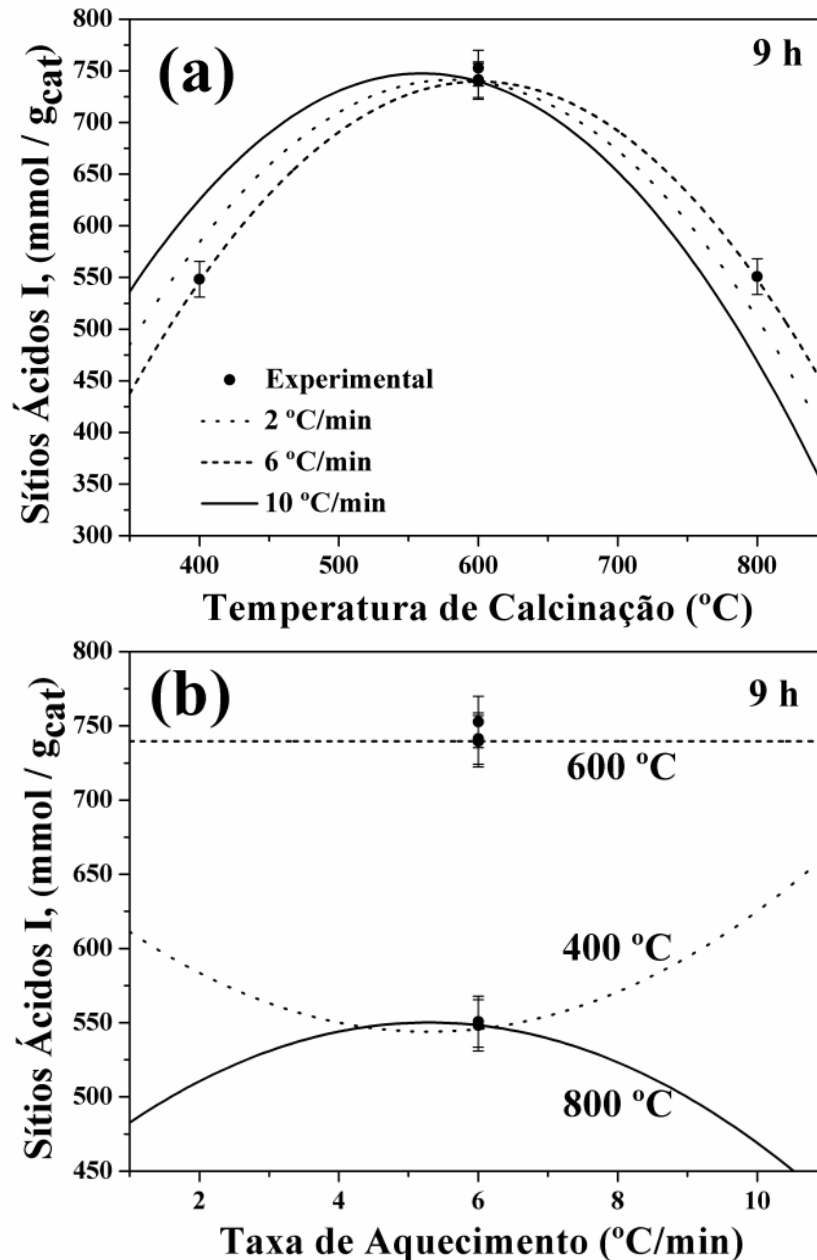
Os sítios do tipo I, sítios ácidos fracos, são influenciados pelo efeito linear e quadrático da temperatura final de calcinação. Os efeitos de interação entre a temperatura e o tempo, representado pelo parâmetro  $b_{12}$ , temperatura e taxa de aquecimento,  $b_{13}$ , e tempo e

taxa de aquecimento,  $b_{23}$ , também são importantes. A interação entre o tempo e a taxa de aquecimento apresenta maior magnitude que os outros efeitos de interação, sendo, portanto, o mais influente. A presença do termo de interação entre o efeito linear da temperatura e o efeito quadrático da taxa de aquecimento,  $b_{133}$ , também é significativa. A Figura 3.18 ilustra o modelo empírico ajustado para a concentração de Sítios I, onde se observa o efeito quadrático da temperatura e da taxa de aquecimento, para o tempo de permanência na temperatura final mantido fixo em 16 h.



**Figura 3.18** – Modelo empírico para os sítios ácidos fracos, Sítio I, em função da taxa de aquecimento e da temperatura para tempo de permanência na temperatura final de 16 h.

Para visualizar como ficam os pontos experimentais em relação ao modelo, o modelo foi organizado na forma de curvas de nível, Figura 3.19. As barras verticais caracterizam o erro experimental, calculado a partir dos experimentos nas condições centrais, e assumido constante ao longo da região de experimentação. É possível observar boa qualidade do ajuste deste modelo aos dados experimentais de concentração de sítios ácidos fracos, Sítios I. Estas condições específicas foram escolhidas somente para melhor visualização do modelo empírico obtido para a concentração de sítios ácidos fracos, no qual se observa haver uma temperatura em que há um máximo na concentração de Sítios I. Esta temperatura do máximo varia com a taxa de aquecimento.



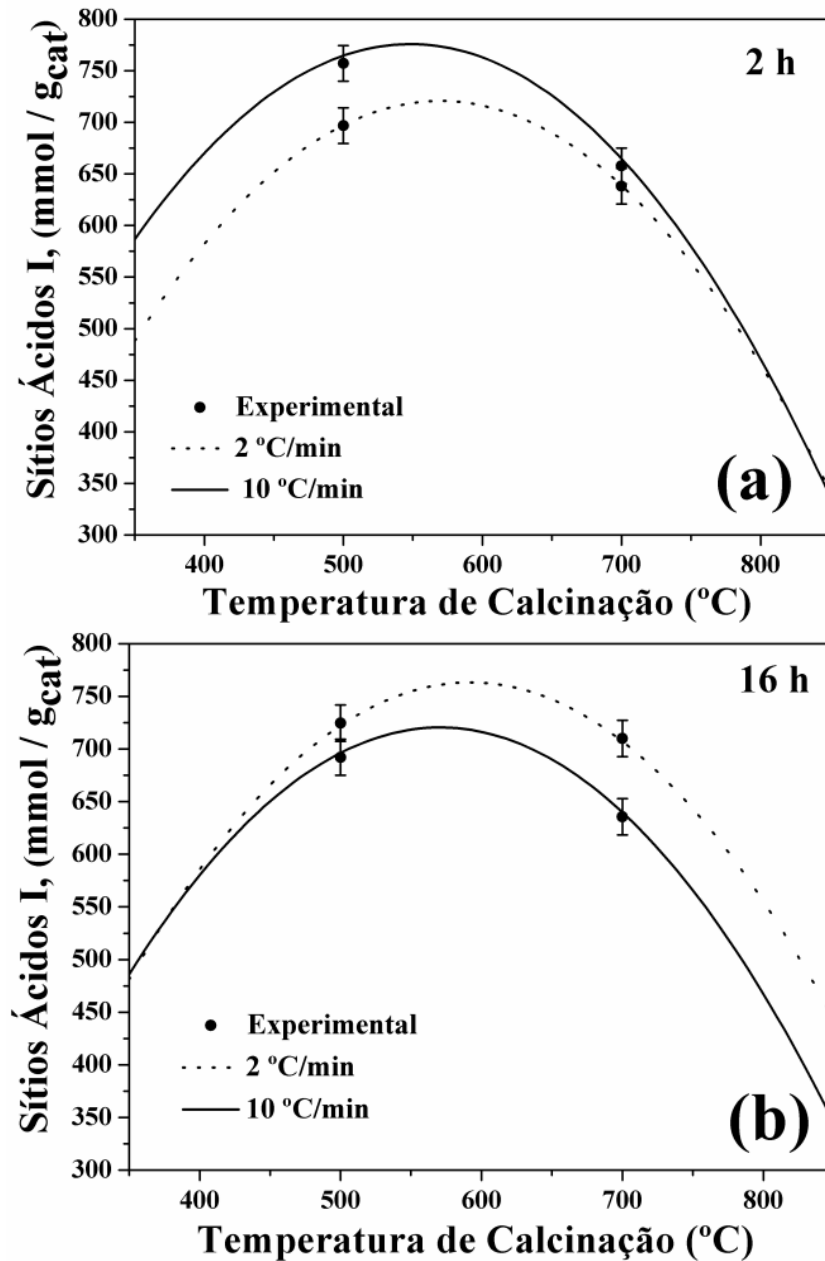
**Figura 3.19** – Valores experimentais e modelo empírico para os sítios ácidos fracos, Sítio I. Experimentos a 6 °C/min e 9 h em função (a) da temperatura e (b) da taxa de aquecimento.

O tempo de permanência na temperatura final de calcinação também é uma variável importante, Figura 3.20. Para curtos períodos de tempo de calcinação, taxas de aquecimento elevadas favorecem o desenvolvimento de maior quantidade de sítios ácidos fracos, Figura 3.20(a). Por outro lado, para longos períodos de calcinação, baixas taxas de aquecimento são mais desejáveis para a formação de maior quantidade de sítios ácidos fracos, Figura 3.20(b).

O comportamento acima mencionado é resultado do complexo modelo empírico obtido pelo ajuste da Equação (2.2). Ele está, de fato, de acordo com os resultados observados para as propriedades texturais. Altas taxas de aquecimento desaceleram o processo de



sinterização das partículas, pois as amostras são expostas a elevadas temperaturas por um período de tempo menor. Além disso, o choque térmico causado pela elevada taxa de aquecimento pode ter acelerado o processo de desidratação.



**Figura 3.20** – Valores experimentais e modelo empírico para a concentração de Sítios I a (a) 2 h e (b) 16 h de permanência na temperatura final.

Portanto, para as amostras calcinadas por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C/min, a desaceleração da sinterização, juntamente com a aceleração da desidratação, favorece a formação de maiores quantidades de sítios ácidos fracos, desde que sua formação ocorre com apenas uma pequena perda de área específica. Por outro lado, para as amostras calcinadas por 16 horas, taxas de aquecimento elevadas causam a perda de muito mais água e

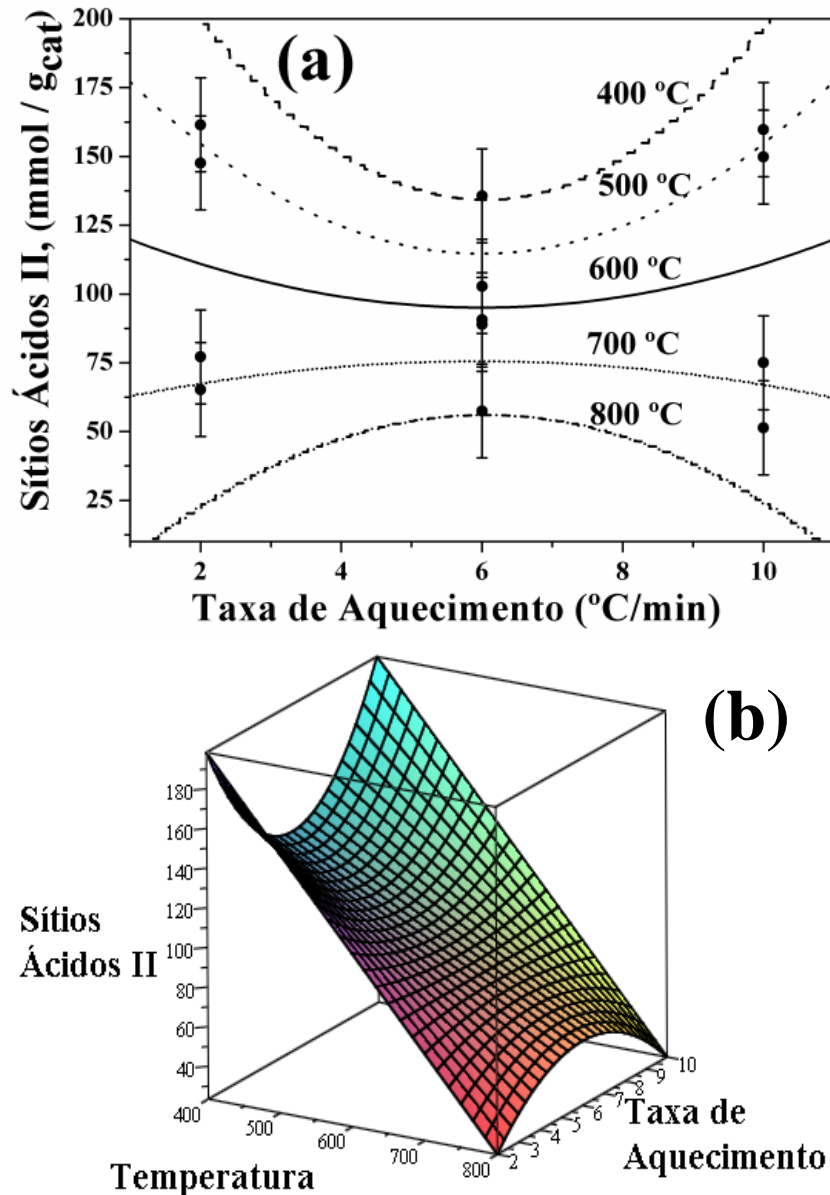
efeitos de reconstrução na estrutura das aluminas, devido à difusão dos átomos de alumínio, tornam-se pronunciados, reduzindo a concentração de átomos de alumínio incompletamente coordenados (MORTERRA e MAGNACCA, 1996; TRUEBA e TRASATTI, 2005). Portanto, o uso de menores taxas de aquecimento é desejável quando longos períodos de tempo de calcinação são necessários, enquanto que elevadas taxas de aquecimento são preferíveis para curtos tempos de calcinação, se deseja-se uma maior concentração de sítios ácidos do tipo I, que é o mais encontrado nestas amostras. Estas observações sugerem que os efeitos causados pela desidratação são mais importantes que os causados pela sinterização nas propriedades ácidas de aluminas.

