

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

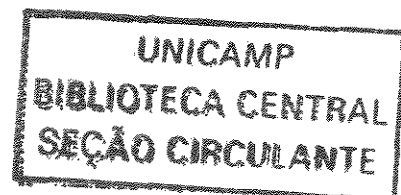
**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE
MISTURAS TERNÁRIAS DE SÓLIDOS**

Mirla de Nazaré do Nascimento Miranda

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade
de Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo
Agosto – 2002



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP MG72p
V	EX
TOMBO BC/	52067
PROC.	16-124103
C ☐	D ☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/02/03
Nº CPD	

ii

CM00179051-B

BIB ID 276360

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M671p

Miranda, Mirla de Nazaré do Nascimento

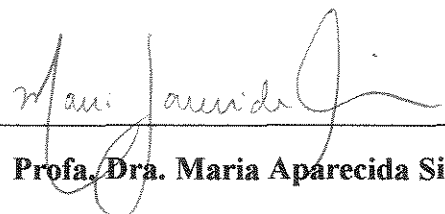
Propriedades estruturais de misturas ternárias de sólidos / Mirla de Nazaré do Nascimento Miranda. -- Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Maria Aparecida Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

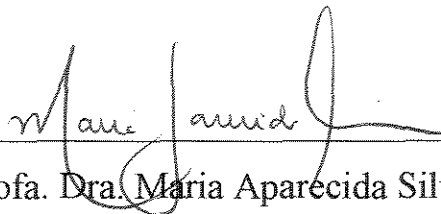
1. Permeabilidade. 2. Sólidos-Densidade. 3. Caulim. 4. Alumina. 5. Zeólitos. 6. Adsorção. I. Silva, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

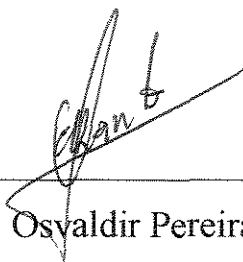
Dissertação de Mestrado defendida por MIRLA DE NAZARÉ DO NASCIMENTO MIRANDA e aprovada em 16 de Agosto de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva



Dra. Maria Inês Ré



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Dedico
este trabalho aos
meus pais, Milton e Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

À minha família pela força e incentivo durante mais uma etapa da minha vida.

À professora Maria Aparecida Silva pela orientação, incentivo e compreensão no decorrer deste trabalho.

À RODHIA pelo o apoio financeiro concedido para a elaboração deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos e companheiros de laboratório Wanda, Samira, Miriam, Marcio, Marcílio, Marcel, Marcos, Paulo, Antônio, Jean e Celso.

E a todos que, direta e indiretamente, colaboraram de forma positiva na realização deste trabalho.

RESUMO

Em processos industriais, há muitos exemplos do uso de misturas de diferentes partículas, ou seja, sólidos multicomponentes. O conhecimento das propriedades de misturas de sólidos a partir das propriedades dos materiais puros é de grande aplicação em processos que utilizam misturas de sólidos e poderá trazer muitas vantagens e melhorias esses processos. Por isso, este trabalho teve como objetivo determinar as relações existentes entre as propriedades físicas dos sólidos puros e de misturas de sólidos. Neste trabalho foi estudado o comportamento de misturas dos materiais Zeólita NaY, Alumina e Caulim. As propriedades de sólidos porosos estudadas foram: densidade real, densidade *bulk* (aparente), distribuição de tamanho de partículas e de poros, isotermas de sorção, área superficial, permeabilidade intrínseca e porosidade. Os materiais sólidos foram analisados na forma de pó, mas também foram preparadas pastilhas cilíndricas com os materiais puros para verificar a influência do modo de preparo do sólido nas propriedades físicas de densidade real e bulk. As técnicas experimentais utilizadas foram: picnometria a gás, para determinação da densidade real; as isotermas de dessorção foram obtidas utilizando-se o método estático, com uso de soluções salinas saturadas, à temperatura de 30°C; as isotermas de adsorção foram determinadas por adsorção de Nitrogênio; a área superficial foi calculada a partir da equação de BET, utilizando-se os dados das isotermas de sorção; a distribuição do tamanho de partículas foi determinada por difratometria a laser e a permeabilidade intrínseca foi calculada considerando-se poros cilíndricos e escoamento de Hagen-Poiseuille. Também foram feitos experimentos de secagem, na forma de camada delgada, à temperatura de 120°C. As equações propostas neste trabalho relacionam a propriedade física da mistura com a propriedade física dos componentes puros, ponderados por suas respectivas frações mássicas ou volumétricas. Todas as propriedades físicas tiveram boa concordância com as equações propostas, exceto a densidade bulk, que é fortemente influenciada pelo processo de preparo do sólido. Tanto as isotermas de sorção como as curvas de secagem das misturas se encontraram entre as curvas dos materiais puros verificando-se uma proporcionalidade em função da composição da mistura.

Palavras Chaves: Propriedades físicas, densidade, isoterma de sorção, distribuição de tamanho, permeabilidade, Caulim, Zeólita NaY e Alumina.

ABSTRACT

In industrial processes, there are many examples of the use of mixture of different particles, that is, multicomponent solids. The knowledge of the properties of solids mixtures from the properties of the pure materials is of wide application in such processes. Possibly bringing advantages and improvements to the industrial processes. Therefore, the objective of this work was to determine the relationships between the physical properties of the pure solids and those of the solid mixtures. In this work, the mixture behavior of Zeolite NaY, Kaolin and Alumina materials was studied. True density, bulk density, particle and pore size distributions, sorption isotherms, surface area, intrinsic permeability and porosity were the properties of solids studied. The solid materials were analyzed in the powdered form. The pure materials were also analyzed in the form of cylindrical tablets in order to check the influence of the preparation mode on the value of both the true and bulk densities. There follows the experimental techniques used. The true density was determined by Helium picnometry. The desorption isotherms were obtained using the static method, with the use of saturated salt solutions, at a temperature of 30°C. The adsorption isotherms were determined by Nitrogen adsorption. The surface area was calculated from the BET equation, using the data from the sorption isotherms. The particle size distribution was determined by laser diffractometry. The intrinsic permeability was calculated considering solids with cylindrical pores and the Hagen-Poiseuille flow. In addition, drying experiments were conducted for solids in the form of thin layers, at a temperature of 120°C. The proposed equations in this work relate the physical properties of the pure components pondered by its respective mass and volumetric fractions. All physical properties showed good agreement with the proposed equations. The exception was bulk density, which is strongly influenced by the process of the solid preparation. The sorption isotherms as well as the drying curves of the mixtures lied inside the limits of the curves for the pure materials proving to be direct functions of the mixture compositions.

Key words: physical properties, density, sorption isotherm, size distribution, permeability, Kaolin, Zeolite NaY and Alumina.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
NOMECLATURA.....	xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – Desenvolvimento da tecnologia da partícula.....	5
2.2 – Propriedades físicas de sólidos porosos.....	7
2.2.1 – Forma das partículas.....	8
2.2.2 – Distribuição de tamanho de partículas.....	8
2.2.3 – Densidade.....	10
2.2.4 – Isotermas de sorção.....	11
2.2.4.1 – Equação de Langmuir.....	13
2.2.4.2 – Equação de BET.....	15
2.2.5 – Distribuição de tamanho de poros.....	15
2.2.6 – Porosidade.....	17
2.2.7 – Tortuosidade.....	19
2.2.8 – Ângulo de contato.....	22
2.2.9 – Permeabilidade.....	23
2.3 – Materiais.....	26
2.3.1 – Caulim.....	26
2.3.2 – Zeólita.....	29
2.3.3 – Alumina.....	31
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 – Preparo das amostras.....	33
3.2 – Preparo das pastilhas.....	34
3.3 – Determinação das propriedades físicas.....	36
3.3.1 – Densidade.....	36
3.3.1.1 – Densidade real – uso do picnômetro a gás.....	36
3.3.1.2 – Densidade <i>bulk</i>	38

	x
3.3.1.3 – Densidade da partícula.....	39
3.3.2 – Porosidade.....	40
3.3.3 – Isotermas de sorção.....	40
3.3.3.1 – Adsorção de Nitrogênio.....	41
3.3.3.2 – Dessorção de água.....	44
3.3.4 – Determinação da umidade de adsorvida.....	45
3.3.5 – Área superficial.....	47
3.3.6 – Área e volume de microporos.....	48
3.3.7 – Diâmetro médio de poros.....	49
3.3.8 – Distribuição do tamanho de partículas.....	50
3.3.9 – Permeabilidade intrínseca.....	51
3.4 – Análise de imagem.....	51
3.5 – Secagem.....	52
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 – Tamanho e forma das partículas.....	53
4.2 – Densidade real.....	55
4.3 – Densidade <i>bulk</i> das amostras na forma de pó.....	61
4.4 – Densidade de pastilhas preparadas por prensagem.....	67
4.5 – Porosidade.....	69
4.6 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio.....	70
4.7 – Isoterma de dessorção de água.....	75
4.8 – Umidade adsorvida.....	77
4.9 – Área superficial.....	81
4.10 – Volume total de poro e volume de microporo.....	84
4.11 – Diâmetro médio de poros.....	88
4.12 – Permeabilidade intrínseca.....	89
4.13 – Curvas de secagem.....	91
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	93
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXO A.....	100
ANEXO B.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Maiores produtores de Alumina.....	32
Tabela 3.1 – Planejamento experimental.....	34
Tabela 3.2 – Sais utilizados na determinação das isotermas de dessorção de água.....	45
Tabela 4.1 – Distribuições de tamanho de partículas.....	54
Tabela 4.2 – Resultados experimentais de densidade real.....	56
Tabela 4.3 – Valores de densidade real experimentais e calculados pelas Equações (4.2) e(4.3).....	58
Tabela 4.4 – Análise de variância para o ajuste pela Equação (4.6).....	66
Tabela 4.5 – Análise de variância para o ajuste pela Equação (4.7).....	67
Tabela 4.6 – Comparação entre os valores de densidade real de pós e de pastilhas para os materiais puros.....	69
Tabela 4.7 – Resultados de Área superficial calculados a partir das isotermas de adsorção de Nitrogênio e de dessorção de água.....	84
Tabela 4.8 – Diâmetro médio de poros.....	88
Tabela A1 – Quantidade em massa para o preparo das amostras.....	100
Tabela A2 – Massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Caulim.....	101
Tabela A3 – Massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Zeólita NaY	102
Tabela A4 – Massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Alumina.....	103
Tabela B1 – Resultados da distribuição de tamanho de partículas de Zeólita NaY pura..	105
Tabela B2 – Resultados da distribuição de tamanho de partículas de Caulim puro.....	106
Tabela B3 – Resultados da distribuição de tamanho de partículas de Alumina pura.....	107
Tabela B4 – Valores de densidade real com e sem correção feita pela Equação (4.1).....	108
Tabela B5 – Parâmetros das Equações (4.8) e (4.9) de ajuste das isotermas de adsorção de Nitrogênio.....	109
Tabela B6 – Parâmetros da Equação (4.8, 4.9 e 4.11) de ajuste das isotermas de dessorção de água.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Classificação dos 5 tipos de isotermas de acordo com BDDT. W, peso adsorvido; P/P_0 , pressão relativa.....	12
Figura 2.2 – Equilíbrio de contato entre três fases.....	22
Figura 2.3 – Tetraedro de Sílica (SiO_4) ou Alumina (AlO_4); (B) unidade de sodalite.....	30
Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura de Zeólita X, Y e natural faujasite	30
Figura 3.1 – Molde para o preparo das pastilhas.....	35
Figura 3.2 – Esquema do picnômetro automático.....	38
Figura 3.3 – Esquema do aparato para a determinação da densidade <i>bulk</i> das amostras em pó.....	39
Figura 3.4 – Esquema do analisador Gemini III 2375.....	43
Figura 3.5 – Determinação de $X_{\text{adsorvida}}$ para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo I.....	46
Figura 3.6 – Determinação de $X_{\text{adsorvida}}$ para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo II.....	46
Figura 3.7 – Espessura estatística t versus volume de gás adsorvido.....	49
Figura 4.1 – Microfotografia dos materiais. A-Alumina, B- Zeólita NaY, C- Caulim e D-mistura dos três materiais em proporções iguais.....	54
Figura 4.2 – Densidade real experimental dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações mássicas.....	59
Figura 4.3 – Densidade real experimental e calculada dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações mássicas.....	59
Figura 4.4 – Densidade real experimental dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações volumétricas.....	60
Figura 4.5 – Densidade real experimental e calculada dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações volumétricas.....	60
Figura 4.6 – Densidade <i>bulk</i> de misturas binárias de Caulim e Zeolita NaY em pó, em função da fração mássica.....	62
Figura 4.7 – Densidade <i>bulk</i> de misturas binárias de Caulim e Zeolita NaY em pó, em função da fração volumétrica.....	62
Figura 4.8 – Densidade <i>bulk</i> de misturas binárias de Alumina e Zeolita NaY em pó, em função da fração mássica.....	64

Figura 4.9 – Densidade <i>bulk</i> de misturas binárias de Alumina e Zeólita NaY em pó, em função da fração volumétrica.....	64
Figura 4.10 – Densidade <i>bulk</i> de misturas binárias de Alumina e Caulim em pó, em função da fração mássica.....	65
Figura 4.11 – Densidade <i>bulk</i> de misturas binárias de Alumina e Caulim em pó, em função da fração volumétrica.....	65
Figura 4.12 – Resultados de densidade <i>bulk</i> experimentais e calculados pela Equação (4.6).....	66
Figura 4.13 – Resultados de densidade <i>bulk</i> experimentais e calculados pela Equação (4.7).....	67
Figura 4.14 – Efeito da pressão no preparo de pastilhas de Alumina (A), Caulim (C) e Zeólita NaY (Z).....	68
Figura 4.15 – Porosidade total das misturas binárias de Alumina, Caulim e Zeólita NaY, em função da fração mássica.....	70
Figura 4.16 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio para Zeólita NaY pura e ajustada pela Eq.(4.8).....	71
Figura 4.17 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio para Caulim puro e ajustada pela Equação (4.9).....	71
Figura 4.18 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio para Alumina pura e ajustada pela Equação (4.9).....	72
Figura 4.19 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Caulim e Zeólita NaY.....	73
Figura 4.20 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Alumina e Zeólita NaY.....	73
Figura 4.21 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Alumina e Caulim.....	74
Figura 4.22 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Zeólita NaY, Caulim e Alumina.....	74
Figura 4.23 – Isotermas de adsorção experimentais e preditas pela Equação (4.10) para todas as misturas.....	75
Figura 4.24 – Isoterma de dessorção de água para Zeólita NaY pura e ajustada pela Eq.(4.8).....	76
Figura 4.25 – Isoterma de dessorção de água para o Caulim puro e ajustada	

pela Eq.(4.9).....	77
Figura 4.26 – Isotermas de dessorção de água para a Alumina pura e ajustadas pela Equação (4.11).....	77
Figura 4.27 – Teor de umidade adsorvida da mistura Caulim e Zeólita, em função da fração mássica.....	78
Figura 4.28 – Teor de umidade adsorvida da mistura Alumina e Zeólita, em função da fração mássica.....	79
Figura 4.29 – Teor de umidade adsorvida da mistura Alumina e Caulim, em função da fração mássica.....	79
Figura 4.30 – $X_{\text{adsorvido}}$ experimental para os componentes puros, mistura binárias e ternárias.....	80
Figura 4.31 – Teor de umidade adsorvida experimental e calculada para todas as mistura em função da fração mássica.....	80
Figura 4.32 – Teor de umidade adsorvida experimental e calculada para todas as mistura em função da fração volumétrica.....	81
Figura 4.33 – Área superficial dos materiais Caulim, Zeólita NaY e Alumina e suas misturas, em m^2/g	82
Figura 4.34 – Área superficial experimental e calculada pela Equação (4.14).....	82
Figura 4.35 – Área superficial experimental e calculada pela Equação (4.15).....	83
Figura 4.36 – Volume total de poros, em cm^3/g	85
Figura 4.37 – Volume de microporos, em cm^3/g	85
Figura 4.38 – Volume total de poros experimental e calculado pela Equação (4.16).....	86
Figura 4.39 – Volume total de poros experimental e calculado pela Equação (4.17).....	86
Figura 4.40 – Volume de microporos experimental e calculado pela Equação (4.16).....	87
Figura 4.41 – Volume de microporos experimental e calculado pela Equação (4.17).....	87
Figura 4.42 – Permeabilidade intrínseca para as misturas de Caulim e Zeólita NaY em função da fração mássica.	90
Figura 4.43 – Permeabilidade intrínseca para as misturas de Alumina e Zeólita NaY em função da fração mássica.....	90
Figura 4.44 – Permeabilidade intrínseca para as misturas de Caulim e Alumina em função da fração mássica.....	91
Figura 4.45 – Curvas de secagem em camadas delgadas para as misturas de Caulim e Zeólita NaY.....	92

Figura 4.46 – Curvas de secagem em camadas delgadas para os materiais puros e as misturas ternárias.....	92
Figura A1 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio com tempo de equilíbrio variando de 5, 30, 60, 90, 120 e 150 segundos para a Zeólita NaY.....	104
Figura B1 – Distribuição de tamanho de partículas de Zeólita NaY pura.....	105
Figura B2 – Distribuição de tamanho de partículas de Caulim puro.....	106
Figura B3 – Distribuição de tamanho de partículas de Alumina pura.....	107
Figura B4 – Isotermas de adsorção de Nitrogênio.....	110
Figura B5 – Isotermas de dessorção de água a 30°C.....	115

NOMENCLATURA

A_1 = Coeficiente de condensação

AS = área superficial ($M^{-1}L^2$)

C = constante de BET (-)

d = diâmetro (L)

D = coeficiente de difusão (L^2T^{-1})

D_h = diâmetro hidráulico (L)

e = expoente de forma do poro (-)

g = aceleração da gravidade (LT^{-2})

k_0 = permeabilidade intrínseca (L^2)

k_{og} = permeabilidade do gás (L^2)

k_{ol} = permeabilidade do líquido (L^2)

k_r = permeabilidade relativa (-)

L = comprimento (L)

M = massa (M)

$\overline{M}$ = Peso molecular ($M \text{ Mol}^{-1}$)

N = número de moléculas (-)

$\overline{N}$ = número de Avogrado

n = número de partículas (-)

P = pressão ($ML^{-1}T^{-2}$)

P_c = pressão capilar ($ML^{-1}T^{-2}$)

q = fator de forma do capilar (-)

r = raio (L)

r_K = raio de Kelvin (L)

R = constante dos gases ($L^3L^{-1}T^{-2}Mol^{-1}\theta^{-1}$)

S = grau de saturação ($L^3_{\text{água}}L^{-3}_{\text{poro}}$)

T = temperatura (θ)

t = espessura estatística da camada adsorvida (L)

u = velocidade intersticial do fluido (LT^{-1})

V = volume (L^3)

$\overline{V}$ = velocidade do fluxo (LT^{-1})

$\bar{v}$ = volume molar de líquido ($L^3 Mol^{-1}$)

v = velocidade média do fluido nos capilares (LT^{-1})

ν_l = frequência vibracional do adsorbato (-)

x = tamanho de partículas (L)

X = teor de umidade ($M_{\text{água}} M_{\text{sólido seco}}^{-1}$)

W = quantidade em massa ou volume (M ou L^3)

Letras Gregas

β = fração de superfície de sólido coberta (-)

ε = porosidade (-)

ϕ = função de frequência de tamanho de partículas (-)

φ = fração volumétrica (-)

μ = viscosidade do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)

θ = ângulo de contato (graus)

ρ = densidade (ML^{-3})

σ = tensão superficial (MT^{-2})

τ = tortuosidade (-)

ω = fração mássica (-)

Subscrito e Sobrescrito

A = alumina

a = amostra

ads = adsorção

ap = aparente

b = bulk

C = Caulim

des = dessorção

eff = efetivo

g = gás

l = líquido

m = monocamada

mist = mistura

p = poro

penet = penetrômetro

pic = picnômetro

r = real

s = sólido

t = total

v = vazio

Z = Zeólita NaY

Hg = Mercúrio

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A tecnologia de partícula tem se desenvolvido lentamente por causa da falta do conhecimento científico básico e, com isto, tem-se verificado muitos problemas com experimentos nesta área. Entretanto, nesta última década, esta ciência evoluiu bastante devido às exigências industriais atuais, que visam o conhecimento das propriedades dos materiais, para se obter produtos de melhor qualidade.

Atualmente, está sendo dada muita atenção às tendências das partículas se tornarem cada vez menores. Isto se originou a partir da necessidade de utilização de partículas de grandeza micrométricas, como partículas usadas em indústrias de cerâmica, de eletrônicos, de toners, de tintas e outras. Essas tendências industriais impulsionaram o desenvolvimento da tecnologia de partículas, levando a um estado em que se pode falar corretamente de uma ciência de sólidos particulados.

Com o estudo das propriedades físicas dos sólidos visando o conhecimento estrutural dos mesmos, aumentou crescentemente a aplicação de materiais com tamanhos micrométricos e com estrutura microporosa, em vários campos industriais. Como exemplo, a aplicação de membranas microporosas e mesoporosas em processos de separação, purificação e catálise, sendo que uma das principais aplicações de membranas é a microfiltração, na qual a capacidade de separação depende de interações de equilíbrio de adsorção e de difusão da mistura, que são fatores fortemente influenciados pela estrutura interna dos materiais (Stocker, 2000; Caro, 2000).

Catálise tem aplicação em vários processos industriais. Um dos processos químicos mais importantes é o craqueamento catalítico fluido (FCC) em destilarias petroquímicas, onde são usados catalisadores de FCC, que são compostos por misturas de Zeólita Y, Alumina, Argila e Sílica. Devido à existência de uma grande variedade e utilização de catalisadores heterogêneos de diferentes composições, van der Sanden *et al.* (1998) estudaram catalisadores de FCC considerando-os como sólidos multicomponentes.

Como é grande a utilização de misturas de sólidos, em vários campos industriais, o

conhecimento das propriedades físicas de misturas de sólidos a partir das propriedades físicas dos materiais puros poderá trazer muitas vantagens e melhorias para os processos industriais.

Recentemente, iniciaram-se investigações de difusividade efetiva em sólidos multicomponentes em função da difusividade efetiva em cada componente, para mistura de diferentes tipos de argila e para a mistura utilizada como catalisador para FCC. As investigações desenvolvidas por Kroes (1999) e van der Sanden *et al.* (1998), com o intuito de determinar a difusividade efetiva em sólidos multicomponentes em função da difusividade efetiva de cada componente da mistura, não tiveram muito sucesso, já que se diferentes tipos de partículas são misturadas, é importante conhecer a contribuição de cada mecanismo de transferência de massa, de forma a identificar os efeitos devido à estrutura das partículas daqueles relacionados à composição da mistura. Ao separar esses efeitos, é possível obter o coeficiente de difusão efetivo da mistura em função de cada mecanismo de transferência de massa envolvido.

Então, Silva *et al.* (2000)^a desenvolveram um método para obter a contribuição de cada mecanismo de transferência de massa para o coeficiente de difusão efetiva de água em sólidos monocomponentes, que pode ser estendido para sólidos multicomponentes. Esta metodologia desenvolvida para obtenção do coeficiente de difusão também pode ser utilizada para outras propriedades de transporte, ou mesmo, para outras propriedades físicas. A metodologia desenvolvida necessita da determinação de algumas propriedades estruturais do sólido, que são: densidade real, densidade aparente, distribuição de tamanho de partículas, distribuição de tamanho de poros, isothermas de sorção, permeabilidade, ângulo de contato sólido-líquido, porosidade e tortuosidade. Essas propriedades influenciam a permeabilidade relativa do meio à água e, conseqüentemente, influenciam o movimento da mesma no interior do material.

Os materiais estudados neste trabalho foram Zeólita NaY, Alumina e Caulim, visando o conhecimento do comportamento da mistura desses três componentes sobre as propriedades físicas, de forma a verificar se as equações propostas por Souza (2001), que foram aplicadas com sucesso em misturas binárias, se aplicam a misturas ternárias. As equações propostas predizem as propriedades de misturas em função da fração mássica ou volumétrica dos materiais puros. Por isso, o objetivo deste trabalho foi determinar as relações existentes entre as propriedades físicas dos sólidos puros e de misturas desses

sólidos, de forma a correlacionar estas propriedades e verificar relações de dependências entre elas.