Para a concentração de sítios ácidos fortes, Sítio II, uma equação mais simples pôde ser obtida após a retirada dos parâmetros não-significativos da Equação (2.2). A concentração de Sítios II diminui com o aumento da temperatura de calcinação, mas aumenta com o quadrado da taxa de aquecimento, de forma similar à observada para a área específica, indicando que estas duas propriedades, a área específica e o sítios ácidos fortes, possam estar relacionadas (CHO *et al.*, 2009). O efeito do tempo de permanência na temperatura de calcinação sobre a concentração de sítios ácidos fortes não foi estatisticamente significativo. Os efeitos das variáveis são mais bem ilustrados na Figura 3.21. A baixas temperaturas, a concentração de sítios II apresenta um ponto de mínimo, mas, a elevadas temperaturas, apresenta um máximo. A Figura 3.21(b) ilustra o gráfico em três dimensões, onde as isotermas da Figura 3.21(a) são representadas por curvas de nível na Figura 3.21(b). A uma temperatura de calcinação intermediária, há um ponto no qual se tem uma mudança de curvatura de convexa para côncava.

As Amostras 1 e 13, calcinadas com os valores extremos da temperatura de calcinação, apresentaram menor quantidade de sítios ácidos fracos do que as demais amostras. Para a Amostra 1, calcinada a 400 °C, a menor acidez pode ser atribuída a água abundante quimissorvida sobre a superfície da alumina (MACIVER *et al.*, 1963; CIOLA, 1981). Por outro lado, a pequena quantidade de sítios ácidos da Amostra 13, calcinada a 800 °C, pode ter sido causada pela menor área específica desta alumina (CHO *et al.*, 2009), a qual é resultante de mudanças cristalográficas durante o tratamento térmico (DABBAGH *et al.*, 2010).

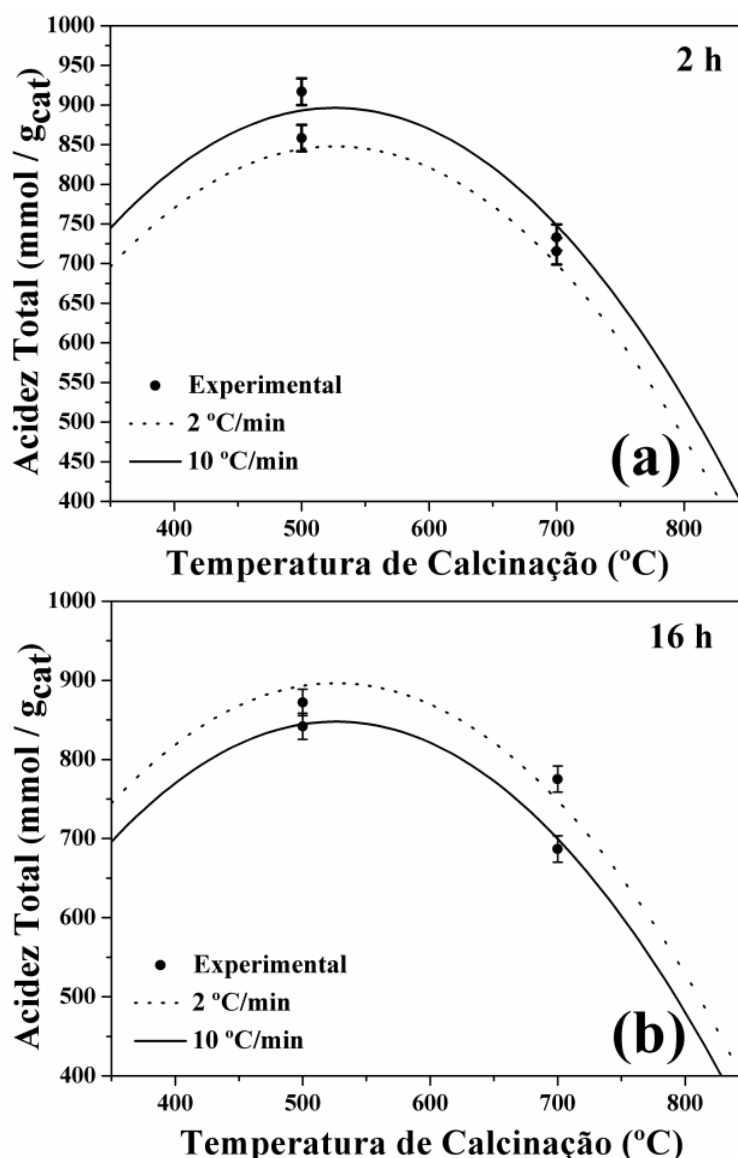
Portanto, durante os estágios iniciais da desidratação, a acidez da alumina aumenta e com desidratação adicional a acidez alcança um máximo. Então, conforme as condições de calcinação tornam-se mais agressivas e água adicional é removida da alumina, a acidez sofre uma gradual diminuição, tanto devido à sinterização de pequenas partículas, a qual reduz a área específica, quanto devido ao rearranjo dos átomos de alumínio, que migram para

posições mais estáveis e perdem seu caráter ácido (CHO *et al.*, 2009; CHUAH *et al.*, 2000; MACIVER *et al.*, 1963).



**Figura 3.21** – Valores experimentais e modelo empírico para a concentração de sítios ácidos fortes, Sítios II. (a) em função da taxa de aquecimento com isotermas e (b) em função da taxa de aquecimento e da temperatura de calcinação.

A acidez total foi calculada como a soma da concentração de sítios I e II. Seu comportamento é similar ao observado para a concentração de sítios ácidos fracos, Sítios I, visto que a maior parte da acidez total é constituída por este tipo de sítios. Com o ajuste do modelo aos dados de acidez total, Figura 3.22, pode-se observar que, para curtos tempos de calcinação, altas taxas de aquecimento favorecem uma maior acidez total, enquanto que para longos períodos de tempo, são baixas taxas de aquecimento que a favorecem.



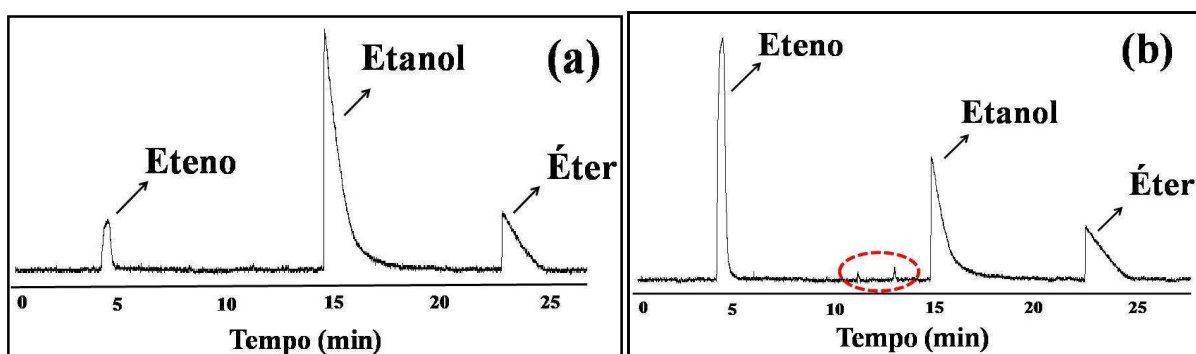
**Figura 3.22** – Valores experimentais e modelo empírico para a concentração total de sítios ácidos a (a) 2 h e (b) 16 h de permanência na temperatura final.

A variabilidade observada na acidez das aluminas está relacionada, possivelmente, ao grau de desidratação e desidroxilação destes materiais. Portanto, o controle das condições de calcinação: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência na temperatura final, é de fundamental importância a fim de controlar e ajustar as propriedades químicas e físicas finais das aluminas. A síntese reprodutível de catalisadores com propriedades conhecidas pode beneficiar suas diferentes aplicações. O ajuste de modelos permite descrever quantitativamente a correlação entre as condições de calcinação e as propriedades das aluminas, as quais afetam a atividade e seletividade de várias reações onde as mesmas são utilizadas.

### 3.5 Reação de desidratação catalítica de etanol

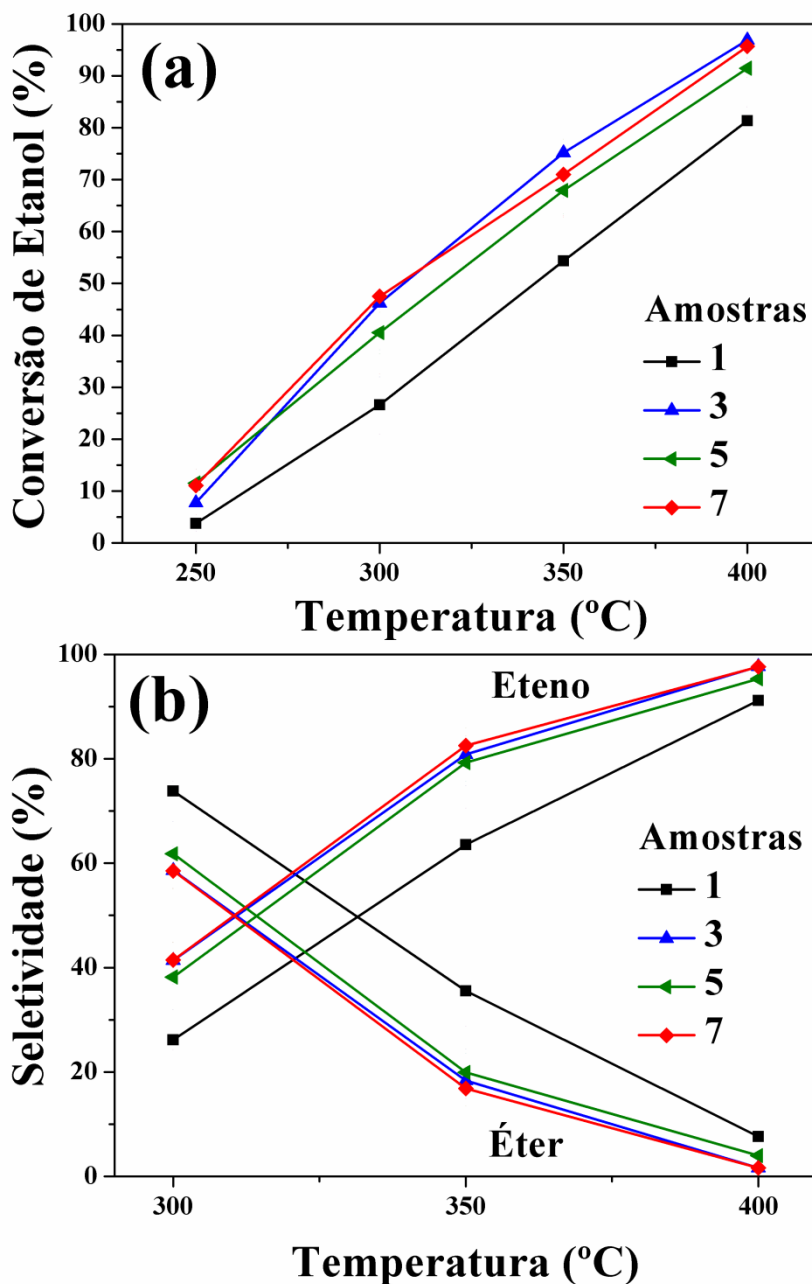
As aluminas de transição obtidas a partir de diferentes condições de calcinação foram avaliadas como catalisador na produção de eteno a partir da reação de desidratação de etanol. Os produtos da reação de desidratação de etanol a 200, 250, 300, 350 e 400 °C foram analisados em condição de estado estacionário, após permanência de 30 min em cada temperatura antes das análises. Efeitos de difusão nos poros do leito de catalisador foram negligenciados devido ao pequeno tamanho das partículas de alumina utilizadas ( $\leq 0,3$  mm).

Em um cromatograma típico para a reação de desidratação a 300 °C e 350 °C, Figura 3.23, o primeiro pico observado corresponde à eteno, seguido de etanol não reagido e por último, o pico relativo ao éter. Na temperatura de 200 °C não houve conversão de etanol, enquanto que a temperatura de 350 e 400 °C, dois outros compostos podem estar sendo formados, como sugerido pela presença de dois pequenos picos antes do sinal observado para o etanol, Figura 3.23(b).



**Figura 3.23** – Cromatograma dos produtos da reação de desidratação de etanol para a Amostra 1 como catalisador. Reação a 300 °C, (a), e 350 °C, (b).

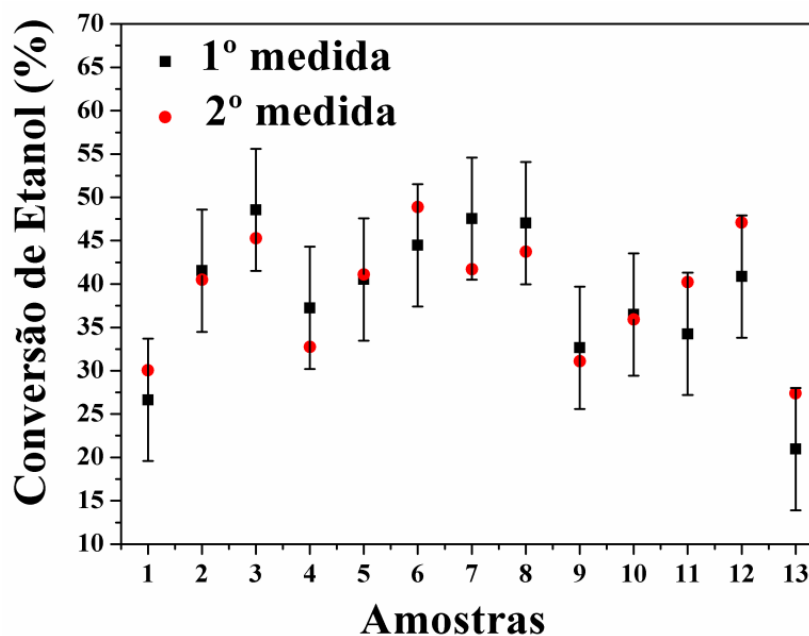
Como esperado, para todas as aluminas a conversão de etanol aumentou com o aumento da temperatura de reação, Figura 3.24 (a). A conversão de etanol variou entre 2,30 e 14,46% para a temperatura de reação de 250 °C, entre 20,95 e 48,46% para 300 °C, entre 54,35 e 77,84% para 350 °C e, entre 81,34 e 98,47% para 400 °C. O aumento da seletividade para a formação de eteno e a diminuição da seletividade para a formação de éter também foi observado com o aumento da temperatura, Figura 3.24 (b).