As propriedades de sólidos estudadas neste trabalho foram: densidade real, densidade *bulk*, distribuição de tamanho de poros e de partícula, área superficial, umidade de equilíbrio, permeabilidade intrínseca, volume total de poro e de microporos. Essas propriedades dos sólidos estudadas estão relacionadas ao modelo de difusividade efetiva de água, mencionado anteriormente e poderão ser aplicadas, futuramente, para testar o modelo de difusividade de água estendido a sólidos multicomponentes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão sobre o estudo de sólidos, envolvendo as propriedades físicas de sólidos e também uma breve introdução sobre os materiais utilizados neste trabalho.

2.1 – Desenvolvimento da tecnologia da partícula

A tecnologia da partícula evoluiu lentamente e, segundo Clift (1996), tem sofrido devido ao fato de não se ajustar a um campo bem definido da ciência, em saber precisamente o que esta ciência envolve e qual seu objetivo. Isto está relacionado ao termo usado “Tecnologia de Partícula”, o qual as pessoas pensam estar relacionado à física e não à engenharia química, por isso alguns autores adotam o termo “Tecnologia de Pós”.

Entretanto, nesta década, essa situação está mudando drasticamente devido às crescentes exigências industriais por caracterização dos materiais. A necessidade de materiais especiais, de novos produtos e aplicações, por exemplo, nos setores eletrônicos, biomédicos, alimentícios e outros, estão ditando novas tendências em processamento de materiais que podem ser observados nas indústrias de processamento de pós atualmente (van der Wel, 1998). Essas tendências estão fazendo com que haja um aumento nas atividades de pesquisas e aplicações nesta área. Com isso, a ciência e tecnologia da partícula têm adquirido maior reconhecimento e suas várias áreas de interesse se tornaram mais definidas.

Tecnologia de pós, ou da partícula, lida com uma variedade de partículas, de partículas grandes a submicrométricas, com misturas de sólidos e agregados. Também lida com sistemas de misturas de duas fases (sólido-líquido, sólido-gás) e de três fases (sólido-líquido-gás), e está relacionada a trabalhos nos campos de engenharia química, de mineração, de alimentos, civil, mecânica, de agricultura e ciências médicas, biológicas e

farmacêuticas.

Devido às exigências industriais em usar partículas de grandeza micrométrica, está sendo dada muita atenção às tendências das partículas se tornarem cada vez menores. Como exemplo desta tendência, as indústrias de toners e tintas estão melhorando a qualidade aplicando partículas menores e mais uniformes, misturadas com aditivos igualmente pequenos. Outro exemplo é as dimensões em circuitos elétricos que se tornam cada vez menores, necessitando então da produção de circuitos submicrométricos com materiais condutores e não condutores. Como a cerâmica é frequentemente usada como matéria prima para objetos não condutores, torna-se necessário a diminuição do tamanho das partículas de cerâmica para dimensões nanométricas. E usando partículas submicrométricas em objetos cerâmicos, o material exibe uma característica mais flexível e alta resistência (van der Wel, 1998).

São muitas as aplicações em novos materiais como, por exemplo, na engenharia civil, estão melhorando o concreto usando misturas, na engenharia de materiais a descoberta da composição dos materiais traz muitas vantagens nos processos. Cerâmicas, metais e polímeros são reforçados por misturas de várias partículas no sentido de melhorar a resistência, a característica plástica e reduzir o peso específico da estrutura. Na metalurgia, tem sido aplicada na engenharia de novos tipos de produtos metálicos, produzindo objetos metálicos a partir de pós metálicos formados por consolidação do pó sob pressão, seguido por sinterização em alta temperatura. Os produtos têm mostrado propriedades mecânicas e estruturais melhores em comparação com objetos feitos convencionalmente (van der Wel, 1998).

Um dos problemas que levou a tecnologia de partícula a evoluir lentamente é a visão sobre esta ciência. Por exemplo, em engenharia de processos, tende-se a apresentar partículas como um problema, que tem que ser removido de um fluido antes que seja processado ou emitido. Para mudar esta visão sobre tecnologia de partícula, é preciso introduzir uma nova visão sobre materiais particulados. Outra causa é a falta de conhecimento científico básico, que tem causado problemas com os experimentos nesta área.

A partir das tendências e exigências industriais, a tecnologia de pós está chegando a um ponto em que se pode falar corretamente de uma ciência de sólidos particulados.

Obviamente, como a aplicação em materiais modernos é crescente e muito ampla, há um grande desenvolvimento ligado a esta ciência da partícula, que está adquirindo confiança e se organizando, podendo contribuir, desta forma, para outras áreas que estejam ligadas a sólidos particulados.

Nas ultimas décadas, várias pesquisas sobre sólidos podem ser encontras na literatura, focalizando principalmente propriedades que caracterizam o empacotamento de partículas (Yu *et al.*, 1997 e Rassouly, 1999 e Abdullah e Geldart, 1999) e escoabilidade de pós que tem grande importância nas operações de processamento e manuseio dos mesmos (Teunou *et al.*, 1999 e Abdullah e Geldart, 1999). Para isso algumas propriedades físicas relacionadas diretamente a estas propriedades citadas acima ou que servem para entender o comportamento de sólidos vêm sendo avaliadas. Algumas expressões têm sido formuladas para predizer o comportamento da densidade de empacotamento, mas com aplicação ainda limitada, devido às interações sofridas pelas partículas.

O tamanho de partícula que é uma propriedade física que afeta significativamente a escoabilidade (Teunou *et al.*, 1999 e Abdullah e Geldart, 1999), sendo que quanto menor o tamanho de partícula mais difícil é sua escoabilidade. Isso está ligado diretamente com a coesividade dos materiais, pois à medida que se diminui o tamanho das partículas aumenta a coesividade, ocasionando a formação de agregados e aglomerados que é uma das principais dificuldades no manuseio de sólidos, afetando tanto a escoabilidade como a densidade de empacotamento.

2.2 – Propriedades físicas de sólidos porosos

São apresentadas, a seguir, algumas informações gerais sobre as propriedades físicas de sólidos que foram estudadas, as quais dão informações sobre a caracterização estrutural dos materiais sólidos. Também são descritas algumas propriedades que não foram estudadas neste trabalho, mas que são apresentadas apenas para complementar o entendimento do estudo de sólidos.

2.2.1 – Forma das partículas

As partículas podem ter formas regulares ou apresentar formas irregulares das mais diversas. Uma partícula pode ser considerada como tendo três dimensões: comprimento, largura e espessura. Quando a partícula apresenta as três dimensões iguais, ela é dita granular. Quando o comprimento é muito maior do que a espessura, a partícula é laminar e se o comprimento é muito maior do que a largura e a espessura, essa partícula tem forma de agulha ou forma fibrosa (Keey, 1992).

A forma de uma partícula pode interferir em uma análise gerando resultados incorretos, como por exemplo, na determinação de tamanho de partículas por métodos ópticos, uma partícula não esférica apresentará apenas duas dimensões que poderá não caracterizar corretamente a mesma. Uma partícula fibrosa, em uma análise de distribuição por peneiramento, pode apresentar sua maior ou menor dimensão na abertura da peneira dando uma análise imprecisa.

2.2.2 – Distribuição de tamanho de partículas

Têm-se várias técnicas de determinação da distribuição de tamanho de partícula, dentre as quais pode se citar: peneiramento, condutividade elétrica, microscopia, centrifugação, elutriação, sedimentação e espalhamento de luz.

Dos vários métodos de determinação do diâmetro médio da partícula, o peneiramento é uma das técnicas mais utilizadas, a qual determina o diâmetro das partículas de acordo com a menor dimensão, mas não dá informação sobre a forma da partícula. Já a microscopia eletrônica pode informar sobre a forma das partículas em pelo menos duas dimensões (Lowell e Shields, 1991).

A distribuição do tamanho das partículas é obtida em função da frequência de partículas de um determinado tamanho. Essa frequência é expressa em termos do tamanho das partículas, mas pode ser feito também em função da área, do volume, do peso ou do número de partículas (Keey, 1992).

O tamanho médio é dado por:

$$\bar{x} = \frac{\sum x \delta \phi}{\sum \delta \phi} \quad (2.1)$$

onde x é o tamanho das partículas e ϕ é a função de frequência que depende do tipo de distribuição feita. A distribuição de tamanhos é definida por $\phi = \sum x \delta n$, onde δn é o número de partículas dentro de uma faixa de tamanho δx . No caso de distribuição em relação à área da partícula, a função de frequência é dada por $\phi = \sum x^2 \delta n$, e o tamanho médio se transforma em:

$$\bar{x} = \frac{\sum x^3 \delta n}{\sum x^2 \delta n} \quad (2.2)$$

onde $\bar{x}$, na equação acima, é chamado de diâmetro médio de Sauter (Keey, 1992).

Embora as partículas possam assumir qualquer forma geométrica regular, a maioria delas têm forma altamente irregular, e por esta razão fica difícil definir um tamanho de partícula.

Quando a partícula é esférica, não há nenhuma dificuldade na comparação de resultados obtidos por diferentes técnicas. Por causa da sua simetria, uma esfera mostra o mesmo tamanho em todas as direções e seu tamanho é completamente definido por seu diâmetro. Por outro lado, uma partícula irregular não pode ser completamente definida em termos de uma única dimensão. Uma propriedade dependente do tamanho pode ser determinada, porém, é habitual tomar o tamanho da partícula como o diâmetro da esfera que tem a mesma propriedade que a da partícula (Keey, 1992). Então, na maioria das técnicas, a medida do tamanho da partícula é baseada no “diâmetro esférico equivalente”, que é o diâmetro de uma esfera que se comportaria da mesma maneira que a partícula, medida no mesmo instrumento (Lowell e Shields, 1991).

A esfera que é equivalente com relação a uma determinada propriedade dependente do tamanho, necessariamente não tem o mesmo diâmetro se relacionado a outra propriedade dependente do tamanho. Então, para uma partícula irregular pode ser determinados vários tamanhos que dependem dos métodos usados para sua determinação, não sendo possível comparações de tamanhos de partículas medidas por técnicas diferentes.

2.2.3 – Densidade

As densidades dos materiais sólidos são definidas segundo Keeey (1992) conforme as Equações (2.3, 2.4 e 2.5). A densidade real também é encontrada na literatura pelos termos de absoluta ou verdadeira, e a densidade aparente como densidade efetiva.

$$\text{densidade real} = \frac{\text{massa do sólido}}{\text{volume do sólido excluindo os poros}} \quad (2.3)$$

$$\text{densidade aparente} = \frac{\text{massa do sólido}}{\text{volume total } (V_{\text{sólidos}} + V_{\text{poros}})} \quad (2.4)$$

$$\text{densidade bulk} = \frac{\text{massa das partículas}}{\text{volume das partículas empacotadas livremente}} \quad (2.5)$$

Quando o sólido não é poroso, a densidade real deste sólido pode ser medida pelo deslocamento de um fluido no qual o sólido seja inerte, usando a relação massa do sólido por volume de fluido deslocado pelo mesmo. Já em sólidos porosos, onde um fluido líquido não pode penetrar completamente em todos os poros, usa-se um gás como fluido de deslocamento.

Há muitos equipamentos que determinam a densidade real de pós, usando o princípio do deslocamento de gases. O Hélio é um dos gases mais usados para determinar a densidade, por ser inerte e por ter uma molécula muito pequena o que o torna capaz de penetrar até mesmo em poros muito pequenos (Lowell e Shields, 1991).

A densidade real pode ser determinada usando o picnômetro a gás. Porém, se o material apresenta poros fechados, a análise feita no picnômetro de Hélio fornece o valor da densidade efetiva deste material. O picnômetro fornece o valor da densidade real somente se o material apresentar todos os poros acessíveis.

A densidade de um sólido poroso, que é determinada por deslocamento de um líquido, vai depender da capacidade do líquido em penetrar em poros pequenos. Quando um fluido é colocado em contato com o sólido poroso e não penetra todos os poros, a medida da densidade será menor do que a densidade real e, portanto, denominada de densidade aparente. A densidade aparente é definida como a razão da massa do sólido pelo

volume total. Sendo que o volume total compreende o volume do sólido e o volume dos poros (Lowell e Shields, 1991).

2.2.4 – Isotermas de sorção

O fenômeno de adsorção ocorre pelo contato de um gás (ou vapor) com a superfície de um sólido. O equilíbrio termodinâmico entre o gás e a superfície do material é alcançado pelo acúmulo de moléculas do gás (adsorbato) na superfície do sólido (adsorvente). Como resultado da adsorção, forma-se uma camada do adsorbato na superfície do adsorvente. O processo de adsorção continua até que a camada adsorvida fique, termodinamicamente, em equilíbrio com o gás ao redor (Dullien, 1992).

A isoterma de sorção é uma propriedade do sólido, e expressa a relação entre a quantidade de gás adsorvida/dessorvida e a pressão de vapor de equilíbrio na fase gasosa ao redor, em uma determinada temperatura. A isoterma de sorção da água também é, usualmente, representada pela atividade de água em função do teor de umidade a uma dada temperatura.

O método de adsorção gasosa pode dar informações sobre superfícies irregulares e poros internos de amostras porosas. O gráfico da quantidade de gás adsorvido/dessorvido versus a pressão, à temperatura constante, é definido como isoterma de sorção e fornece informação sobre a morfologia da superfície (Lowell e Shields, 1991).

As isotermas de sorção podem ser classificadas quanto à sua forma. Segundo Brunauer, Deming, Deming e Teller, citados por Lowell e Shields (1991), as isotermas de adsorção se ajustam dentro de cinco tipos de isotermas mostradas na Figura 2.1.

A isoterma do Tipo I é denominada de isoterma de Langmuir, caracteriza-se por se limitar a uma camada adsorvida, esta condição é encontrada na adsorção química onde apenas uma camada é ligada à superfície, depois que todos os sítios superficiais estão ocupados não é possível adsorver mais. Na adsorção física, a isoterma do Tipo I é encontrada para pós microporosos, cujo tamanho do poro excede apenas um pouco o diâmetro molecular do adsorbato. A adsorção física que produz isoterma do Tipo I indica que o sólido apresenta microporos, o qual tem a área exposta localizada quase totalmente

dentro dos microporos, e quando esses microporos estão cheios por moléculas de adsorbato resta pouca área exposta para adsorção adicional. Segundo a classificação de tamanho de poros da *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC), materiais microporosos apresentam tamanho de poros menores de 20 Å de diâmetro, materiais mesoporosos têm diâmetros de poros na faixa de 20 a 500 Å e macroporosos, maiores de que 500 Å.

A isoterma do Tipo II é característica de material não poroso ou de pós com diâmetros maiores do que microporos. O primeiro ponto inflexão da isoterma ocorre próximo ao preenchimento da primeira camada adsorvida e com aumento da pressão relativa várias camadas são formadas até a saturação, onde o número de camadas torna-se infinito.

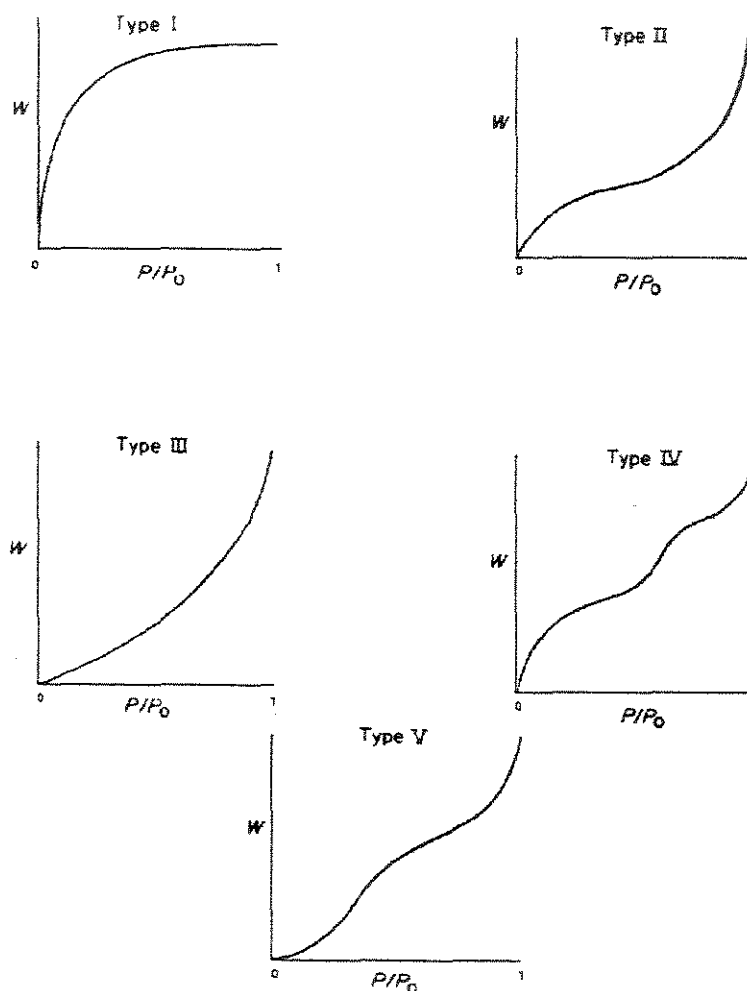


Figura 2.1 – Classificação dos 5 tipos de isotermas de acordo com BDDT. W , peso adsorvido; P/P_0 , pressão relativa (Lowell e Shields, 1991).

A isoterma do Tipo III é caracterizada principalmente pelo calor de adsorção que é menor do que o calor de liquefação do adsorbato. A adsorção da segunda e das subseqüentes camadas é facilitada pelas interações do adsorbato, que são maiores com as camadas adsorvidas de que com a superfície adsorvente.

A isoterma do Tipo IV ocorre em adsorvente poroso possuindo poros com raio na faixa de 15-1000 Å aproximadamente.

A isoterma do Tipo V ocorre para materiais com potencial de interação adsorvente-adsorbato fraco, similar a isoterma do Tipo III, mas também está associada com poros na mesma extensão da isoterma do Tipo IV.

2.2.4.1 – Equação de Langmuir

Como já foi dito anteriormente, a isoterma do tipo I é conhecida como isoterma de Langmuir. Foi interpretada por Langmuir em 1915, que usando a teoria cinética dos gases deduziu uma equação que se aplica à adsorção em uma única camada, como apresentada em Lowell e Shields (1991). A teoria assume que a superfície de um sólido, contendo um número n fixo de sítios de adsorção, pode ser ocupada somente por uma molécula por sítio.

De acordo com a teoria cinética dos gases, um número de moléculas N colidindo com cada cm^2 de superfície por segundo é dado por:

$$N = \frac{\bar{N}P}{(2\pi\bar{M}RT)^{1/2}} \quad (2.6)$$

onde, $\bar{N}$ é o número de Avogadro, P é a pressão do adsorbato, $\bar{M}$ é o peso molecular do adsorbato, R é a constante dos gases e T é temperatura.

Se β_0 é a fração de superfície desocupada, então o número de colisões com a superfície descoberta por centímetros quadrados de superfície por segundo é:

$$N' = kP\beta_0 \quad (2.7)$$

onde: $k = \bar{N}/(2\pi\bar{M}RT)^{1/2}$. O número de moléculas colidindo e aderindo a cada centímetro quadrado de superfície é

$$N_{ads} = kP\beta_0 A_1 \quad (2.8)$$

sendo que A_1 é o coeficiente de condensação e representa a probabilidade de uma molécula ser adsorvida pela colisão com a superfície.

A taxa na qual as moléculas adsorvidas deixam cada centímetro quadrado de superfície é dada por

$$N_{des} = N_m \beta_1 v_1 e^{-E/RT} \quad (2.9)$$

N_m é o número de moléculas adsorvidas em uma monocamada completa, β_1 é a fração de superfície ocupada por moléculas adsorvidas, E é a energia de adsorção e v_1 é a frequência vibracional do adsorbato normal a superfície onde adsorveu.

No equilíbrio as taxas de adsorção e de dessorção são iguais. Daí tem-se:

$$N_m \beta_1 v_1 e^{-E/RT} = kP\beta_0 A_1 \quad (2.10)$$

sendo $\beta_0 = 1 - \beta_1$, e substituindo na Equação (2.10), temos:

$$\beta_1 = \frac{kPA_1}{N_m v_1 e^{-E/RT} + kPA_1} \quad (2.11)$$

$$\text{fazendo } K = \frac{kA_1}{N_m v_1 e^{-E/RT}} \quad (2.12)$$

e substituindo a Equação (2.12) na Equação (2.11) resulta em:

$$\beta_1 = \frac{KP}{1 + KP} \quad (2.13)$$

Como β_1 é a fração da superfície cobertura, a equação (2.13) pode ser escrita como:

$$\beta_1 = \frac{W}{W_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (2.14)$$

onde W é a quantidade adsorvida e W_m é a quantidade da monocamada adsorvida. A Equação (2.14) é a equação de Langmuir para isotermas do Tipo I que rearranjando torna-se:

$$\frac{P}{W} = \frac{I}{KW_m} + \frac{P}{W_m} \quad (2.15)$$

2.2.4.2 – Equação de BET

Na realidade, não existe pressão na qual a superfície de um sólido seja coberta, exatamente, com uma camada completa de moléculas adsorvida fisicamente. Então, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação de isoterma para adsorção em multicamadas, este método é uma generalização da teoria de Langmuir de adsorção em monocamadas, e chegaram à seguinte equação:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C}{[(P_0/P) - 1]} \frac{[1 - (n+1)(P_0/P)^n + n(P_0/P)^{n+1}]}{[1 + (C-1)P_0/P - C(P_0/P)^{n+1}]} \quad (2.16)$$

Se o número de camada n é infinito a equação torna-se:

$$\frac{I}{W[(P_0/P) - 1]} = \frac{I}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.17)$$

e se $n=1$ a equação de BET se reduz a Equação (2.15) de Langmuir (Lowell e Shields, 1991).

A abrangência da teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é que possibilita uma determinação experimental para um número infinito de camadas de moléculas adsorvidas e também pode ser aplicada para adsorção em monocamada, a pesar do fato que uma camada molecular, adsorvida fisicamente, não é realmente formada.

2.2.5 – Distribuição de tamanho de poros

A distribuição do tamanho de poros pode ser determinada por intrusão de Mercúrio, que é um dos métodos mais comuns usados para caracterização de poros relativamente grandes, meso e macroporos. A porosimetria por intrusão de Mercúrio baseia-se na equação de Washburn. É um método mais rápido, dando uma distribuição de tamanho completa em alguns minutos comparada a horas gastas em outros métodos como

nos testes de sorção gasosa. Um ponto bastante importante é que esta é a única técnica que cobre uma ampla extensão de tamanho de poros, incluindo poros grandes ($> 0,5\mu\text{m}$), que são difíceis ou impossíveis de provar por outras técnicas (León y León, 1998).

O método de determinação da distribuição de poros a partir de dados de porosimetria por intrusão de Mercúrio considera o modelo de geometria de poros cilíndricos. As equações a seguir foram apresentadas por Lowell e Shields (1991).

Quando o raio de um poro cilíndrico está variando de r para $r-dr$, a variação decremental correspondente ao volume do poro é dada por:

$$dV = -2n_p \pi r L dr \quad (2.18)$$

onde n_p é o número de poros com raio r e comprimento L . Entretanto, quando os poros estão cheios, de acordo com a equação de Washburn, a variação volumétrica não diminui necessariamente com a diminuição do raio, desde que isto corresponda ao enchimento de um novo grupo de poros. Então, quando o raio do poro no qual ocorre intrusão muda de r para $r-dr$ a variação do volume é dado por:

$$dV = D_v(r) dr \quad (2.19)$$

onde $D_v(r)$ é a função de volume de distribuição de tamanho do poro, definida como o volume do poro por unidade de intervalo do raio do poro.