**Figura 3.24** – Conversão de etanol, (a), e seletividade para a formação de eteno e éter, (b), em função da temperatura de reação para as Amostras 1, 3, 5 e 7.

A fim de verificar a presença de desativação dos catalisadores ao longo da reação, após a última medida dos produtos da reação a 400 °C, o leito catalítico foi resfriado a 300 °C, sem a interrupção da alimentação e nova análise dos produtos foi efetuada. Esta temperatura foi selecionada a fim de observar a mesma conversão de etanol obtida na primeira medida a 300 °C. A Figura 3.25 exibe uma comparação entre os valores de conversão de etanol para a temperatura de reação a 300 °C, para as duas medidas. Os erros experimentais foram caracterizados a partir dos valores de conversão para a primeira medida a 300 °C obtidos para as aluminas calcinadas nas condições centrais. As flutuações observadas entre o valor de

conversão de etanol a 300 °C estão dentro dos desvios experimentais, além de algumas vezes ter-se obtido conversões na segunda medida superiores as da primeira, indicando não haver desativação nos catalisadores durante os testes catalíticos.



**Figura 3.25** – Conversão de etanol a 300 °C, primeira e segunda medida.

Os dados da conversão de etanol, e da seletividade para eteno para a reação a 300 °C (1ª medida) para as amostras de aluminas são sumarizados na Tabela 3.12. Estes valores foram utilizados para relacionar a atividade catalítica às variáveis de calcinação, Equação (2.2). Nesta temperatura, uma maior seletividade para a formação de éter foi observada. A 400 °C, a conversão de etanol é elevada para todos os catalisadores, prejudicando a distinção entre suas propriedades. Por outro lado, os valores de conversão e seletividade obtidos para 250 e 350 °C apresentaram a mesma tendência observada a 300 °C, porém não foram utilizados devido ao maior erro experimental associado a estas medidas.

No Apêndice J têm-se os valores das áreas obtidas pela integração dos picos eteno, etanol e éter, para todas as temperaturas de reação e amostras de alumina. Também neste apêndice, são apresentados os valores de conversão de etanol e seletividade para eteno para todas as temperaturas para cada amostra de alumina.

Os parâmetros dos modelos empíricos para a conversão de etanol e a seletividade para eteno a 300 °C e seus desvios padrões estão na Tabela 3.13. Efeitos de interação entre as variáveis: temperatura, tempo de permanência nesta temperatura e taxa de aquecimento, não foram estatisticamente significativos para a conversão de etanol e seletividade. Os dados de conversão de etanol foram ajustados a uma equação contendo o efeito linear e quadrático da

temperatura e o efeito linear da taxa de aquecimento, Figura 3.26. As barras verticais caracterizam o erro experimental obtido a partir dos experimentos centrais. Para todas as temperaturas de reação, as aluminas calcinadas nas condições experimentais centrais foram mais ativas na conversão do etanol do que as demais, enquanto as aluminas calcinadas nas condições 1 e 13 apresentaram as menores conversões.

**Tabela 3.12** – Conversão de etanol e seletividade para a formação de eteno da reação de desidratação de etanol a 300 °C.

Amostras	Conversão (%)	
	Conversão	Seletividade para eteno
<b>1</b>	26,64	26,18
<b>2</b>	41,53	40,14
<b>3</b>	46,25	41,40
<b>4</b>	37,26	36,76
<b>5</b>	40,52	38,21
<b>6</b>	44,48	44,85
<b>7</b>	47,54	41,47
<b>8</b>	47,02	44,83
<b>9</b>	32,65	39,24
<b>10</b>	36,49	40,00
<b>11</b>	32,00	31,94
<b>12</b>	40,85	38,19
<b>13</b>	20,95	24,33

**Tabela 3.13** – Parâmetros da Equação (2.2) para a conversão de etanol e seletividade para a formação de eteno.

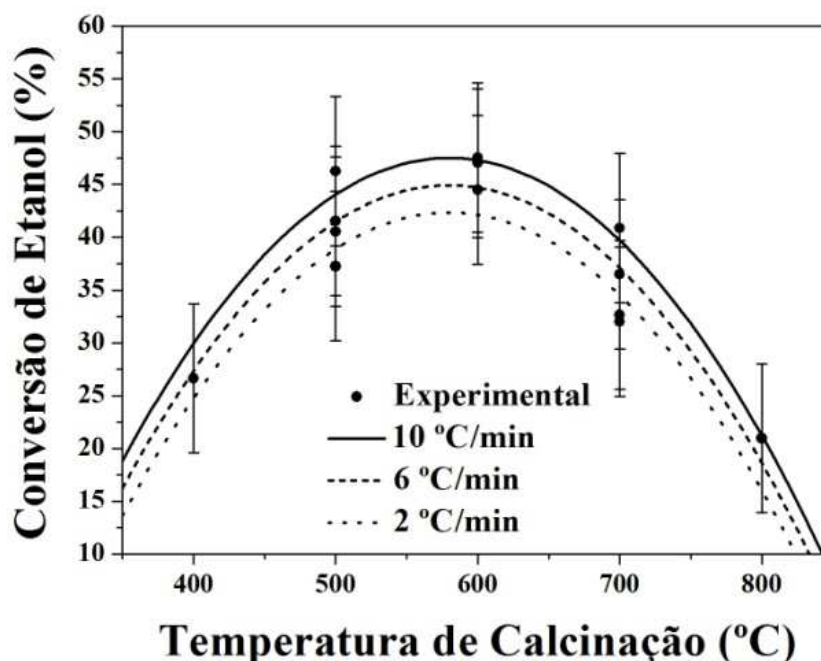
Coeficiente	Conversão de Etanol		Seletividade para Eteno	
	Valores Estimados	Desvio Padrão	Valores Estimados	Desvio Padrão
<b>b<sub>0</sub></b>	38,01	0,760	37,50	0,557
<b>b<sub>1</sub></b>	-2,18	0,685	*	*
<b>b<sub>2</sub></b>	*	*	-1,96	0,710
<b>b<sub>3</sub></b>	2,58	0,969	*	*
<b>b<sub>11</sub></b>	-5,43	0,608	-4,54	0,445

\*Parâmetros estatisticamente não significativos; todos os outros parâmetros não significativos também foram omitidos.

O comportamento deste modelo é similar ao observado para os sítios ácidos fracos, Figura 3.19(a), sugerindo que a conversão de etanol possa estar relacionada a este tipo de sítio. Esta influência dos sítios ácidos é visualizada no gráfico da conversão em função da

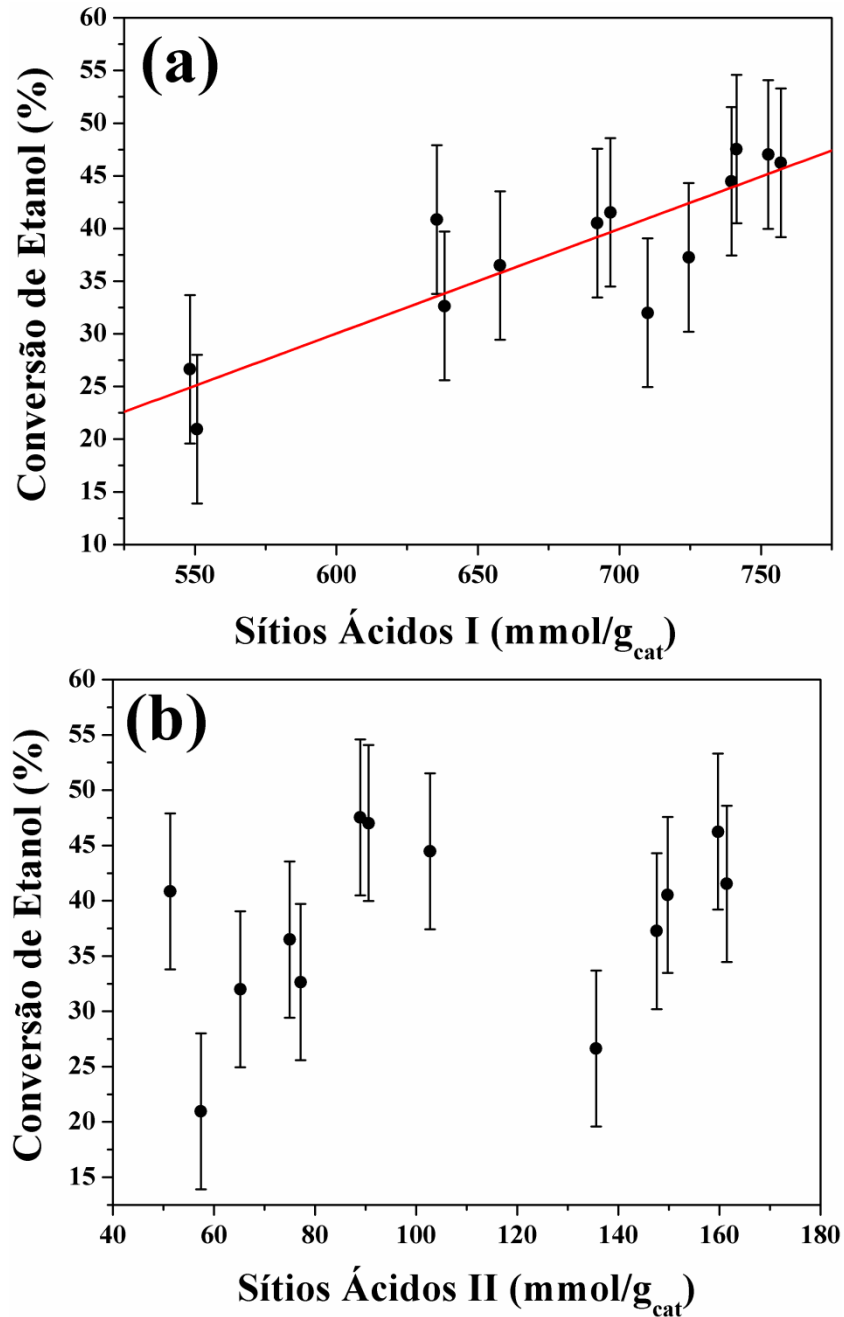


concentração de sítios ácidos, Figura 3.27. Pode-se observar uma relação linear entre a concentração de sítios ácidos fracos e a conversão de etanol.



**Figura 3.26** – Valores experimentais e modelo empírico para a conversão de etanol a 300 °C em função da temperatura de calcinação das aluminas.

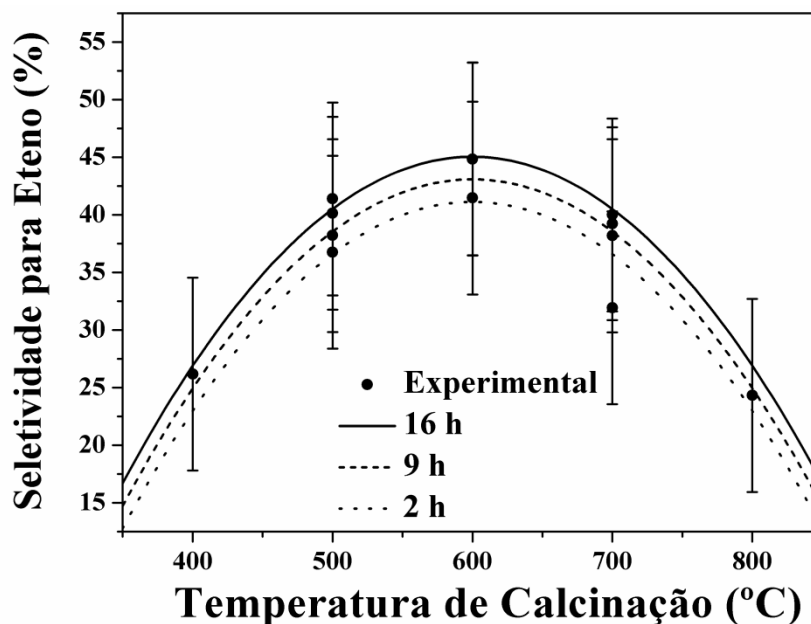
A correlação entre a conversão de etanol e a concentração de sítios ácidos fortes, Sítio II, não é tão importante, Figura 3.27 (b), sugerindo que estes sítios ácidos mais fortes não sejam tão necessários para a desidratação do etanol, a qual pode ser iniciada pelos sítios ácidos fracos presentes em maior concentração na superfície. No entanto, zeólitas H-ZSM-5, conhecidas por possuírem elevada concentração de sítios ácidos de Brønsted, são mais ativas na desidratação de etanol do que a alumina, apesar de sua mais rápida desativação pela formação de coque (ZHANG *et al.*, 2008). Além disso, reporta-se que a modificação de aluminas com sulfatos aumenta sua acidez devido à geração de sítios ácidos de Brønsted, com pouco efeito na acidez de Lewis. ZOTOV e colaboradores (2011) encontraram relação linear entre a velocidade de formação de etileno a partir da desidratação de etanol e a concentração ácida de aluminas dopadas com ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ .



**Figura 3.27** – Conversão experimental de etanol em função do número de sítios ácidos I e ajuste linear de uma reta.

Os parâmetros significativos para o ajuste da Equação (2.2) aos dados de seletividade para a formação de eteno demonstraram que o efeito linear do tempo de permanência na temperatura de calcinação e o efeito quadrático da temperatura influenciam esta propriedade, enquanto que o efeito da taxa de aquecimento não é importante, Figura 3.28. A seletividade para a formação de eteno foi maior para a alumina calcinada a 600 °C. A menor concentração total de sítios ácidos observada para as Amostras 1 e 13 aparentemente favorece a formação de éter, desfavorecendo a formação de eteno. A concentração ácida para o Sítio II da Amostra

1 é mais que o dobro do valor estimado para a Amostra 13, enquanto que a concentração de sítios ácidos fracos é similar para estas duas amostras. Esta diferença na concentração de sítios ácidos fortes não parece afetar a seletividade para a formação de eteno, que foi similar para estas duas amostras, tendo valores de 26,18 % para a Amostra 1 e de 24,33 % para a Amostra 13. Estes resultados, mais uma vez, sugerem que a participação destes sítios no mecanismo de desidratação de etanol não seja tão relevante.



**Figura 3.28** – Valores experimentais e modelo empírico para a seletividade para a formação de eteno a 300 °C em função da temperatura de calcinação das aluminas.

Segundo o mecanismo proposto por JAIN e PILLAI (1967), a formação de éter ocorre pela reação entre uma molécula de álcool quimissorvida em um sítio ácido e outra quimissorvida em um sítio básico. Sendo assim, pode-se sugerir que a 800 °C, os efeitos de sinterização causados pela maior temperatura de calcinação podem modificar a superfície da alumina, diminuindo a concentração de sítios ácidos de Lewis (e de Brønsted) e deixando íons óxidos mais expostos na superfície. Já o mecanismo proposto por SHI e DAVIS (1995), que sugere a formação de éter pela reação de uma molécula de etanol adsorvida em um sítio ácido de Lewis com outra adsorvida em um sítio ácido de Brønsted, pode ter sido favorecido na alumina calcinada a 400 °C.

Para a desidratação de álcoois, sugere-se que os sítios ativos são mais provavelmente relacionados a sítios ácidos de Brønsted, sítios ácidos mais fortes. De fato, a seletividade para a formação de eteno aumenta com o aumento da concentração de água na alimentação de reação (CHEN *et al.*, 2007), a qual adsorve em sítios ácidos de Lewis (TRUEBA e

TRASATTI, 2005), diminuindo os sítios ativos para a formação de éter e aumentando a concentração de sítios ácidos de Brønsted, os quais podem atuar no mecanismo de formação da olefina, conforme proposto por KNÖZINGER e colaboradores (1972). No entanto, a contribuição de sítios ácidos de Lewis na desidratação do etanol, que são muito mais abundantes na superfície da alumina, não pode ser descartada.

A acidez estimada a partir dos experimentos de DTP-NH<sub>3</sub> representa a concentração total de sítios ácidos presentes na superfície das aluminas. No entanto, isto não garante que a concentração de sítios ácidos ativos na desidratação de etanol seja a mesma estimada por esta técnica. Mais investigações cinéticas da reação de desidratação de etanol necessitam ser feitas a fim de observar o mecanismo de atuação dos sítios ácidos das aluminas na formação de eteno e éter.

## 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho aluminas de transição foram preparadas por meio de diferentes condições de tratamento térmico. As variáveis envolvidas no processo de calcinação: temperatura, tempo de permanência nesta temperatura e taxa de aquecimento, foram investigadas utilizando um planejamento de experimentos do tipo fatorial completo, acrescido de três réplicas nas condições experimentais centrais e pontos axiais para a temperatura. As aluminas sintetizadas foram caracterizadas quanto à estrutura cristalina, propriedades texturais, acidez e atividade na formação de eteno a partir da desidratação de etanol.

A modificação simultânea das variáveis de calcinação nos experimentos permitiu o ajuste de modelos empíricos para relacionar os efeitos destas variáveis sobre as propriedades de interesse das aluminas, com o mínimo esforço experimental, visto que apenas treze amostras foram preparadas.

Como conhecido, a temperatura de calcinação possui um papel fundamental nas características físico-químicas de aluminas. No entanto, neste trabalho, a influência da temperatura, bem como a das outras variáveis e seus efeitos de interação, pôde ser quantificada. Efeitos quadráticos também puderam ser observados e quantificados. A compreensão dos efeitos das variáveis de calcinação na estrutura das aluminas é de fundamental importância para o controle destas variáveis, a fim do desenvolvimento de aluminas altamente ativas com elevado potencial para aplicações industriais.

Para as propriedades texturais, o uso da maior taxa de aquecimento (10 °C/min) demonstrou ser favorável à formação de aluminas com maior volume e tamanho de poros para qualquer uma das temperaturas estudadas. Isto, sem afetar o valor da área específica, cuja maior influência é da temperatura. O tempo de permanência na temperatura final não demonstrou ser relevante sobre as propriedades texturais.

A modelagem dos dados experimentais de dessorção de amônia à temperatura programada permitiu estimar de forma eficiente a concentração de sítios ácidos na superfície das aluminas, apesar de os dois picos de dessorção observados não estarem totalmente separados. O modelo de mistura perfeita (CSTR) foi mais eficiente na predição dos dados experimentais com o menor esforço computacional, comparado aos modelos de reatores CSTR em série e o modelo de dispersão axial. O modelo para o reator PFR, modelado como

N CSTRs em série, ajustou bem os dados, porém, o custo computacional foi muito maior do que o requerido para o modelo de reator CSTR. A avaliação da fluidodinâmica do processo demonstrou que o comportamento do padrão de fluxo no interior do leito dos experimentos de DTP é característico de reator PFR, ou seja, não há presença de dispersão axial no leito. Por este motivo, e também devido ao maior esforço computacional requerido para resolvê-lo, o modelo de dispersão não ajustou tão bem os dados de dessorção.

Apesar das incertezas paramétricas não terem sido determinadas, devido à dificuldade de caracterização do erro experimental nas medidas de DTP, os dados obtidos para a concentração de sítios ácidos foram bastante coerentes, e podem ser considerados a fim de avaliar o efeito das variáveis de calcinação sobre a acidez das aluminas. A estimação dos parâmetros cinéticos sugere que a presença de readsorção durante o processo de dessorção de amônia dos sítios ácidos fortes, Sítio II, não é significativa, o que pode ser atribuído à menor concentração na superfície da alumina destes tipos de sítios. Energias de ativação de dessorção obtiveram valores médios de 104,31 e 84,53 kJ/mol, enquanto que os parâmetros pré-exponenciais variaram em torno de  $7,9 \cdot 10^9$  e  $6,5 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ , para os sítios ácidos I e II. A energia de ativação e o fator pré-exponencial de readsorção para o Sítio I apresentaram valores médios de 70,38 kJ/mol e  $1,4 \cdot 10^4 (\text{Pa} \cdot \text{min})^{-1}$ .

As aluminas calcinadas em diferentes condições apresentaram distintas concentrações de sítios ácidos. A modelagem dos efeitos das variáveis de calcinação sobre a acidez das aluminas evidenciou que para menores tempos de calcinação (2 h), maiores taxas de aquecimento (10 °C/min) favorecem à formação de maior concentração de sítios ácidos. Porque, para curtos períodos de tempo, o uso de taxas de aquecimento mais elevadas diminui o tempo de exposição das amostras a altas temperaturas e isto pode contribuir para a desaceleração do processo de sinterização das partículas de alumina. Ao mesmo tempo, taxas de aquecimento mais elevadas podem acelerar o processo de desidratação, criando defeitos na estrutura e na superfície das aluminas, levando à formação de maior quantidade de sítios ácidos. Por outro lado, quando períodos de tempo maiores são empregados (16 h), taxas de aquecimento menores (2 °C/min) são mais desejáveis a formação de aluminas mais ácidas.

A reação de desidratação catalítica de etanol foi realizada com concentração de alimentação e tempo espacial fixas. Os produtos de reação foram analisados em condições de estado estacionário nas temperaturas de reação de 200, 250, 300, 350 e 400 °C. Os resultados demonstraram que a conversão de etanol está intimamente associada à concentração de sítios ácidos fracos, sendo obtida uma relação linear entre a concentração observada para estes sítios e a conversão de etanol. Para os sítios ácidos fortes, no entanto, não foi obtida uma boa

correlação, sugerindo que estes sítios ácidos mais fortes não sejam requeridos para a desidratação do etanol, a qual pode ser iniciada pelos sítios ácidos fracos mais abundantes na superfície das aluminas.

A seletividade para a formação de eteno foi maior para as aluminas com a maior quantidade de sítios ácidos fracos. Mais experimentos cinéticos são necessários a fim de concluir sobre o mecanismo de atuação dos diferentes sítios ácidos na desidratação de etanol.

O modelo empírico usado para correlacionar as variáveis de calcinação as propriedades finais das aluminas possibilitou obter maior quantidade de informações sobre as mudanças estruturais nas aluminas durante o tratamento térmico. Estes modelos empíricos podem também ser usados para prever condições de síntese nas quais determinadas propriedades possam ser maximizadas ou minimizadas, permitindo o controle das características físicas e químicas de aluminas.

## 5. SUGESTÕES

Uma das dificuldades encontradas neste trabalho está relacionada à estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos propostos para a predição dos dados de DTP-NH<sub>3</sub>. Estes parâmetros demonstraram ser altamente correlacionados aos demais, dificultando sua estimação. Uma das sugestões para contornar este problema seria a otimização do valor da temperatura de referência a fim de minimizar esta correlação. Além disso, a temperatura de referência para cada sítio considerado não é necessariamente a mesma, portanto, sugere-se avaliar a otimização de uma temperatura de referência para cada sítio.

Outra alternativa para as estimativas dos parâmetros cinéticos dos experimentos de DTP seria a realização das estimativas empregando os dados experimentais de mais de uma análise. Isto seria possível após estimativas individuais iniciais, nas quais seriam obtidas as concentrações de sítios ácidos para cada amostra. Então, os dados da dessorção para as treze aluminas poderiam ser englobados em apenas um processo de estimação, onde apenas os parâmetros cinéticos seriam estimados e as concentrações de sítios ácidos seriam parâmetros de entrada, em cada experimento.

Apesar do maior esforço computacional requerido para o modelo de reator PFR, a resolução deste modelo deve ser avaliada, uma vez que a fluidodinâmica do interior do leito dos experimentos de DTP exibiu comportamento característico deste tipo de reator.

A fim de determinar o mecanismo cinético da reação de desidratação de etanol, um maior número de experimentos deve ser realizado, bem como a realização da calibração dos sinais cromatográficos, a fim de quantificar analiticamente os produtos da reação.

A modelagem de experimentos cinéticos onde a concentração dos sítios ácidos envolvida seja inserida nos modelos, aliada as técnicas de discriminação de modelos com o uso de planejamento de experimentos, é provavelmente uma alternativa bem sucedida para a determinação das condições de calcinação mais favoráveis à otimização da produção de eteno.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLO, M. C.; VELASCO, A. P.; GORRIZ, O. F.; RIVAROLA, J. B. Temperature-programmed desorption study of the acidic properties of  $\gamma$ -alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 129, p. 93-100, 1995.

AIROLDI, C. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

AL-ZEGHAYER, Y. S.; JIBRIL, B. Y. On the effects of calcination conditions on the surface and catalytic properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 292, p. 287-294, 2005.

AMENOMIYA, Y.; CHENIER, J. H. B.; CVETANOVIĆ, R. J. Application of flash-desorption method to catalyst studies. IV. Adsorption of Ammonia on Alumina and its effects on adsorption of ethylene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n.1, p. 52-57, 1964.

AMENOMIYA, Y.; CVETANOVIĆ, R. J. Application of flash-desorption method to catalyst studies. I. Ethylene-Alumina system. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 144-147, 1962.

AMENOMIYA, Y.; CVETANOVIĆ, R. J. Application of flash-desorption method to catalyst studies. III. Propylene-alumina system and surface heterogeneity. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 2705-2708, 1963.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6371-6379, 1990.

ARAI, H.; TAKE, J.-I.; SAITO, Y.; YONEDA, Y. Ethanol Dehydration on Alumina Catalysts I. The Thermal Desorption of Surface Compounds. **Journal of Catalysis**, v. 9, p. 146-153, 1967.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. New York: Oxford University Press, 8<sup>o</sup> ed., 2006, p. 118.

BEDIA, J.; BARRIONUEVO, R.; RODRÍGUES-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 302-310, 2011.

BI, J.; GUO, X.; LIU, M.; WANG, X. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v. 149, p. 143-147, 2010.

CHEN, Y.; WU, Y.; TAO, L.; DAI, B.; YANG, M.; CHEN, Z.; ZHU, X. Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 717-722, 2010.

BHATIA, S.; BELTRAMINI, J.; DO, D. D. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. **Catalysis Today**, v. 7, n. 3, p. 309-438, 1990.

BOER, J. H.; FAHIM, R. B.; LINSEN, B. G.; VISSEREN, W. J.; VLEESSCHAUWER, W. F. N. M. Kinetics of the dehydration of alcohol on alumina. **Journal of Catalysis**, v. 7, p. 163-172, 1967.

BORDWELL F. G.; DRUCKER G. E.; FRIED, H. E. Acidities of carbon and nitrogen acids: The aromaticity of the cyclopentadienyl anion. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 46, p. 632-635, 1981.

BRASKEM. **Uma realidade do Brasil para o mundo**. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/plasticoverde/unidade-industrial.html>>. Acesso em: 03 jul. 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n° 1, p. 114-122, 2008.

CAI, S.-H.; RASHKEEV, S. N.; PANTELIDES, S. T.; SOHLBERG, K. Phase transformation mechanism between  $\gamma$ - and  $\theta$ -alumina. **Physical Review B**, v. 67, n. 224104, p. 1-10, 2003.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamentos de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: e-Papers, 2003, p. 9.

CARRE, S.; GNEP, N.S.; REVEL, R.; MAGNOUX, P. Characterization of the acid–base properties of transition aluminas by model reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 71-78, 2008.

CARRE, S.; TAPIN, B.; GNEP, N. S.; REVEL, R.; MAGNOUX, P. Model reactions as probe of the acid–base properties of aluminas: Nature and strength of active sites. Correlation with physicochemical characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, p. 26-33, 2010.

CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts in microchannel reactors. **Catalysis Today**, v. 125, p. 111-119, 2007.

CHO, K.M.; PARK, S.; SEO, J.G.; YOUN, M.H.; NAM, I.; BAECK, S.H.; CHUNG, J.S.; JUN, K.-W.; SONG, I.K. Effect of calcination temperature of alumina supports on the wax hydrocracking performance of Pd-loaded mesoporous alumina xerogel catalysts for the production of middle distillate **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 307-314, 2009.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J.W. **Concept of Modern Catalysis and Kinetics**. Weinheim: Wiley, 2003, p. 192.

CHUAH, G.K.; JAENICKE, S.; XU, T.H. The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, p. 345-353, 2000.

CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications of Power Diffraction**. Reino Unido: Wiley, 2008, p. 365.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1º ed., 1981, p. 304.

CVETANOVÍČ, R. J.; AMENOMIYA, Y. Application of a temperature-programmed desorption technique to catalyst studies. **Advances in Catalysis**, v. 17, p. 103-132, 1967.

DABBAGH, H.A.; TABAN, K.; ZAMANI, M. Effects of vacuum and calcination temperature on the structure, texture, reactivity, and selectivity of alumina: Experimental and DFT studies. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 326, p. 55-68, 2010.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, p. 17-28, 2011.

DEMMIN R. A.; GORTE, R. J. Design parameters for temperature-programmed desorption from a packed bed. **Journal of Catalysis**, v. 90, p. 32-39, 1984.

DIGNE, M.; RAYBAUD, P.; SAUTET, P.; REBOURS, B.; TOULHOAT, H. Comment on "Examination of spinel and nonspinel structural models for  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by DFT and Rietveld Refinement simulations". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 20719-20720, 2006.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces: A DFT Study. **Journal of Catalysis**, v. 211, p. 1-5, 2002.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 226, p. 54-68, 2004.

EDWARDS, D. J. Peak widths of elementary first and second order desorption transients. **Surface Science**, v. 54, p. 1-5, 1976.

FALCONER, J.L.; SCHWARZ, J.A. Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts. **Catalysis Reviews, Science and Engineering**, v. 25, p. 141-227, 1983.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogénea*. Lisboa: Gulbenkian, F. C., 1989, p. 76.

FITZGERALD, J. J.; PIEDRA, G.; DEC, S. F.; SEGER, M.; MACIEL, G. E. Dehydration Studies of a High-Surface Area Alumina (Pseudo-boehmite) Using Solid-State  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 7832-7842, 1997.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Rio de Janeiro: LTC, 3<sup>o</sup> ed., 2002, p.803.

FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B.; DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**. Estados Unidos da América: Wiley, J., 3<sup>o</sup> ed., 2011, p. 43.

GORTE, R. J. Design parameters for temperature programmed desorption from porous catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 75, p. 164-174, 1982.

HERZ, R.K.; KIELA, J.B.; MARIN, S.P. Adsorption effects during temperature-programmed desorption of carbon monoxide from supported platinum. **Journal of Catalysis**, v. 73, p. 66-75, 1982.

HICKS, R. W.; PINNAVAIA, T. J. Nanoparticle Assembly of Mesoporous  $\text{AlOOH}$  (Boehmite). **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 78-82, 2003.

HOSTEN, L. H.; FROMENT, G. F. Isomerization of *n*-pentane. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 10, n<sup>o</sup> 2, p. 280-287, 1971.

HOU, H.; XIE, Y.; YANG, Q.; GUO, Q.; TAN, C. Preparation and characterization of  $\gamma$ -AlOOH nanotubes and nanorods. **Nanotechnology**, v. 16, p. 741-745, 2005.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

IONESCU, A.; ALLOUCHE, A.; AYCARD, J.-P.; RAJZMANN, M. Study of  $\gamma$ -alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9359-9366, 2002.

JAIN, J. R.; PILLAI, C. N. Catalytic dehydration of alcohols over alumina mechanism of ether formation. **Journal of Catalysis**, v. 9, p. 322-330, 1967.

JIAO, W. Q.; YUE, M. B.; WANG, Y. M.; HE, M.-Y. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 167-177, 2012.

JOLY, J.P.; KHALFALLAH, M.; BIANCHI, D.; PAJONK, G. M. Acidity of a microporous amorphous alumina measured by intermittent temperature-programmed desorption of ammonia. **Applied Catalysis A: General**, v. 98, p. 61-70, 1993.

JONG, A. M.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Thermal desorption analysis: comparative test of ten commonly applied procedures. **Surface Science**, v. 233, p. 355-365, 1990.

KAGEL, R. O. Infrared Investigation of the Adsorption and Surface Reactions of the C<sub>1</sub> through C<sub>4</sub> Normal Alcohols on  $\gamma$ -Alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, n. 4, p. 844-850, 1967.

KAGYRMANOVA, A. P.; CHUMACHENKO, V. A.; KOROTKIKH, V. N.; KASHKIN, V. N.; NOSKOV, A. S. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 176-177, p. 188-194, 2011.

KANERVO, J. **Kinetic analysis of temperature-programmed reactions**. 2003. 78 f. Tese (Doctor of Science in Technology) – Helsinki University of Technology, Esbo, 2003.

KANERVO, J. M.; REINIKAINEN, K. M.; KRAUSE, A. O. I. Kinetic analysis of temperature-programmed desorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, p. 135-144, 2004.

KANERVO, J. M.; KESKITALO, T. J.; SLIOOR, R. I.; KRAUSE, A. O. I. Temperature-programmed desorption as a tool to extract quantitative kinetic or energetic information for porous catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 382-393, 2006.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, v. 4, p. 1942-1948, 1995.

KLEMENC, A. Two-phase liquid-vapor systems at constant temperature, two components volatile, partial and total vapor pressures. **International Critical Tables**, v. 3, p. 290, 2003.

KNÖZINGER, H.; BÜHL, H.; KOCHLOEFL, K. The Dehydration of Alcohols on Alumina XIV. Reactivity and Mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 24, p. 57-68, 1972.

KNÖZINGER, H.; BÜHL, H.; RESS, E. The Dehydration of Alcohols over Alumina VII. The Dependence of Reaction Direction on the Substrate Structure. **Journal of Catalysis**, v. 12, p. 121-128, 1968.

KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; MEYE, W. Kinetics of the Bimolecular Ether Formation from Alcohols over Alumina **Journal of Catalysis**, v. 28, p. 69-75, 1973.

KNÖZINGER, H.; KÖHNE, R. Catalytical Dehydration of Aliphatic Alcohols on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 3, p. 559-560, 1964.

KNÖZINGER, H.; KÖHNE, R. The Dehydration of Alcohols over Alumina I. The Reaction Scheme. **Journal of Catalysis**, v. 5, p. 264-270, 1966.

KOSUGE, K.; OGATA, A. Effect of SiO<sub>2</sub> addition on thermal stability of mesoporous  $\gamma$ -alumina composed of nanocrystallites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, p. 60-66, 2010.

KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A.-E.; REBOURS, B.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\gamma$ -Alumina. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 5121-5130, 2001.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2010, p. 214.

LINDE, S. C. V. D.; NIJHUIS, T. A.; DEKKER, F. H. M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Mathematical treatment transient kinetic data: Combination of parameter estimation with solving the related partial differential equations. **Applied Catalysis A: General**, v. 151, p. 27-57, 1997.

LOOI, P.Y.; MOHAMED, A.R.; TYE, C.T. Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 717-724, 2012.

LU, C. L.; LV, J. G.; XU, L.; GUO, X. F.; HOU, W. H.; HU, Y.; HUANG, H. Crystalline nanotubes of  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. **Nanotechnology**, v. 20, n. 215604, p. 1-9, 2009.

MACIVER, D. S.; TOBIN, H. H.; BARTH, R. T. Catalytic Aluminas I. Surface Chemistry of Eta and Gamma Alumina. **Journal of Catalysis**, v. 2, p. 485-497, 1963.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; ŽILKOVÁ, N.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ČEJKA, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. **Catalysis Reviews**, v. 50, p. 222-286, 2008.

MARTINS, L.; CARDOSO, D.; HAMMER, P.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, p. 59-65, 2011.

MORTERRA, C.; BOLIS, V.; MAGNACCA, G. C. IR Spectroscopic and microcalorimetric characterization of Lewis acid sites on (transition phase) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using adsorbed CO. **Langmuir**, v. 10, p. 1812-1824, 1994.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, p. 497-532, 1996.

MORENO, E. L. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n.2, p. 538-542, 2009.

NAUMOV, S. **Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials**. 2009. 111f. Dissertação (Doutorado em Física e Geociências) - Universidade de Leipzig, Leipzig, 2009.

NELE, M.; VIDAL, A.; BHERING, D. L.; PINTO, J. C.; SALIM, V. M. M. Preparation of high loading silica supported nickel catalyst: simultaneous analysis of the precipitation and aging steps. **Applied Catalysis A: General**, v. 178, p. 177-189, 1999.

NIEMANTSVERDIET, J.W. **Spectroscopy in Catalysis – An Introduction**. República Federal da Alemanha: Wiley, 2<sup>o</sup> ed., 2000, p. 9.

NIESZ, K.; YANG, P.; SOMORJAI, G. A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. **Chemical Communications**, p. 1986-1987, 2005.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and Design of Zeolite Catalysts - Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties**. New York: Springer, 2010, p. 12.

NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L., LOBÃO, M.W., SANTOS, T.J., 1993, *Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

NORTIER, P.; FOURRE, P. Effects of Crystallinity and Morphology on the Surface Properties of Alumina, **Applied Catalysis**, v. 61, p. 141-160, 1990.

PARK, T. -Y.; FROMENT, G. F. Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 1. Model formulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4172-4186, 2001.

PECHARROMÁN, C.; SOBRADOS, I.; IGLESIAS, J. E.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SANZ, J. Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6160-6170, 1999.

PERI, J. B. Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of  $\gamma$ -alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n.1, p. 211-219, 1965a.

PERI, J. B. Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry  $\gamma$ -alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n.1, p. 231-239, 1965b.

PERI, J. B. A model for the surface of  $\gamma$ -alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 220-230, 1965c.



PERI, J. B.; HANNAN, R. B. Surface hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 64, p. 1526, 1960.

PETZOLD, L. R. DASSL code; Computing and Mathematics Research Division: Livermore, CA, 1990.

PINES, H.; HAAG, W. O. Alumina: Catalyst and Support. I. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82 p. 2471-2483, 1960.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001, p. 89.

QU, L.; HE, C.; YANG, Y.; HE, Y.; LIU, Z.. Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. **Materials Letters**, v. 59, p. 4034-4037, 2005.

RAMESH, K.; HUI, L. M.; HAN, Y.-F.; BORGNA, A. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 567-571, 2009.

REDHEAD, P. A. Thermal desorption of gases. **Vacuum**, v. 12, p. 203-201, 1962.

RIECK, J. S.; BELL, A. T., Influence of adsorption and mass transfer effects on temperature-programmed desorption from porous catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 85, p. 143-153, 1984.

RINALDI, R.; FUJIWARA, F. Y.; SCHUCHARDT, U. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 44-51, 2006.

RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 227, p. 109-116, 2004.

RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. On the paradox of transition metal-free alumina catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Journal of Catalysis**, v. 236, p. 335-345, 2005.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. San Diego: Academic Press, 1999, pp. 191.

SARIKAYA, Y.; SEVINÇ, I.; AKINÇ, M. The effect of calcination temperature on some of the adsorptive properties of fine alumina powders obtained by emulsion evaporation technique. **Powder Technology**, v. 116, p. 109-114, 2001.

SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K. Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. **Cerâmica**, v. 55, p. 135-144, 2009a.

SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. **Materials Research**, v. 12, n. 4, p. 437-445, 2009b.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. 2005. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; LEMOS, L. P.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 2895-2906, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007, p. 201.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais II - Planejamento de Experimentos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2011, p. 19.

SEO, J.G.; YOUN, M.H.; PARK, S.; SONG, I.K. Effect of calcination temperature of mesoporous alumina xerogel (AX) supports on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/AX catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 7427-7434, 2008.

SHI, B.; DAVIS, B. H. Alcohol Dehydration: Mechanism of Ether Formation Using an Alumina Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 359-367, 1995.

SHI, Y.; EBERHART, R. A modified particle swarm optimizer. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Evolutionary Computation, Anchorage, Alaska, p. 69-73, 1998.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Structure of spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82 n. 12 p. 3279-92, 1999.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: E. Koogan, 5<sup>o</sup> ed., 1994, p. 85.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. T.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n<sup>o</sup> 4, p. 603-19, 1985.

STAT SOFT, INC. (2007). **STATISTICA** (software de sistema de análises de dados), versão 8.0. [www.statsoft.com.br](http://www.statsoft.com.br).

SUN, Z.-X.; ZHENG, T.-T.; BO, Q.-B.; DU, M.; FORSLING, W. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247-251, 2008.

TETTENHORST, R.; HOFMANN, D. A. Crystal chemistry of boehmite, **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 5, p. 373-380, 1980.

TOPSØE, N.-Y.; PEDERSEN, K.; DEROUANE, E. G. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 70, p. 41-52, 1981.

TSYGANENKO, A. A.; FILIMONOV, V. N. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. **Journal of Molecular Structure**, v. 19, p. 579-589, 1973.

TRONCONI, E.; FORZATTI, P. Experimental criteria for diffusional limitations during temperature-programmed desorption from porous catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 93, p. 197-200, 1985.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  $\gamma$ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European Journal Inorganic Chemistry**, v. 2005, p. 3393-3403, 2005.

TUREK, W.; HABER, J.; KROWIAK, A. Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 823-827, 2005.

VALANGE S.; J.-L. GUTH, F. KOLENDA, S. LACOMBE, Z. GABELICA. Synthesis strategies leading to surfactant-assisted aluminas with controlled mesoporosity in aqueous media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35-36, p. 597-607, 2000.

VAUDRY, F.; KHODABANDEH, S.; DAVIS, M. E. Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1451-1464, 1996.