Diferenciando a equação de Washburn:

$$Pr = -2\sigma \cos \theta \quad (2.20)$$

e assumindo tensão superficial σ e ângulo de contato θ constantes, tem-se:

$$P dr + r dP = 0 \quad (2.21)$$

Combinando as equações (2.19) e (2.21) resulta:

$$dV = D_v(r) \frac{r}{P} dP \quad (2.22)$$

Rearranjando a equação acima tem-se:

$$D_v(r) = \frac{P}{r} \left(\frac{dV}{dP} \right) \quad (2.23)$$

A distribuição do tamanho de poros também pode ser determinada por medidas de

isotermas de dessorção, com exceção de isotermas características de poros com forma de “gargalo de garrafa”. Neste caso, a isoterma de equilíbrio é a isoterma de adsorção, porque o estado instável está associado com a condição em que uma grande porção de poros é incapaz de evaporar até que os estrangulamentos dos poros estejam livres (Lowell e Shields, 1991).

A distribuição de tamanhos de poros utilizando técnicas de sorção, normalmente utiliza a equação de Kelvin, que relaciona a pressão de vapor de equilíbrio de uma superfície curvada, tal como a de um líquido em um capilar ou poro.

A equação de Kelvin (Equação 2.24) descreve o comportamento de um líquido preso em poros pequenos. O líquido exerce uma pressão de vapor menor do que ele exerceria no estado puro, a uma determinada temperatura, os materiais em que este efeito pode ser observado exibem as chamadas propriedades higroscópicas (Strumillo e Kudra, 1986).

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma\bar{v}}{rRT} \cos \theta \quad \text{ou} \quad r = -\frac{2\sigma\bar{v} \cos \theta}{RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (2.24)$$

onde P/P_0 é a pressão relativa, θ é o ângulo de contato do líquido com as paredes do poro

e σ é a tensão superficial e $\bar{v}$ é o volume molar do líquido.

Para calcular o raio do poro a partir de isotermas de adsorção de água, Strumillo e Kudra (1986) usaram a Equação (2.24), que relaciona para um dado valor de atividade de água e teor de umidade X , um raio do poro. O volume do poro de raio r cheio com água pode ser expresso por:

$$V_p = X \frac{I}{\rho_{\text{água}}} \quad (2.25)$$

onde V_p é dado em cm^3/g ou m^3/kg .

2.2.6 – Porosidade

A porosidade é definida como a relação do volume de vazios V_v de um sólido

poroso e o volume total do sólido V_s , sendo o volume total constituído pelo volume de sólido e o volume de vazios (Lowell e Shields, 1991).

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_s + V_v} \quad (2.26)$$

A porosidade pode ser determinada pela penetração de um líquido através do material poroso. O comportamento de um líquido não molhante que penetra um material poroso foi primeiramente descrito pela equação de Washburn (Webb e Orr, 1997).

A equação de Washburn é descrita da seguinte forma:

$$d_p = \frac{-4\sigma \cos \theta}{P} \quad (2.27)$$

onde σ é a tensão superficial, θ é o ângulo de contato e P é a pressão aplicada.

O líquido usado na determinação da porosidade é o Mercúrio. Ele apresenta inúmeras vantagens, tais como: não molha a maioria das substâncias e não penetra nos poros por ação capilar. Para penetrar nos poros é necessário aplicar uma força (pressão) inversamente proporcional ao tamanho do poro. O Mercúrio possui uma alta tensão superficial e possui um alto ângulo de contato (Webb e Orr, 1997).

O método de cálculo da porosidade descrito a seguir foi apresentado por Webb e Orr (1997), no qual as densidades aparente (envelope) e a real (absoluta) podem ser derivadas a partir da análise de intrusão de Mercúrio. Os cálculos requerem o conhecimento das medidas de uma parte essencial do porosímetro, o penetrômetro. O penetrômetro é feito de vidro, composto por uma haste capilar e um bulbo onde a amostra é colocada.

A determinação da densidade aparente requer encontrar o volume total da amostra antes que o Mercúrio penetre nos seus poros. Dividindo o peso da amostra por este volume é obtida a densidade aparente. O volume da amostra é encontrado subtraindo o volume de Mercúrio que ocupa o espaço vazio (não preenchido pela amostra) do volume do penetrômetro vazio. A determinação do volume ocupado pelo Mercúrio requer medidas precisas do peso do penetrômetro vazio W_{penet} , do peso da amostra W_a e do peso total W_t do penetrômetro contendo a amostra com Mercúrio. O peso de Mercúrio W_{Hg} no penetrômetro é igual ao peso total (penetrômetro+mercúrio+amostra) menos o peso da amostra e do penetrômetro vazio. Dividindo o peso obtido pela densidade do Mercúrio ρ_{Hg} , o volume de

Mercúrio V_{Hg} é dado por:

$$V_{Hg} = \frac{W_{Hg}}{\rho_{Hg}} = \frac{W_t - W_{penet} - W_a}{\rho_{Hg}} \quad (2.28)$$

onde V_{penet} é o volume do penetrômetro vazio, o volume da amostra V_a é o volume do penetrômetro menos o volume de Mercúrio. A densidade aparente da amostra ρ_{ap} é dada por:

$$\rho_{ap} = \frac{W_a}{V_{penet} - V_{Hg}} \quad (2.29)$$

O volume real da amostra V_r pode ser determinado subtraindo o volume total V_{Hg} de Mercúrio que preenche os poros do material, obtido a partir de teste de alta pressão, do volume da amostra. Dividindo o peso da amostra por este valor, a densidade real do material ρ_r é obtida da seguinte forma:

$$\rho_r = \frac{W_a}{V_a - V_{Hg}} \quad (2.30)$$

Finalmente, a porosidade da amostra é obtida da seguinte maneira:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad (2.31)$$

O método descrito acima, para o cálculo de porosidade, apresenta restrições, pois o método de determinação por intrusão de Mercúrio não abrange microporos. Mas a Equação (2.31) é sempre válida para calcular a porosidade utilizando a densidade aparente e real obtidas por quaisquer métodos.

2.2.7 – Tortuosidade

Tortuosidade, τ , é a razão entre o comprimento efetivo dos capilares ou poros L_{eff} e o comprimento do meio poroso L . Como o comprimento L_{eff} é maior ou igual a L , a tortuosidade é maior ou igual a 1.

$$\tau = \frac{L_{eff}}{L} \quad (2.32)$$

Na literatura de engenharia química há uma certa confusão no conceito de tortuosidade e fator de tortuosidade. Epstein (1989) esclareceu esta confusão justificando que o erro vem da simplificação do modelo fundamental, o qual define a tortuosidade. O modelo considera um meio poroso como um conjunto de poros sinuosos, mas na mesma direção. Considerando a passagem de um fluxo viscoso através do meio poroso e aplicando a equação de Hagen-Poiseulle para fluxo laminar, tem-se:

$$-\Delta P = \frac{q\mu L_{eff} v}{D_h^2} \quad (2.33)$$

onde: μ é a viscosidade do fluido; v é a velocidade média do fluido nos capilares; q é o fator de forma do capilar e D_h é o diâmetro hidráulico.

A velocidade capilar v está relacionada com a velocidade axial intersticial u_i pelo tempo de residência do fluido no leito empacotado, como segue:

$$t = L_{eff}/v \quad (2.34)$$

ou

$$t = L/u_i \quad (2.35)$$

$$\text{então, } v = u_i (L_{eff}/L) \quad (2.36)$$

A velocidade axial intersticial u_i está relacionada com a velocidade superficial u :

$$u_i = u/\varepsilon \quad (2.37)$$

$$\text{e então: } v = \frac{u}{\varepsilon} \left(\frac{L_{eff}}{L} \right) \quad (2.38)$$

Substituindo o valor do diâmetro hidráulico e a Equação (2.38) na Equação (2.33), tem-se:

$$-\Delta P = \frac{9q\mu L_{eff} u}{4d^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{L_{eff}}{L} \right)^2 \quad (2.39)$$

A tortuosidade (L_{eff}/L) entra na Equação (2.39) como um termo ao quadrado, que é

a definição de fator de tortuosidade (τ^2). Uma falha na distinção da velocidade efetiva do poro, v , e da velocidade axial intersticial, u_i , levaria a um erro conceitual, onde a tortuosidade apareceria como uma potência de primeira ordem.

A tortuosidade, segundo Leon y Leon (1998), pode ser determinada a partir da interpretação de dados de porosimetria de Mercúrio. A partir da modelagem de difusão de fluidos é freqüentemente informado que a difusividade efetiva (difusividade medida em um meio poroso) é diferente da difusividade molecular, como mostrado na equação a seguir:

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon}{\tau^2} \quad (2.40)$$

onde: ε é a porosidade e τ^2 é o fator de tortuosidade.

Considerando a primeira lei de Fick para descrever a difusão de fluidos através de poros cilíndricos, Carniglia (1986), citada por Leon y Leon (1998), derivou a expressão para tortuosidade.

$$\tau = 2,23 - 1,13V_p\rho_b \quad (2.41)$$

onde: V_p é o volume específico do poro (o qual pode ser aproximado pelo volume de Mercúrio introduzido na amostra a uma máxima pressão experimental) e ρ_b é a densidade *bulk* ou densidade da partícula. Esta expressão é aplicada dentro do limite de $0,5 \leq V_p\rho_b \leq 0,95$, mas não foi informado por Leon y Leon (1998) em qual sistema de unidades a Equação (2.41) é válida.

A tortuosidade tem, usualmente, um valor adimensional de cerca de 1 a 7. Se a maioria dos poros é, exatamente, cilíndrica, a tortuosidade deve estar em torno de 2. Para valores experimentais maiores do que 2,23, Carniglia expandiu a equação para uma forma mais genérica.

$$\tau = (2,23 - 1,13V_p\rho_b) \cdot (0,92y)^{1+e} \quad (2.42)$$

$$\text{onde: } y = \frac{4}{A} \sum \frac{\Delta V_i}{d_i} \quad (2.43)$$

ΔV_i é a variação de volume do poro dentro do intervalo i ;

d_i é o diâmetro médio dentro do intervalo i ;

e é o expoente de forma do poro (=1 para cilindro) e

AS é a área superficial total.

2.2.8 – Ângulo de contato

Ângulo de contato, θ , é o ângulo formado pela tangente da fronteira gás/líquido, a partir de um ponto trifásico, e a tangente à fronteira sólido/líquido a partir do mesmo ponto, como mostrado na Figura 2.2. A Equação de Young foi a primeira equação que descreveu o comportamento para uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida, em ar, e relaciona o ângulo de contato com as tensões superficiais das três interfaces:

$$\sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (2.44)$$

onde, σ_{lg} e σ_{sg} são as tensões superficiais do sólido e do líquido, respectivamente, e σ_{sl} é a tensão superficial entre o líquido e o sólido (Dullien, 1992).

O ângulo de contato indica o grau de espalhamento do líquido sobre uma superfície sólida. Pode assumir valores entre $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. Quando um líquido se espalha espontaneamente sobre a superfície sólida, é dito molhante. Estes apresentam um ângulo de contato menor do que 90° . Líquidos não-molhantes apresentam um ângulo maior que 90° (Lowell e Shields, 1991).

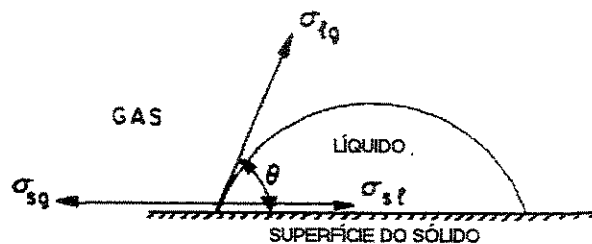


Figura 2.2 – Equilíbrio de contato entre três fases (Dullien, 1992).

Casos limites do ângulo de contato são observados para $\theta = 90^\circ$, onde requer que $\sigma_{sg} = \sigma_{sl}$ e para $\theta = 0^\circ$, que é o limite onde o líquido começa a se espalhar sobre o sólido.

Em sólidos porosos, o ângulo de contato de avanço (entrada do líquido no poro) é,

freqüentemente, maior que o ângulo de recuo (saída de líquido do poro). Segundo Adamson (1967), citado por Dullien (1992), há três possíveis razões para explicar esta diferença: contaminação ou do líquido ou da superfície sólida; rugosidade superficial e imobilidade superficial em uma escala macromolecular. Nesta última, por exemplo, em caso de um líquido e uma superfície sólida, é necessário que o filme adsorvente do vapor seja móvel. Quando o líquido contém um surfactante, baixa mobilidade, pode causar histerese.

2.2.9 – Permeabilidade

A permeabilidade é a medida da facilidade com que o fluido passa através de um material poroso. Há dois tipos de permeabilidade, a primeira é uma propriedade característica do material, dependendo somente da sua estrutura que é a permeabilidade intrínseca e a outra é a permeabilidade relativa que depende do grau de saturação de líquido nos poros.

A permeabilidade intrínseca pode ser calculada a partir da consideração de que o escoamento nos poros do sólido é do tipo Hagen-Poiseuille, ou seja, implica considerar os poros como cilíndricos e paralelos.

A permeabilidade intrínseca do meio poroso pode ser obtida a partir da equação de Darcy para uma única direção (x) para o líquido l :

$$u_{xl} = -\frac{K_{xl}}{\mu_l} \left[\frac{dP}{dx} - \rho_l g_x \right] \quad (2.45)$$

onde μ_l é a viscosidade do líquido, ρ_l é a densidade do líquido, g_x é a aceleração da gravidade e $k_{xl} = k_0 \cdot k_{rl}$.

A equação de Hagen-Poiseuille na direção x para um tubo de raio r_0 é representada por:

$$u_{xl} = \frac{r_0^2}{8\mu_l} \left(-\frac{dP}{dx} \right) \quad (2.46)$$

Considerando apenas escoamento de líquido, tem-se $k_{rl} = 1$. Desprezando-se o efeito da gravidade e comparando-se a equação de Darcy com a equação de Hagen-Poiseuille, obtém-se a permeabilidade intrínseca :

$$k_0 = \frac{r_0^2}{8} = \frac{d_p^2}{32} \quad (2.47)$$

onde k_0 é a permeabilidade intrínseca e d_p é o diâmetro médio dos poros.

A permeabilidade é uma propriedade que depende da estrutura do material e independe do fluxo através do meio, mas quando o fluido é constituído por uma fase gasosa e uma fase líquida, a permeabilidade depende do grau de saturação do meio poroso com o líquido:

$$k_{ol} = k_0 \cdot k_{rl} \quad (2.48)$$

$$k_{og} = k_0 \cdot k_{rg} \quad (2.49)$$

onde k_{rg} e k_{rl} são as permeabilidades relativas do gás e do líquido, respectivamente (Silva *et al.* 2000)(b).

Usando as condições limites nas Equações (2.48) e (2.49), pode-se calcular a permeabilidade do líquido e gás, respectivamente.

Na maioria dos meios porosos capilares, a determinação experimental da permeabilidade relativa ainda é desconhecida, mas na literatura há vários métodos para determinação de permeabilidade, entre esses há o modelo proposto por Couture *et al* (1994) que propuseram um método para determinar experimentalmente a permeabilidade relativa. A modelagem foi desenvolvida a partir de processo de secagem considerando uma placa porosa úmida, submetida a um fluxo de ar com velocidade, temperatura e umidade relativa fixas. O material é composto por uma fase sólida, uma fase líquida (água livre), uma fase gasosa (vapor de água e ar seco) e água ligada na superfície.

As velocidades da mistura gasosa $\bar{V}_g$ e do líquido $\bar{V}_l$ são representadas pela lei de Darcy para escoamento convectivo:

$$\bar{V}_l = -\frac{k_0 \cdot k_{rl}}{\mu_l} (\nabla \bar{P}_g - \nabla P_c - \rho_l g) \quad (2.50)$$

$$\bar{V}_g = -\frac{k_o \cdot k_{rg}}{\mu_g} (\nabla \bar{P}_g^g - \rho_g^g g) \quad (2.51)$$

Mas, devido à forte ligação entre o fluxo líquido e gasoso durante o processo de secagem, não é possível obter experimentalmente a permeabilidade relativa, então Couture *et al* (1994) propuseram equações para obter relações de permeabilidade relativa ligando esta a uma quantidade mensurável experimentalmente, a pressão capilar.

A permeabilidade é expressa como uma função da saturação:

$$k_{rl} = k_{rl}(S) \quad k_{rg} = k_{rg}(S) \quad (2.52)$$

As condições limites são as seguintes:

$$\lim_{s \rightarrow 1} k_{rl}(S) = 1 \quad \lim_{s \rightarrow 0} k_{rl}(S) = 0$$

$$\lim_{s \rightarrow 1} k_{rg}(S) = 0 \quad \lim_{s \rightarrow 0} k_{rg}(S) = 1$$

A velocidade do líquido tende a zero quando a saturação tende a zero.

$$\lim_{s \rightarrow 0} \bar{V}_l(S) = 0 \quad (2.53)$$

Na secagem convectiva, a velocidade do líquido varia fortemente com o gradiente de pressão capilar. A pressão capilar é uma função do grau de saturação e da temperatura. Então, Couture *et al* (1994) relacionaram a expressão para permeabilidade relativa da fase líquida e gasosa como uma função da saturação e pressão capilar.

$$k_{rl} = \frac{\min_{S(s,l)} \left| \frac{\partial P_c}{\partial S}(s) \right|}{\left| \frac{\partial P_c}{\partial S}(S) \right|} f(S) \quad 0 < f(S) < 1 \quad (2.54)$$

$$k_{rg} = \frac{\min_{S(s,l)} \left| \frac{\partial P_c}{\partial S}(s) \right|}{\left| \frac{\partial P_c}{\partial S}(S_{min} - S) \right|} f(1-S) \text{ ou } k_{rg} = \frac{\min_{S(s,l)} \left| \frac{\partial P_c}{\partial S}(s) \right|}{\left| \frac{\partial P_c}{\partial S}(S_{min}(1 - k_{rl}(S))) \right|} f(1-S) \quad (2.55)$$

Como a distribuição do teor de umidade depende da permeabilidade relativa do líquido, a função $f(S)$ é ajustada igualando as predições do modelo de secagem com medidas experimentais, desde que os perfis de teor de umidade possam ser produzidos experimentalmente com alguma confiança. As funções $f(S)$ e $f(1-S)$ foram escolhidas de acordo com as formas funcionais utilizada por Kaviany e Mittal (1987) e Perré e Degiovanni (1990), citados por Couture *et al.* (1994), as quais representaram melhor os perfis experimentais:

$$f(S) = S^\alpha \quad e \quad f(1-S) = (1-S)^\alpha \quad (2.56)$$

onde α é o parâmetro de ajuste.

2.3 – Materiais

Os catalisadores de FCC são compostos por misturas de Zeólita Y, Alumina, Argila e Sílica. Devido aos estudos iniciados por van der Sanden *et al.* (1998) que usaram catalisadores de FCC considerando-os como sólidos multicomponentes, para investigar regras de misturas e prever as isothermas de sorção e coeficiente de difusão a partir dos componentes puros, foram escolhidos, neste trabalho, como objeto de estudo os materiais Caulim, Zeólita Y e Alumina para verificar o comportamento de misturas ternárias e comprovar se as equações aplicadas a misturas binárias (Souza, 2001) podem se estendidas às misturas ternárias.

2.3.1 – Caulim

O Caulim, segundo a Comissão de Geologia da American Ceramic Society (ACS,

1939), citado por Santos (1975), é uma argila que queima na cor branca, constituída principalmente por minerais do grupo da caulinita quando beneficiada. Dois tipos de caulins podem ser reconhecidos: caulim residual e caulim sedimentar.

Argilas são materiais naturais, terrosos, de baixa granulometria, predominando partículas de diâmetro equivalente inferior a 2 μm , apresentam certa plasticidade quando umedecido, tornam-se duras e rígidas após a secagem e são constituídas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio (Santos, 1975; Huber Corporation, 1955).

As argilas resultam principalmente da decomposição de feldspato¹ e outras rochas silico-aluminosas. A formação de argilas por processo de desgaste pode ser dada por vários meios: por decomposição de minerais de silicato, tendo o produto propriedades de argilas; por solução de uma rocha de carbonato contendo impurezas argilosas insolúveis, que são deixados para trás como um resíduo insolúvel e por desintegração. As argilas encontradas na natureza podem ser compostas predominantemente por um mineral de argila, apresentando pequenas quantidades de outras espécies, ou por misturas aleatórias de vários tipos de minerais de argilas. O constituinte essencial da argila denominada Caulim é o mineral caulinita, um silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Entretanto, muitas argilas também contêm outros minerais de alumínio hidratado como quartzo, mica, feldspato e outros (Huber Corporation, 1955).

Os minerais de argilas compreendem três principais grupos, que são: o grupo do caulim, grupo do montmorilonita² e grupo do ilita³; que são distinguidos não somente pela diferença na composição química, mas particularmente pelas diferenças físicas quando influenciadas por sua estrutura cristalina (Huber Corporation, 1955).

Os Caulins são produtos resultantes do intemperismo ou da ação hidrotérmica sobre rochas feldspáticas. Caulins são usados em cerâmica branca, papel, borracha, catalisadores e outros usos. Há variações nas cores dos Caulins naturais: branca, amarela, creme e rosa (Santos, 1975).

¹ Componentes usuais de pegmatitos, granitos e outros tipos de rochas ricas em feldspatos e contendo poucos minerais ferromagnesianos

² Os argilominerais do grupo montmorilonita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central de octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas.

³ O argilomineral ilita tem uma estrutura cristalina semelhante a da montmorilonita, com a diferença de que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por potássio, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é potássio.

Caulim residual, ou primário, é um Caulim encontrado no lugar onde é formado pela ação do intemperismo sobre as rochas. É o caso da maioria das jazidas de Caulins de São Paulo, sul de Minas Gerais, Rio de Janeiro, Paraíba e Rio Grande do Norte. A formação dos Caulins geralmente ocorrem como lençóis, camadas ou veios. As rochas matrizes são rochas ígneas ácidas (SiO_2 superior a 65%) ou neutras (SiO_2 entre 52% a 65%), granulares, ricas em feldspatos e pobres em ferro, tais como sienitos, gnaisses e alguns diques pegmatíticos (Santos, 1975).

Caulim sedimentar, ou secundário, é um Caulim que foi transportado do seu lugar de origem e apresentam propriedades coloidais mais pronunciadas que os Caulins residuais, justamente por terem sofrido transporte, e apresentarem granulometria menor. É o caso do Caulim dos rios Jarí e Capim no Pará. O transporte pode ser feito por águas, geleiras ou pelo ar (Santos, 1975).

Os Caulins primários podem ser facilmente distinguidos dos Caulins secundários pelo teor de TiO_2 ; às vezes, o teor de argilomineral é de apenas 10% a 15% no Caulim primário. Se a argila for transportada por correntes fluviais e depois sedimentada, o material grosseiro da rocha matriz será eliminado e o Caulim sedimentar chega a atingir teores superiores a 90% em argilominerais. Os argilominerais presentes nos Caulins primários são caulinita e/ou haloisita, isolados ou de misturas em diversas proporções; nos Caulins secundários, o argilomineral presente é geralmente a caulinita (Santos, 1975).

Embora o Caulim seja distribuído amplamente no mundo, grandes depósitos de boa qualidade, convenientemente situados para a exploração comercial, são relativamente poucos. Os maiores produtores de Caulim do mundo são Inglaterra, Tchecoslováquia, Alemanha, China, Estados Unidos, França, Índia e Rússia. No Brasil existem depósitos de Caulim de origem pegmática ou granítica no Nordeste, Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul, todos em exploração comercial (Santos, 1975).

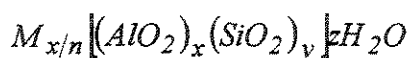
Atualmente, o Brasil possui indústrias que utilizam argilas de diversos tipos e grande número dessas argilas industriais utilizam produto que provem de jazimentos brasileiros, havendo, entretanto, importação de argilas especiais, como por exemplo, Caulins de granulometria muito fina para papel, borracha, catalisadores e outros. Mas, apesar da utilização de argilas importadas para casos especiais, a argila nacional já vem

sendo utilizada em alguns desses casos, puras ou misturadas com argilas importadas, para reduzir o custo do processo industrial (Santos, 1975).