VENKATESH, R.; RAMANAN, S. R. Influence of processing variables on the microstructure of sol-gel spun alumina fibres. **Materials Letters**, v. 55, p. 189-195, 2002.

VIDRUK, R.; LANDAU, M.V.; HERSKOWITZ, M.; EZERSKY, V.; GOLDBOURT, A. Control of surface acidity and catalytic activity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by adjusting the nanocrystalline contact interface. **Journal of Catalysis**, v. 282, p. 215-227, 2011.

WANG, Y. G.; BRONSVELD, P. M.; DEHOSSON, J. T. M. Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1655-60, 1998.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 2, p. 299-303, 1999.

WILSON, S. J. The Dehydration of boehmite,  $\gamma$ -AlOOH, to  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 30, p. 241-255, 1979.

WILSON, S. J.; MC CONNELL, J. D. C. A kinetic study of the system  $\gamma$ -AlOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 34, p. 315-322, 1980.

XU, B.; SMITH, P. Dehydration kinetics of boehmite in the temperature range 723-873 K. **Thermochimica Acta**, v. 531, p. 46-53, 2012.

XU, J.; FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 35, n<sup>o</sup>1, p. 88-96, 1989.

YADA, M.; HIYOSHI, H.; OHE, K.; MACHIDA, M.; KIJIMA, T. Synthesis of aluminum based surfactant mesophases morphologically controlled through a layer to hexagonal transition. **Inorganic Chemistry**, v. 36, p. 5565-5569, 1997.

ZHANG, X.; WANG, R.; YANG, X.; ZHANG, F. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 210-215, 2008.

ZHANG, Z.; HICKS, R. W.; PAULY, T. R.; PINNAVAIA, T. J. Mesostructured forms of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of American Chemical Society**, v. 124, p. 1592-1593, 2002.

ZOTOV, R. A.; MOLCHANOV, V. V.; VOLODIN, A. M.; BEDILO, A. F. Characterization of the active sites on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes. **Journal of Catalysis**, v. 278, p. 71-77, 2011.

## **Apêndice A - Métodos numéricos e estimação de parâmetros**

As equações diferenciais ordinárias foram resolvidas numericamente empregando o código Dassl acoplado ao pacote computacional MAXIMA para a estimação dos parâmetros (PINTO e LAGE, 2001; NORONHA *et al.*, 1993). As rotinas numéricas, em linguagem FORTRAN, foram executadas em um processador Intel® Pentium® M de 1,73 GHz e 0,99 de memória RAM. A tolerância relativa e absoluta dos parâmetros de uso da Dassl foi definida em  $10^{-8}$  e a precisão dos valores estimados foi de seis casas decimais.

## Apêndice B – O algoritmo Enxame de Partículas

Neste algoritmo, o procedimento de otimização inicia com a geração de  $N_{pt}$  pontos aleatórios no espaço de busca, chamados de partículas. Cada partícula (ponto) é definida por dois vetores que representam sua posição,  $z_p$ , Equação (B.1), e sua velocidade,  $v_p$ , Equação (B.2). As partículas se movem ao longo do espaço de busca trocando informações de acordo com a melhor solução encontrada por ela mesma,  $z_{ind}$ , e pela melhor solução encontrada entre todos os pontos testados,  $z_{glo}$ .

$$z_{p,d}^{k+1} = z_{p,d}^k + v_{p,d}^{k+1} \quad (B.1)$$

$$v_{p,d}^{k+1} = w \cdot v_{p,d}^k + c_1 \cdot r_1 \otimes (z_{p,d}^{ind} - z_{p,d}^k) + c_2 \cdot r_2 \otimes (z_d^{glo} - z_{p,d}^k) \quad (B.2)$$

Nas equações acima,  $p$  denota a partícula,  $d$  é a direção de busca,  $k$  representa o número da iteração,  $v$  é a velocidade da partícula e  $z$  a sua posição.  $r_1$  e  $r_2$  são dois números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo  $[0,1]$  e  $w$ ,  $c_1$  e  $c_2$  são os parâmetros de busca. O símbolo  $\otimes$  indica multiplicação de elemento por elemento dos vetores. Os parâmetros  $c_1$  e  $c_2$  são chamados de fator de constrição e o parâmetro  $w$  é chamado de peso de inércia. Estes parâmetros não são oriundos da forma original do algoritmo. O parâmetro  $w$  foi inserido no algoritmo [SHI e EBERHART, 1998] a fim de assegurar a convergência das partículas para o melhor ponto ao longo da busca, a despeito dos valores de  $c_1$  e  $c_2$ . O valor do peso de inércia foi mantido constante durante todas as iterações. A posição inicial de cada partícula foi calculada de forma aleatória na região do espaço de busca, o qual é delimitado por um limite inferior,  $p^L$  e outro superior,  $p^H$ , conforme Equação (B.3).

$$p = p^L + r \otimes (p^H - p^L) \quad (B.3)$$

Onde,  $p$  é um vetor que representa o ponto sorteado e  $r$  é um vetor análogo a  $r_1$  e  $r_2$ , que garante igual probabilidade de escolha entre todos os pontos no espaço de busca. Todos estes vetores têm dimensão  $n$ , que corresponde ao número de variáveis que serão otimizadas. Por fim, a velocidade inicial das partículas é definida pela Equação (B.4).

$$v_{p,d}^0 = (2 \cdot r - 1) \cdot (p^H - p^L) / 2 \quad (B.4)$$

No algoritmo Enxame de Partículas, durante as iterações iniciais, o caráter de busca é bastante aleatório, permitindo a exploração de toda a região do espaço de busca e evitando a convergência em mínimos locais. Conforme as iterações prosseguem, o caráter de busca torna-se local, conforme as partículas concentram-se em torno das regiões mais promissoras, onde foram encontrados menores valores para a função objetivo. A escolha adequada dos parâmetros de controle deste algoritmo permite equilibrar os períodos de busca global e local, favorecendo a estimação de parâmetros precisos. Mais detalhes sobre este algoritmo podem ser encontrados em SCHWAAB (2005). A Tabela B.1 exibe os valores dos parâmetros de busca utilizados.

**Tabela B.1** - Valores dos parâmetros de controle do algoritmo Enxame de Partículas.

Parâmetros	Valores
$c_1, c_2$	1,5
$w$	0,75
$N_{pt}$	50

Os valores de  $c_1$  e  $c_2$  foram mantidos iguais entre si a fim de manter um equilíbrio entre a atração na direção do melhor ponto encontrado pela partícula e a atração na direção do melhor ponto encontrado por todo enxame. O critério de parada foi o limite máximo de 1000 iterações. Como apenas o Enxame de Partícula foi utilizado para a minimização da função objetivo, nenhuma análise de convergência foi utilizada. O resultado da estimação consistiu simplesmente, no melhor valor encontrado pelo Enxame de Partículas após as 1000 iterações.



### **Apêndice C – Metodologia de análise cromatográfica**

A metodologia de análise cromatográfica baseou-se em uma programação de temperatura e um conjunto de vazões que permitiram a separação eficiente entre os picos. Foram empregados 2,0 mL/min de N<sub>2</sub> como fase móvel na coluna; fluxo total de 44 mL/min e vazão linear de 30,5 cm/seg. O injetor foi mantido a 120 °C. A coluna foi mantida a 70 °C nos primeiros 5,5 min de análise. Então, a temperatura foi elevada, a 70 °C/min, até 140 °C, permanecendo nesta temperatura por 21 min. Por fim, a temperatura foi elevada novamente, até 220 °C, a 70 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos.

### Apêndice D – Sobreposição de efeitos das variáveis de tratamento térmico

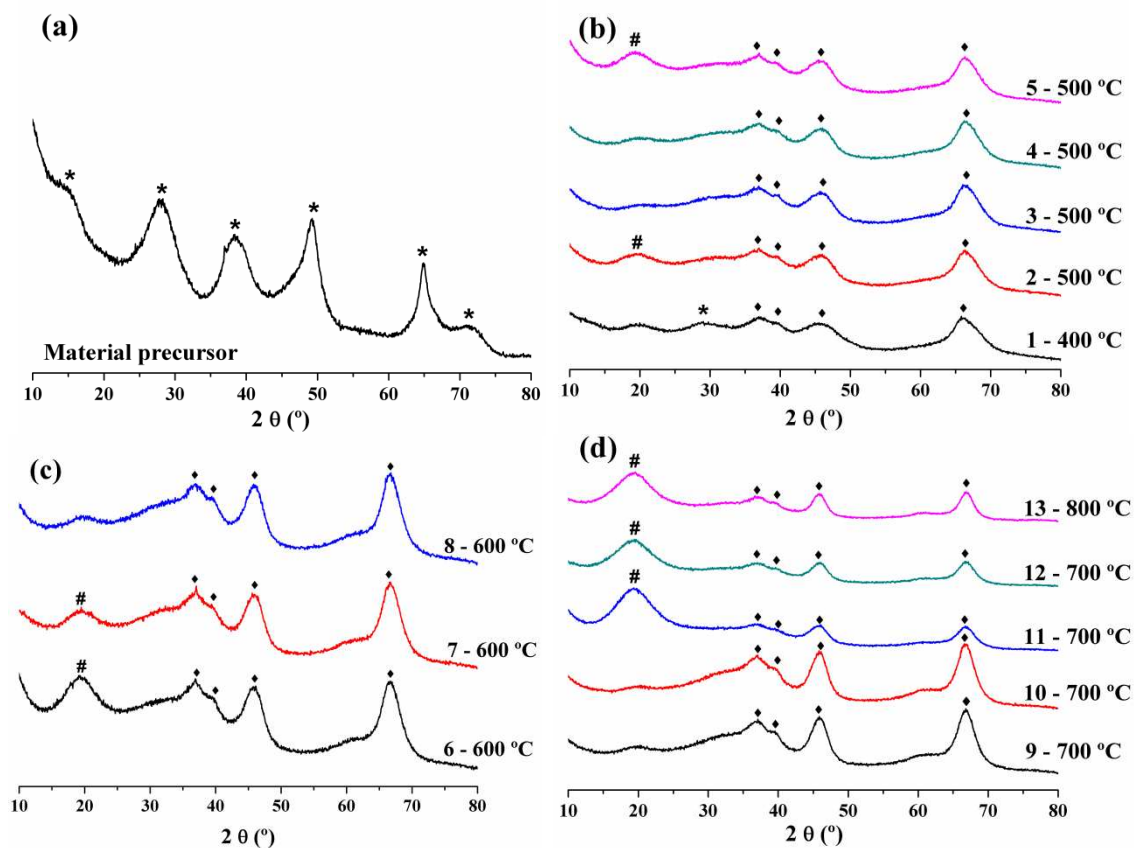
A Tabela D.1 exibe os efeitos das variáveis, normalizados conforme a Equação (2.1), para as condições planejadas. O efeito normalizado da temperatura de calcinação é representado por  $x_1$ , do tempo de permanência nesta temperatura por  $x_2$  e da taxa de aquecimento por  $x_3$ .

**Tabela D.1** – Efeitos das variáveis para as condições planejadas.

Condição	1	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1 \cdot x_3$	$x_2 \cdot x_3$	$x_1^2$	$x_2^2$	$x_3^2$	$x_1 \cdot x_2^2$	$x_1 \cdot x_3^2$
<b>1</b>	+1	-2	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
<b>2</b>	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1
<b>3</b>	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1
<b>4</b>	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1
<b>5</b>	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1
<b>6</b>	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>7</b>	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>8</b>	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>9</b>	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
<b>10</b>	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	+1
<b>11</b>	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1
<b>12</b>	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
<b>13</b>	+1	+2	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0

Na Tabela D.1 pode ser observado que o efeito quadrático do tempo de permanência na temperatura de calcinação,  $x_2^2$ , está confundido com o efeito quadrático da taxa de aquecimento,  $x_3^2$ . Da mesma forma, o efeito de interação entre o efeito linear da temperatura e o efeito quadrático do tempo,  $x_1 \cdot x_2^2$ , está confundido com o efeito de interação entre o efeito linear da temperatura e o efeito quadrático da taxa de aquecimento,  $x_1 \cdot x_3^2$ . Assim, apenas um efeito de cada par pode ser utilizado na estimação dos parâmetros da Equação (2.2).

### Apêndice E – Perfil de difração de raios – X



**Figura E.1** – Perfil de difração de raios – X do material precursor, (a), e das amostras calcinadas, (b-d). (\*) Boemita, (♦)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (#)  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Apêndice F – Procedimento de estimação de parâmetros da Equação (2.2)

O procedimento de estimação de parâmetros da Equação (2.2), ilustrado na Figura 2.1, é brevemente demonstrado aqui. Para a área específica, por exemplo, o primeiro procedimento de estimação dos parâmetros resultou nos valores de parâmetros exibidos na Tabela F.1.

**Tabela F.1** – Parâmetros da equação (2.2) para os valores de área específica.

Coeficiente	Área Específica		Intervalo de Confiança*		Nível - p
	Valores Estimados	Desvio Padrão	Limite Inferior	Limite Superior	
<b>b<sub>0</sub></b>	236,89	0,353	235,77	238,01	0,000
<b>b<sub>1</sub></b>	-33,36	0,327	-34,40	-32,32	0,000
<b>b<sub>2</sub></b>	0,464	0,451	-0,971	1,90	0,379
<b>b<sub>3</sub></b>	-2,09	0,451	-3,53	-0,655	0,019
<b>b<sub>12</sub></b>	1,08	0,451	-0,355	2,52	0,096
<b>b<sub>13</sub></b>	-0,418	0,451	-1,85	1,02	0,422
<b>b<sub>23</sub></b>	-0,078	0,451	-1,51	1,36	0,874
<b>b<sub>11</sub></b>	-0,133	0,291	-1,06	0,793	0,678
<b>b<sub>33</sub></b>	9,83	0,747	7,45	12,21	0,001
<b>b<sub>133</sub></b>	3,15	0,637	1,12	5,18	0,016

\* Calculado com a Equação (2.4).