A indústria de papel é a maior consumidora de Caulim nos países industrializados estrangeiros, seguido pela indústria de borracha e de cerâmica. No Brasil, o Caulim é principalmente usado em cerâmica (Santos, 1975).

2.3.2 – Zeólita

Zeólitas são minerais de aluminosilicato que ocorrem na natureza. São aluminosilicatos cristalinos de elementos alcalinos ou de alcalinos terrosos tais como sódio, potássio ou cálcio representado estequiometricamente pela formula:



onde x e y são números inteiros sendo que y/x é igual ou maior que 1, n é a valência do cátion M , e z é o número de moléculas de água em cada célula unitária. Os cátions são necessários para balancear a carga elétrica do átomo de alumínio que possui carga igual a -1 . As moléculas de água podem ser removidas com facilidade através de aquecimento e evacuação, resultando um esqueleto de alumino-silicato praticamente inalterado, com uma fração de vazios entre 0,2 e 0,5 (Yang, 1987).

Segundo Karger e Ruthven (1992), Zeólitas de poros intracristalinos pequenos, como Zeólita A, são restringidos por anéis de oito átomos de oxigênio compartilhados, dando um diâmetro livre de 3-5 Å, que depende da estrutura particular e do cátion presente e as Zeólitas de poros intracristalinos grandes são formados por anéis de 10 e 12 átomos. O diâmetro livre de anéis com doze átomos de oxigênio compartilhados é cerca de 7,5 Å.

Zeólitas apresentam microporos que são inerentes à estrutura cristalina, que é constituída por tetraedros de Sílica (SiO_4) e Alumina (AlO_4), dispostos em arranjos tridimensionais regulares por intermédio dos átomos de oxigênio compartilhados em seu vértice (Figura 2.3A). A estrutura forma um arranjo tetraédrico de unidade de sodalite (Figura 2.3B) interconectados através de pontes de oxigênios compartilhados (Karger e Ruthven, 1992).

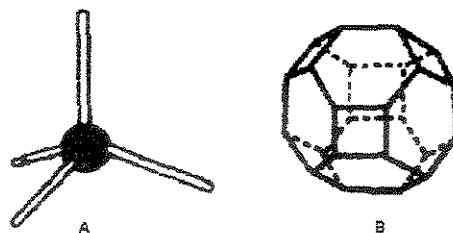


Figura 2.3 – (A) Tetraedro de Sílica (SiO_4) ou Alumina (AlO_4); (B) unidade de sodalite. (Weitkanp, 1999)

Karger e Ruthven (1992) consideram as Zeólitas sintéticas com anéis de doze átomos de oxigênio, como uma das mais importantes estruturas de Zeólitas, pois são amplamente usadas como catalisadores de FCC e como adsorventes seletivos em vários processos de separação de hidrocarbonetos.

As Zeólitas sintéticas X e Y e o mineral natural faujasite tem a mesma estrutura, sendo diferenciada pela proporção de Si/Al, que determina o número de cátions por unidade de célula, e pela natureza dos cátions. A proporção de Si/Al é de 1-1,5 para Zeólita X e de 1,5-3 para Zeólita Y (Karger e Ruthven, 1992).

A estrutura esboçada na Figura 2.4 mostra um único arranjo formado entre unidades de sodalite, onde as linhas representam o diâmetro do íon oxigênio, e em cada vértice há um átomo de alumínio ou silício. Os átomos de alumínio e silício são pequenos e, portanto, praticamente encobertos pelos grandes íons de oxigênio, assim a superfície interna parece ser formada basicamente de oxigênio e cátions. A distribuição de cátions nos sítios depende da natureza e da quantidade dos mesmos e também do histórico da amostra (Karger e Ruthven, 1992).

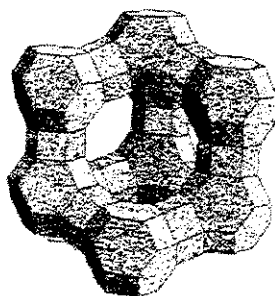


Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura de Zeólita X, Y e faujasite natural. (Karger e Ruthven, 1992).

Os microporos, formados a partir da estrutura cristalina, não apresentam distribuição de tamanho, tornando a Zeólita indicada para peneiramento molecular, tendo como base o tamanho da molécula a ser separada (Karger e Ruthven, 1992).

A difusão em estruturas de Zeólitas com anéis de doze átomos de oxigênio é mais rápida do que em Zeólita A de poros menores. As Zeólitas de poros pequenos como cancrinite e sodalite tem os canais restringidos por anéis de seis átomos de oxigênio compartilhados, e só podem ser penetrados por moléculas muito pequenas, tais como, água e amônia (Karger e Ruthven, 1992).

2.3.3 – Alumina

A Alumina é um material natural, que é comumente usado como suporte em catalisadores heterogêneos, assumindo na maioria das vezes, uma função puramente física. Entretanto, a superfície da Alumina é quimicamente reativa e serve como catalisador para muitas reações de ácidos e bases, não podendo ser sempre assumida como um suporte inerte (Walker *et al.*, 1999).

Conforme ALUMINA REFINERIES AND PRODUCERS OF THE WORLD (1992), a Alumina era produzida em 29 países por 62 produtores em 74 refinarias, sendo os maiores produtores de Alumina: Austrália, Estados Unidos, China, Rússia, Jamaica, Venezuela, Brasil, Índia e Suriname, como apresentado na Tabela 2.1. A capacidade total das refinarias de Alumina em operação é 48,2 milhões de toneladas por ano. Esses dados estão sujeitos a contínuas mudanças devido à implantação e fechamento de refinarias.

No Brasil existem quatro refinarias de Alumina em operação, com capacidade total de 1.780.000 toneladas por ano, duas sob consideração de expansão, com capacidade de 1.200.000 toneladas por ano e uma refinaria em construção com capacidade de 1.200.000 toneladas por ano (ALUMINA REFINERIES AND PRODUCERS OF THE WORLD, 1992).

A Alumina é extraída a partir do minério bauxita. A bauxita brasileira apresenta cerca de 50% de Alumina (Al_2O_3) e 5% de Sílica (SiO_2). A Alumina refinada no Brasil tem característica arenosa e sua composição química é cerca de: Na_2O 0,4%, SiO_2 0,01% e

Fe₂O₃ 0,01% (ALUMINA REFINERIES AND PRODUCERS OF THE WORLD, 1992).

Tabela 2.1 – Maiores produtores de Alumina.

Países	Refinarias	Capacidade (t/ano)
Australia	6	12.100.000
USA	6	5.900.000
China	10	4.140.000
Rússia	6	3.040.000
Jamaica	4	2.950.000
Venezuela	1	2.000.000
Brasil	4	1.780.000
Índia	6	1.735.000
Suriname	1	1.650.000
Canadá	1	1.331.400
Ucrânia	2	1.300.000
Alemanha	3	1.170.000
Espanha	1	1.100.000
Itália	1	1.090.000

Fonte: ALUMINA REFINERIES AND PRODUCERS OF THE WORLD (1992).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram conduzidos com os materiais Caulim, Zeólita NaY e Alumina e suas misturas tanto para determinação das propriedades físicas dos materiais sólidos porosos, como em experimentos de secagem.

As amostras foram analisadas na forma de pó e na forma de pastilha. As amostras na forma de pó foram utilizadas nos ensaios experimentais para determinação das seguintes propriedades físicas: densidade real, densidade da partícula, densidade *bulk*, porosidade, distribuição de tamanho de poros e de partícula, área superficial e umidade de equilíbrio. As amostras na forma de pastilhas, por sua vez, foram utilizadas em ensaios de densidade real e *bulk*.

3.1 – Preparo das amostras

Os materiais utilizados no trabalho foram Alumina da marca Vetec[®], lote 200086, Caulim e Zeólita NaY da marca Aldrich[®], dos lotes 13322PU e 20903E, respectivamente.

Inicialmente foi feita uma amostragem que consistiu em dividir os materiais em oito partes homogeneamente iguais. A amostragem foi realizada no aparelho Rotary Sample Divider Laborette 27 da marca FRITSCH[®], número de série 24.003/1345 localizado no Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos – LaProM, do DTF/FEQ/UNICAMP.

Todos os procedimentos experimentais foram conduzidos com as amostras preparadas nas proporções indicadas na Tabela 3.1. Os materiais Caulim, Zeólita NaY e Alumina foram secos a 110°C por 24 horas. Foram pesados nas proporções citadas na Tabela 3.1, misturados e então, analisados na forma de pó. As misturas foram passadas em uma peneira de abertura de 710µm e devidamente homogeneizadas. O objetivo de passar os materiais por uma peneira foi para desfazer os aglomerados formados durante a

amostragem e com isso, obter uma mistura mais homogênea possível. Depois de preparadas, as misturas foram armazenadas em recipientes de vidro adequadamente fechados. Na Tabela A1 (Anexo A) estão as quantidades em massa pesadas para o preparo de cada amostra.

Tabela 3.1. Planejamento experimental.

Amostra	Materiais (fração mássica seca)		
	Caulim	Zeólita NaY	Alumina
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,2	0	0,8
5	0,4	0	0,6
6	0,6	0	0,4
7	0,8	0	0,2
8	0	0,2	0,8
9	0	0,4	0,6
10	0	0,6	0,4
11	0	0,8	0,2
12	0,8	0,2	0
13	0,6	0,4	0
14	0,4	0,6	0
15	0,2	0,8	0
16	0,4	0,2	0,4
17	0,4	0,4	0,2
18	0,2	0,4	0,4
19	0,33	0,33	0,33

3.2 – Preparo das pastilhas

As pastilhas foram preparadas usando-se um molde de aço inox representado

esquemáticamente na Figura 3.1. O molde era submetido à pressão em uma prensa hidráulica de marca EVA®, tipo 40, número 3574, com capacidade máxima de pressão de 40 toneladas, a qual está localizada na oficina mecânica central do Instituto de Física da UNICAMP.

Os ensaios experimentais foram realizados pesando uma certa quantidade de material, colocando-o no molde e levando-o à prensa. Era aplicado pressão até que a amostra chegasse nas dimensões limitadas pelo molde, 15mm de diâmetro e 5 mm de espessura. A quantidade de material foi aumentada gradativamente. As amostras foram feitas em quadruplicata. Depois de preparadas, as pastilhas foram armazenadas em frasco contendo sílica na proporção sílica/amostra de 5:1 em peso. A densidade *bulk* da pastilha foi calculada dividindo-se massa da pastilha pelo seu volume.

As pastilhas foram preparadas somente com os materiais puros. Os testes experimentais mantinham o volume da amostra constante. Neste caso obteve-se pastilhas que exigiam diferentes cargas de pressão para o preparo. Concluiu-se que não era possível preparar todas as misturas na mesma pressão, inviabilizando o estudo de misturas na forma de pastilhas, pois com todos os parâmetros variando ficaria difícil verificar qual ou quais parâmetros estariam influenciando a resposta. No Anexo A estão as Tabelas A2, A3 e A4 que apresentam as massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Caulim, Zeólita NaY e Alumina, respectivamente.

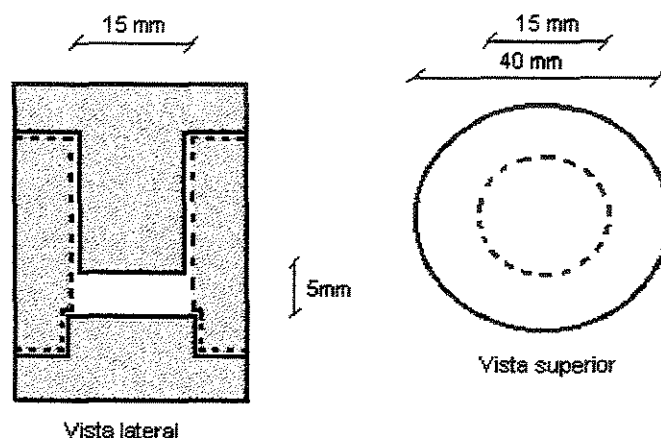


Figura 3.1- Molde para o preparo das pastilhas.