A partir do cálculo do intervalo de confiança dos parâmetros, Equação (2.4), pode-se identificar cinco parâmetros nos quais este intervalo contém o valor zero, indicando a não significância destes parâmetros. Entre estes, estão o relativo ao efeito do tempo de permanência na temperatura de calcinação,  $b_2$ , os efeitos de interação  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  e o efeito quadrático da temperatura,  $b_{11}$ . O valor obtido para o nível- $p$  representa uma medida da probabilidade do erro que está envolvida em aceitar a relação entre o efeito da variável representada pelo parâmetro e as medias experimentais como válida (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Quanto maior o seu valor, menos se pode acreditar que a relação observada seja representativa. O parâmetro  $b_{23}$  além de incluir o zero em seu intervalo de confiança, apresentou o maior valor para o nível- $p$ , 0,874, indicando que aceitar a relação proposta por este parâmetro possui a maior probabilidade de erro. Portanto, este parâmetro foi removido da Equação (2.2), juntamente com o seu respectivo efeito. O novo procedimento de estimação dos parâmetros da Equação (2.2) resultou os valores exibidos na Tabela F.2.

**Tabela F.2** – Parâmetros da equação (2.2) para os valores de área específica.

Coeficiente	Área Específica		Intervalo de Confiança*		Nível - p
	Valores Estimados	Desvio Padrão	Limite Inferior	Limite Superior	
<b>b<sub>0</sub></b>	236,89	0,308	236,03	237,74	0,000
<b>b<sub>1</sub></b>	-33,36	0,285	-34,15	-32,57	0,000
<b>b<sub>2</sub></b>	0,464	0,392	-0,625	1,55	0,302
<b>b<sub>3</sub></b>	-2,09	0,392	-3,18	-1,00	0,006
<b>b<sub>12</sub></b>	1,08	0,392	-0,007	2,17	0,051
<b>b<sub>13</sub></b>	-0,418	0,392	-1,51	0,671	0,346
<b>b<sub>11</sub></b>	-0,133	0,253	-0,836	0,570	0,627
<b>b<sub>33</sub></b>	9,83	0,650	8,02	11,64	0,000
<b>b<sub>133</sub></b>	3,15	0,555	1,61	4,69	0,005

\*Calculado com a Equação (2.4).

Novamente, foram observados quatro parâmetros nos quais o intervalo de confiança inclui o valor nulo. Entre estes, a maior probabilidade de erro associada em aceitar como válida a relação representada pelo parâmetro foi observada para o parâmetro  $b_{11}$ , relativo ao efeito quadrático da temperatura. Portanto, este parâmetro, com menor significância estatística, foi retirado da Equação (2.2) e novo ajuste foi realizado. Este processo foi repetido até que apenas parâmetros estatisticamente significativos fossem obtidos.

## Apêndice G – Análise da qualidade dos ajustes dos modelos empíricos: Comparação entre variâncias de predição e variâncias experimentais

A avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos para as propriedades texturais, através da comparação entre as variâncias de predição e as experimentais, pelo teste F de Fisher, foi baseada na hipótese do modelo perfeito. Nesta hipótese, supõe-se que, se o modelo é capaz de descrever exatamente as relações existentes entre as variáveis do problema, então, os erros de modelagem são exclusivamente devido aos erros experimentais, e, portanto, estes erros devem ser iguais (SCHWAAB e PINTO, 2007).

O erro de modelagem foi caracterizado a partir do cálculo da variância de predição, a qual pode ser definida pela Equação (G.1), no caso da estimação de parâmetros através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados, e de modelos lineares nos parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007). Nesta equação,  $B$  representa a matriz de sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros,  $B^T$  é a sua transposta e  $V_\alpha$  é a matriz de covariância dos parâmetros.

$$\hat{\sigma}_y^2(x) = B \cdot V_\alpha \cdot B^T \quad (\text{G.1})$$

Para o modelo obtido para a área específica, por exemplo, a matriz de sensibilidades é definida conforme a matriz (G.2).

$$B(x) = \begin{bmatrix} 1 \\ x_1 \\ x_3 \\ (x_3^2 - 8/13) \\ x_1 \cdot (x_3^2 - 8/13) \end{bmatrix} \quad (\text{G.2})$$

A matriz de covariância dos parâmetros foi definida conforme a Equação (G.3), onde  $\sigma_y^2$  representa a variância experimental e,  $M^{-1}$ , a inversa de uma matriz que também depende da estrutura do modelo.

$$V_\alpha = \sigma_y^2 \cdot M^{-1} \quad (\text{G.3})$$

As funções de variâncias de predição para a área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, respectivamente, são funções das variáveis experimentais, Equações (G.4), (G.5) e (G.6).

$$\hat{\sigma}_y^2(x_1, x_3) = 0,022 + 0,019x_1 + 0,017x_1^2(x_3^2 - 8/13) + 0,036x_3^2 + 0,095(x_3^2 - 8/13)^2 + 0,073x_1^2(x_3^2 - 8/13)^2 \quad (\text{G.4})$$

$$\hat{\sigma}_y^2(x_1, x_3) = 0,915 + 1,49 \cdot x_3^2 + 0,586 \cdot (x_1^2 - 16/13)^2 \quad (\text{G.5})$$

$$\hat{\sigma}_y^2(x_1, x_3) = 0,036 + 0,029 \cdot x_1^2 + 0,058 \cdot x_3^2 \quad (\text{G.6})$$

Como as variâncias experimentais foram obtidas nas condições centrais, as variâncias de predição foram calculadas para as condições centrais. A Tabela G.1 apresenta a variância de predição dos modelos,  $\hat{\sigma}_y^2$ , obtida na condição experimental central, e a variância experimental,  $\sigma_y^2$ , para a área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.

**Tabela G.1** – Variância de predição e experimental para os dados de área específica, volume e diâmetro médio de poros.

Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume de Poros x 10 <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> /g)		Diâmetro Médio de Poros (Å)	
$\hat{\sigma}_y^2$	$\sigma_y^2$	$\hat{\sigma}_y^2$	$\sigma_y^2$	$\hat{\sigma}_y^2$	$\sigma_y^2$
0,0584	0,292	1,80	11,892	0,0359	0,467

A comparação entre as variâncias foi realizada utilizando a distribuição F de Fisher. Esta distribuição permite estabelecer comparações entre variâncias e admite que as medidas experimentais estejam distribuídas de forma normal (SCHWAAB e PINTO, 2007). Se as variâncias comparadas forem iguais, então

$$F = \frac{\sigma_y^2}{\hat{\sigma}_y^2} \quad (\text{G.7})$$

e não há motivos para descartar o modelo proposto.

Para a área específica, a aplicação do teste F de Fisher, foi realizada conforme as Equações (G.8) e (G.9), com 95% de confiança, onde os valores 8 e 2 representam, respectivamente, os graus de liberdade para a variância de predição do modelo e para a variância experimental.

$$P_{AC} \left( \frac{1}{F_1}; 8, 2 \right) = 0,975 \quad (\text{G.8})$$

$$P_{AC}(F_2; 2, 8) = 0,975 \quad (G.9)$$

Os graus de liberdade da variância de predição foram obtidos pela diferença entre o número de experimentos,  $NE$ , e o número de parâmetros do modelo,  $NP$ . Já os graus de liberdade da variância experimental foram obtidos pelo número de réplicas,  $N$ , menos uma unidade. A Equação (G.10) exibe que a razão entre a variância de predição e a variância experimental para os dados de área específica são estatisticamente equivalentes, e, por isso, são consideradas iguais.

$$\frac{1}{39,3730} = 0,025 < F = \frac{\hat{\sigma}_y^2}{\sigma_y^2} = 0,2 < 6,06 \quad (G.10)$$

Como os modelos obtidos para o volume e diâmetro de poros apresentam o mesmo número de parâmetros,  $NP = 3$ , as Equações (G.11) e (G.12) representam os limites do intervalo para o valor de  $F$  onde as variâncias são ditas equivalentes, com 95% de confiança, para estas propriedades.

$$P_{AC}\left(\frac{1}{F_1}; 2, 10\right) = 0,975 \quad (G.11)$$

$$P_{AC}(F_2; 10, 2) = 0,975 \quad (G.12)$$

As Equações (G.13) e (G.14) representam os intervalos de valores de  $F$  para o volume e diâmetro de poros, respectivamente. Nestas Equações, pode ser observado que a variância de predição dos modelos destas propriedades é equivalente, ou seja, estatisticamente igual, a variância experimental.

$$\frac{1}{39,3980} = 0,0254 < F = \frac{\hat{\sigma}_y^2}{\sigma_y^2} = 0,152 < 5,46 \quad (G.13)$$

$$\frac{1}{39,3980} = 0,0254 < F = \frac{\hat{\sigma}_y^2}{\sigma_y^2} = 0,077 < 5,46 \quad (G.14)$$

A fim de demonstrar a diminuição da correlação entre os parâmetros dos modelos empíricos com a utilização da constante  $\lambda$ , a covariância entre os parâmetros foi calculada



conforme a Equação (G.15), onde o numerador representa a covariância entre os parâmetros e o denominador, o produto entre os seus desvios padrões.

$$\rho_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^2}{\sigma_i \cdot \sigma_j} \quad (\text{G.15})$$

Esta diminuição da correlação pode ser observada pela comparação entre a matriz de correlação dos parâmetros do modelo obtido pelo ajuste da Equação (2.2) com a constante  $\lambda$  e a mesma matriz para os parâmetros do modelo obtido, porém sem esta constante. Para a área específica, por exemplo, os modelos obtidos sem e com a constante  $\lambda$  na Equação (2.2) são representados nas Equações (G.16) e (G.17), respectivamente.

$$A_S = 230,79 \pm 0,24 - (35,30 \pm 0,19) \cdot x_1 - (2,09 \pm 0,19) \cdot x_3 + (9,91 \pm 0,31) \cdot x_3^2 + (3,15 \pm 0,27) \cdot x_1 \cdot x_3^2 \quad (\text{G.16})$$

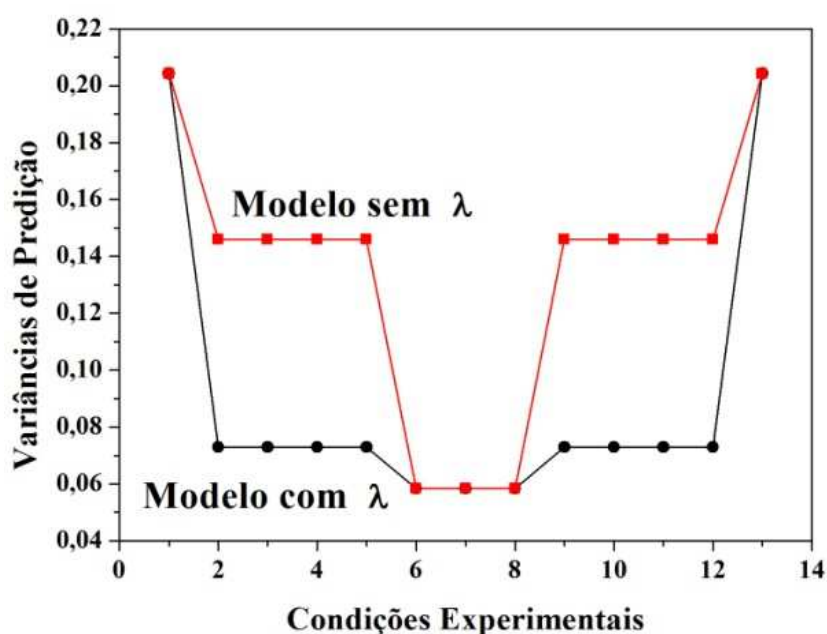
$$A_S = 236,89 \pm 0,15 - (33,72 \pm 0,14) \cdot x_1 - (2,09 \pm 0,19) \cdot x_3 + (9,91 \pm 0,31) \cdot (x_3^2 - 8/13) + (3,15 \pm 0,27) \cdot x_1 \cdot (x_3^2 - 8/13) \quad (\text{G.17})$$

Observa-se maior número de termos não nulos para a matriz de correlação dos parâmetros do modelo obtido sem a constante, Equação (G.18), do que para a mesma matriz obtida para os parâmetros do modelo com a constante, Equação (G.19).

$$\rho = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & (-0,784)_{b_{0,33}} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & (-0,707)_{b_{1,133}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ (-0,784)_{b_{33,0}} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & (-0,707)_{b_{133,1}} & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{G.18})$$

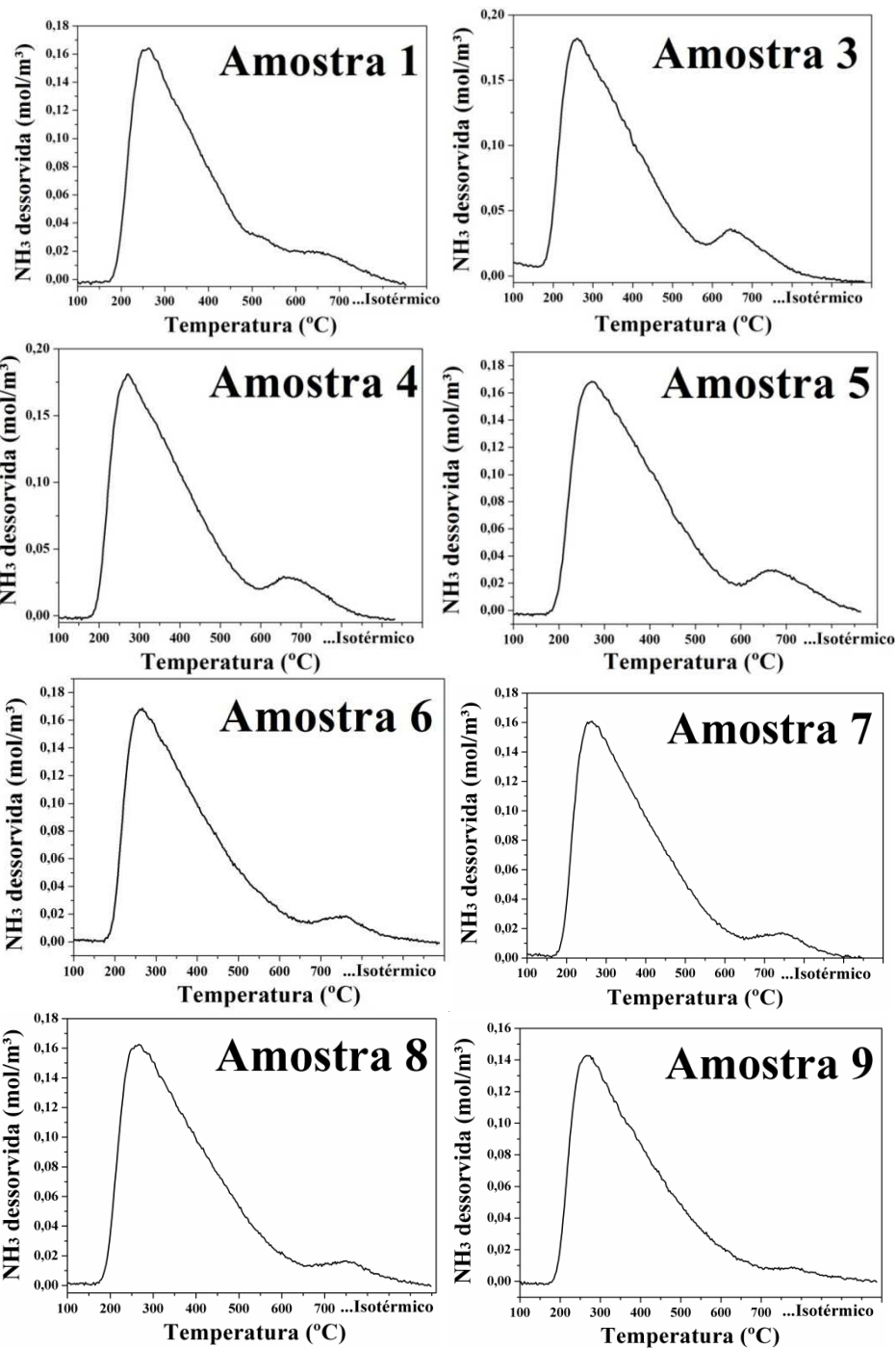
$$\rho = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & (0,197)_{b_{1,133}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & (0,197)_{b_{133,1}} & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{G.19})$$

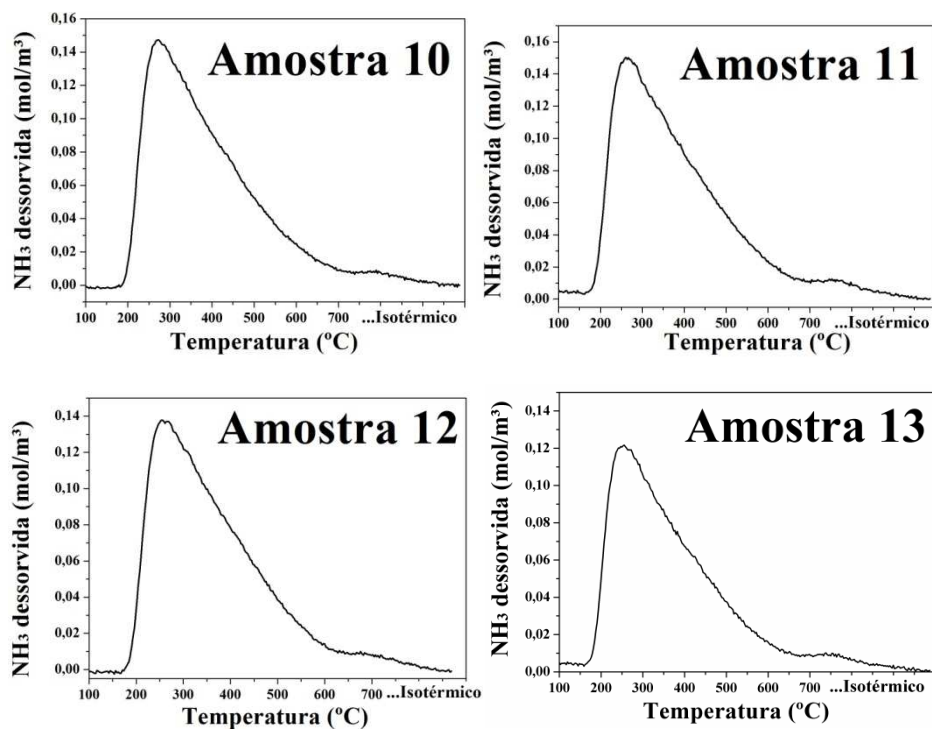
A correlação entre o parâmetro independente,  $b_0$ , e o parâmetro relativo ao efeito quadrático da temperatura,  $b_{33}$ , é completamente eliminada com a inserção da constante  $\lambda$  no modelo para a área específica. Além disso, apesar da correlação existente entre o parâmetro relativo ao efeito da temperatura,  $b_1$ , e o relativo à interação entre o efeito da temperatura e o efeito quadrático da taxa de aquecimento,  $b_{133}$ , não ser eliminada, ela é reduzida em 72% com o uso da constante. Ainda, a variância de predição do modelo com a constante  $\lambda$ , é menor do que a do modelo sem a constante na maior parte da região experimental, Figura G.1, onde as variâncias de predição destes dois modelos são comparadas em função das variáveis experimentais.



**Figura G.1** – Comparação entre as variâncias de predição dos modelos para a área específica.

## Apêndice H – Perfis de Dessorção de Amônia das aluminas calcinadas





**Figura H.1** – Perfis de dessorção da DTP- $\text{NH}_3$  das amostras de aluminas calcinadas.

**Apêndice I – Avaliação da equivalência estatística entre o ajuste do modelo CSTR considerando a readsorção no Sítio II e não a considerando**

A Tabela I.1 exibe os valores da função objetivo obtida nos ajustes do modelo CSTR aos dados experimentais de DTP-NH<sub>3</sub> para todas as amostras. Nesta tabela, são apresentados os valores da função objetivo para os ajustes com os parâmetros cinéticos de readsorção para o Sítio II,  $A_{A-SII}$  e  $B_{A-SII}$ , e os valores da função objetivo dos ajustes considerando a velocidade específica de readsorção para o Sítio II igual a zero, ou seja, sem os parâmetros  $A_{A-SII}$  e  $B_{A-SII}$ .

**Tabela I.1** – Valores da função objetivo para o ajuste do modelo CSTR aos dados da DTP-NH<sub>3</sub> das amostras de aluminas calcinadas.

Amostras	Valores da Função Objetivo	
	Com readsorção no Sítio II	Sem readsorção no Sítio II
1	0,0019082	0,00188883
2	0,0015015	0,00150144
3	0,0018218	0,00217162
4	0,0022697	0,00226974
5	0,0021071	0,00210693
6	0,0018911	0,00189105
7	0,0014431	0,00144292
8	0,0013938	0,00139381
9	0,0015755	0,00157539
10	0,0016185	0,00161739
11	0,0013482	0,00134824
12	0,0013395	0,00133928
13	0,0009634	0,00096338

A fim de verificar quantitativamente a equivalência entre a qualidade do ajuste do modelo considerando a presença de readsorção no Sítio II e não considerando, o teste F de Fisher foi utilizado para comparar a variância de predição entre estes modelos. A variância de predição, neste caso, foi definida conforme a Equação (I.1), a qual representa uma variância média de predição do modelo.

$$\hat{\sigma}_y^2 = \frac{F_{obj}}{NE - NP} \quad (I.1)$$

O uso desta equação para o cálculo da  $\hat{\sigma}_y^2$  se justifica pela dificuldade na caracterização dos erros experimentais das medidas de DTP-NH<sub>3</sub>. Neste caso, o erro

experimental não é constante para todas as medidas, como no caso das medidas para as propriedades texturais. Além disso, os pontos experimentais do perfil de dessorção não são independentes entre si. Muito provavelmente, cada ponto experimental deve influenciar o seguinte, visto a frequência de amostragem dos dados e o caráter transiente desta técnica. O número de graus de liberdade da Equação (I.1) foi calculado pela diferença entre o número de pontos do perfil de dessorção,  $NE$ , e o número de parâmetros do modelo considerado. Para a Amostra 1, por exemplo, as Equações (I.2) e (I.3) representam os limites do intervalo para o valor de  $F$  onde as variâncias são ditas equivalentes, com 95% de confiança.

$$P_{AC} \left( \frac{1}{F_1}; 258, 256 \right) = 0,975 \quad (\text{I.2})$$

$$P_{AC} (F_2; 256, 258) = 0,975 \quad (\text{I.3})$$

**Apêndice J – Áreas dos picos cromatográficos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol**

**Tabela J.1** – Amostra 1 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	7819	-	-	-	-	-	-
250	7524	-	412	-	-	3,77	-
300	5736	516	1455	-	-	26,64	26,18
350	3569	3712	2077	34	19	54,35	63,54
400	1459	10404	872	90	44	81,34	91,18
300 <sup>b</sup>	5469	661	1632	-	-	30,05	28,83

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.2** – Amostra 2 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8208,33	-	-	-	-	-	-
250	7302	32	562	-	-	11,04	5,39
300	4799	1315	1961	-	-	41,54	40,14
350	3052	6202	1620	-	-	62,82	79,29
400	1464	11362	271	64	25	82,16	96,93
300 <sup>b</sup>	4885	1083	1765	-	-	40,49	38,03

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.3** – Amostra 3 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8033	-	-	-	-	-	-
250	7408	91	829	-	-	7,78	9,89
300	4318	1706	2415	-	-	46,25	41,40
350	1992	7761	1764	43	30	75,20	80,86
400	251	14745	250	65	32	96,88	97,70
300 <sup>b</sup>	4595	1351	2283	-	-	45,26	37,18

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.4** – Amostra 4 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8143	-	-	-	-	-	-
250	7552	50	568	-	-	7,26	8,09
300	5109	1257	2162	-	-	37,26	36,77
350	2594	6334	1969	49	16	68,14	75,69
400	734	13953	431	62	36	90,99	96,35
300 <sup>b</sup>	5476	1061	1939	-	-	32,75	35,37

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.5** – Amostra 5 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8136	-	-	-	-	-	-
250	7196	-	465	-	-	11,55	-
300	4839	1217	1968	-	-	40,52	38,21
350	2609	6461	1622	41	26	67,93	79,28
400	695	13016	546	60	32	91,46	95,33
300 <sup>b</sup>	4792	1152	1957	-	-	41,10	37,05

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.6** – Amostra 6 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8225,5	-	-	-	-	-	-
250	7397	95	687	-	-	10,07	12,15
300	4567	1891	2325	-	-	44,48	44,85
350	1823	9292	1465	40	25	77,84	85,86
400	126	15525	173	59	40	98,47	98,28
300 <sup>b</sup>	4206	1687	2361	-	-	48,87	41,67

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.



**Tabela J.7** – Amostra 7 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8503,67	-	-	-	-	-	-
250	7561	63	694	-	-	11,09	8,32
300	4461	1668	2354	-	-	47,54	41,47
350	2464	7594	1551	33	21	71,02	82,55
400	369	15023	253	79	32	95,66	97,63
300 <sup>b</sup>	4959	1474	2220	-	-	41,68	39,90

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.8** – Amostra 8 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8292,33	-	-	-	-	-	-
250	7112	89	674	-	-	14,23	11,66
300	4393	1809	2226	-	-	47,02	44,83
350	1937	8069	1426	46	20	76,64	84,39
400	392	14455	225	57	33	95,27	97,87
300 <sup>b</sup>	4666	1537	2006	-	-	43,73	43,38

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.9** – Amostra 9 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8605,33	-	-	-	-	-	-
250	8128	-	549	-	-	5,55	-
300	5796	1172	1815	-	-	32,65	39,24
350	3180	6333	1604	36	21	63,05	79,22
400	892	13743	593	39	48	89,63	95,29
300 <sup>b</sup>	5930	1122	1824	-	-	31,09	38,08

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.

**Tabela J.10** – Amostra 10 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	9143,5	-	-	-	-	-	-
250	8491	-	447	-	-	7,14	-
300	5807	1195	1792	-	-	36,49	40,01
350	3343	6683	1675	50	27	63,44	79,23
400	843	14384	480	73	35	90,78	96,07
300 <sup>b</sup>	5861	1361	2016	-	-	35,90	40,30

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.**Tabela J.11** – Amostra 11 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8086,5	-	-	-	-	-	-
250	7449	-	342	-	-	6,91	-
300	5441	803	1711	-	-	32,00	31,94
350	2677	5447	1773	31	23	66,54	74,88
400	522	13117	456	62	44	93,48	95,89
300 <sup>b</sup>	4948	1085	2046	-	-	40,20	34,65

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.**Tabela J.12** – Amostra 12 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	8037,5	-	-	-	-	-	-
250	6875	22	398	-	-	14,46	5,24
300	4754	1080	1748	-	-	40,85	38,19
350	2135	6615	1427	29	22	73,44	81,74
400	400	13120	258	58	31	95,02	97,42
300 <sup>b</sup>	4254	1160	2030	-	-	47,07	36,36

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.**Tabela J.13** – Amostra 13 - Áreas obtidas para a integração dos picos, conversão de etanol e seletividade para eteno da reação de desidratação de etanol.

Temperatura (°C)	Áreas					X <sub>etanol</sub> (%)	S <sub>eteno</sub> (%)
	Etanol	Eteno	Éter	Traço 1	Traço 2		
Alimentação <sup>a</sup>	7807,67	-	-	-	-	-	-
250	7628	-	243	-	-	2,30	-
300	6172	481	1496	-	-	20,95	24,33
350	3560	4388	1788	24	18	54,40	70,57
400	1248	11949	544	62	41	84,02	94,86
300 <sup>b</sup>	5669	784	1641	-	-	27,39	32,33

<sup>a</sup>Valor médio de três análises. <sup>b</sup>Segunda medida.