3.3 – Determinação das propriedades físicas

As propriedades físicas foram determinadas de acordo com as técnicas experimentais apresentadas a seguir. Também é apresentada uma descrição do funcionamento dos equipamentos utilizados para obtenção dos dados experimentais.

3.3.1 – Densidade

Neste trabalho foram determinadas experimentalmente a densidade real, a densidade bulk e a densidade da partícula, nas quais foram utilizados materiais na forma de pó. Também foram feitos ensaios experimentais de densidade real e densidade bulk para os materiais puros na forma de pastilhas e de densidade *bulk* para os materiais na forma um sólido obtido por sedimentação.

3.3.1.1 – Densidade real – uso do picnômetro a gás

A densidade real foi determinada utilizando o método de deslocamento de gás. O aparelho utilizado na determinação foi o Accupyc 1330 fabricado pela MICROMERITICS®. O desenho esquemático do picnômetro a gás pode ser visualizado na Figura 3.2. Este aparelho determina a densidade medindo a variação da pressão do gás Hélio em um volume calibrado. O Accupyc 1330 mede o volume de objetos sólidos de forma irregular ou regular, em pedaços ou na forma de pós.

A primeira etapa na análise no picnômetro a gás é o preparo da amostra que consiste na remoção de gases e vapores atmosféricos. As amostras foram previamente secas a 110°C por 24h. O objetivo da secagem foi de garantir a retirada máxima de umidade contida na amostra, pois a presença de umidade afeta os resultados. Esta etapa de preparo é também acompanhada no aparelho pela realização de várias purgas estabelecidas pelo operador.

Uma sequência no procedimento das purgas segue primeiro com as válvulas 2 e 3 fechadas, a válvula 1 é aberta e a câmara de amostra é preenchido com gás Hélio a uma

pressão absoluta de cerca de 2 atm. Em seguida a válvula 1 é fechada e as válvulas 2 e 3 são abertas permitindo a liberação do gás. Este procedimento pode ser realizado quantas vezes for determinado pelo operador, para que os gases indesejados sejam removidos (Webb e Orr, 1997).

Todas as 19 amostras foram feitas em duplicatas. Cada ensaio foi programado para realizar 20 purgas e 10 medições do volume da amostra. Com isso, tem-se o total de 20 medições de densidade real da amostra, sendo que a densidade real final é dada pela média das 20 medidas.

Os parâmetros experimentais usados neste trabalho foram retirados da dissertação de Mestrado de Souza (2001). Souza (2001) realizou testes preliminares para a Zeólita NaY, variando os parâmetros até a obtenção de um menor volume da matriz sólida possível, garantindo com isso a máxima penetração do gás Hélio nos microporos do material para obter os parâmetros ideais para as análises. Os parâmetros encontrados foram pressão exercida na câmara de amostra de 19,85 psi e taxa de equilíbrio de 0,001 psi/min.

A sequência para uma medida de volume da amostra no aparelho é feita inicialmente com todas as válvulas fechadas e o sistema à pressão atmosférica. A válvula 1 é aberta e a câmara de amostra é preenchida com Hélio, então a pressão na câmara é elevada até um determinado valor. A válvula 1 é fechada e a pressão sobre a amostra é precisamente medida. Em seguida, a válvula 2 é aberta permitindo a expansão do gás dentro da câmara de expansão, a pressão é novamente medida depois da expansão. A válvula 3 se abre liberando o gás para a atmosfera. Esta sequência de operação é repetida varias vezes conforme estabelecido pelo operador e o peso da amostra é dividido pelo volume da amostra resultando na densidade real do material (Webb e Orr, 1997).

Para a realização de uma análise os volumes das duas câmaras do picnômetro devem ser conhecidos, e para isso é necessário calibrar o aparelho. A primeira etapa da calibração consiste em medir o volume da câmara de amostra V_c vazia e depois da mesma câmara contendo uma esfera de volume conhecido.

O detalhamento do funcionamento do picnômetro a gás pode ser obtido em Webb e Orr (1997) e em Lowell e Shields (1991).

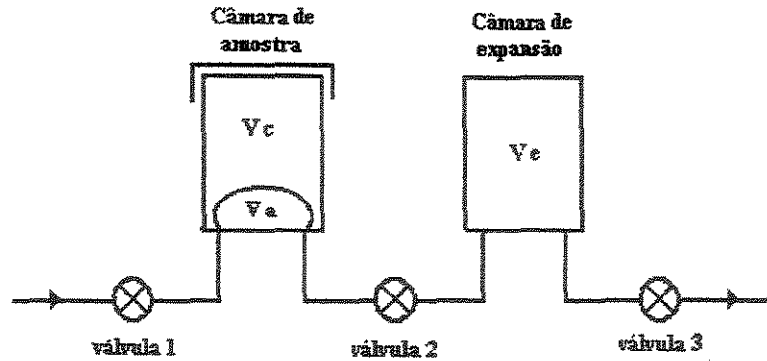


Figura 3.2 - Esquema do picnômetro automático (Webb e Orr, 1997).

3.3.1.2 – Densidade *bulk*

Para todas as misturas e sólidos puros foram determinadas as densidades *bulk* das amostras em pó por queda livre.

A densidade *bulk* das amostras em pó foi obtida utilizando-se um recipiente de volume conhecido. A determinação experimental consistiu em passar o pó através de um funil, coletá-lo num recipiente de volume conhecido e medir a massa de material coletado.

Para estas análises as amostras foram mantidas previamente em estufa a 110°C durante 24 horas. As amostras foram feitas em duplicatas e para cada uma foram feitas cinco repetições. A densidade *bulk* foi determinada pela média das 10 medidas.

O aparato utilizado está esquematizado na Figura 3.1. O recipiente cilíndrico, de 49,71cm³ (3,492 cm de diâmetro e 5,190 cm de altura), foi construído em aço inox na oficina mecânica central do Instituto de Física da UNICAMP, especialmente para este fim. A altura de queda do material é de 11 cm a partir do final do funil até a base do recipiente de coleta e a abertura do funil é de 1,5 cm de diâmetro. O excesso de pó coletado foi eliminado usando-se uma régua, sem interferir no empacotamento formado aleatoriamente.

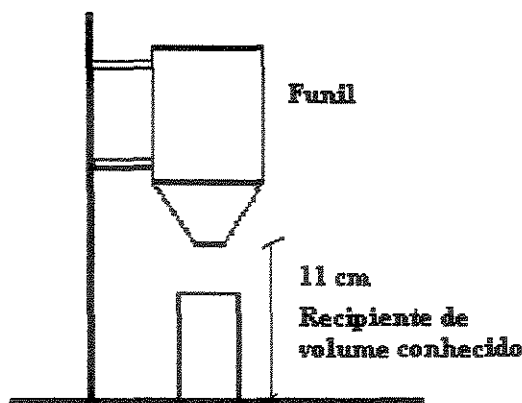


Figura 3.3- Esquema do aparato para a determinação da densidade *bulk* das amostras em pó.

3.3.1.3 – Densidade da partícula

O método utilizado para a determinação da densidade da partícula foi o método do picnômetro de líquido, descrito por Mohsenin (1970). No qual o volume das partículas é medido a partir do deslocamento do volume de líquido quando a este é adicionado às partículas.

Foram feitos testes experimentais com os líquidos água, hexano, ciclohexano, tolueno e etanol, para escolha do líquido a ser utilizado nas análises. O líquido escolhido para as análises foi o etanol por ter densidade menor e, assim, evitar que as partículas menos densas de Zeólita NaY flutuassem e, ao mesmo tempo, não provocar alteração nas amostras. A gravidade específica do etanol foi calculada em relação à água, na temperatura de 25°C. O procedimento experimental consistiu em pesar as seguintes massas:

M_{pic} = picnômetro vazio

$M_{água}$ = picnômetro cheio com água destilada

M_t = picnômetro cheio com etanol

M_a = amostra

M_{at} = picnômetro com a amostra e etanol.

A gravidade específica do etanol foi calculada pela Equação (3.1). Depois de calculada a gravidade específica do líquido é determinada a densidade específica do líquido, a qual é utilizada no cálculo de densidade das partículas pela Equação (3.3).

$$\text{gravidade específica do líquido} = \frac{M_l - M_{pic}}{M_{água} - M_{pic}} \quad (3.1)$$

$$\rho_l = \text{gravidade específica do líquido} \times \rho_{água}(25^\circ\text{C}) \quad (3.2)$$

$$\rho_{particula} = \frac{\rho_l \times \text{massa da amostra}}{\text{massa de líquido deslocado pelo pó}} \quad (3.3)$$

$$\rho_{particula} = \frac{\rho_l \times M_a}{[M_a - (M_{al} - M_l)]} \quad (3.4)$$

3.3.2 – Porosidade

A porosidade das amostras foi calculada pela Equação (3.5) utilizando-se os valores de densidade real e *bulk*. Foi calculada tanto a porosidade da partícula, usando-se a densidade da partícula como também foi calculada a porosidade total, usando-se dados de densidade *bulk*.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \right) \quad (3.5)$$

3.3.3 – Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram determinadas por dois métodos: a isoterma de adsorção de Nitrogênio, utilizando o aparelho Gemini III 2375 da MICROMERITICS® e a isoterma de dessorção de água, pelo método estático usando soluções salinas. Em ambos os métodos, as amostras foram analisadas na formas de pó, sendo que para a isoterma de adsorção de Nitrogênio foi utilizada amostra seca e para a dessorção de água a amostra foi previamente saturada com água.

3.3.3.1 – Adsorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção de Nitrogênio foi determinada, experimentalmente, utilizando o analisador de área superficial Gemini III 2375 da MICROMERITICS®. Este aparelho determina a área superficial usando os métodos de único ponto e multiponto de BET, o método de Langmuir, determina também área e volume de microporos pelo método-t; volume total de poros e distribuição de tamanho de poro pelo método de BJH.

As amostras a serem analisadas devem estar completamente livres de contaminantes adsorvidos na superfície e nos poros e, para isso, foram mantidas em estufa a 110°C por 24h e em forma a vácuo, o qual vem acoplado ao aparelho, por 30 min a 105°C.

Como mostrado no desenho esquemático, o analisador Gemini III 2375, Figura 3.4, apresenta duplo sistema: um sistema de análise da amostra e um sistema de balanço. Ambos sistemas são, simultaneamente, sujeitos às mesmas condições de análises. A única diferença é que um sistema contém a amostra e o outro, permanece vazio.

A técnica experimental do Gemini III 2375 consiste em medir, ao mesmo tempo, o gás de análise dentro do tubo de amostra e do tubo de balanço. Os dois tubos são mantidos em um único banho de nitrogênio para garantir as mesmas condições isotérmicas. O gás de análise é liberado para os tubos através de mecanismos de válvulas. O gás que entra no sistema é admitido em dois reservatórios: no reservatório da amostra e no de balanço. A partir daí, o gás segue para os tubos de amostra e de balanço. O fluxo de gás no sistema é controlado por três transdutores e uma série de válvulas.

Uma sequência de análise consiste primeiro na evacuação da tubulação, abrindo as válvulas 1, 4 e 5. Depois, os tubos são igualmente evacuados. As válvulas 6 e 7 são ativadas para moderar a liberação de pressão dos tubos de amostra e de balanço. Essas válvulas servem para prevenir um fluxo de gás muito rápido, o que poderia sugar a amostra para dentro da tubulação. Depois da pressão nos tubos ter sido suficientemente reduzida, as válvulas 8 e 9 são abertas para completar a evacuação.

Na próxima etapa, a válvula do gás de análise (válvula 2) é aberta juntamente com as válvulas 4 e 5, e os reservatórios da amostra e de balanço são carregados com Nitrogênio. Em seguida as válvulas 2, 4 e 5 são fechadas. O transdutor de pressão, localizado entre os dois reservatórios, detecta a mesma pressão em ambos os lados. O

recipiente com banho de nitrogênio líquido é levantado até o nível dos tubos e começa, então, a fase de adsorção física.

A taxa do gás de análise, dentro do tubo de balanço, é controlada por outra válvula conectada a um transdutor diferencial de pressão que mede a instabilidade entre o tubo de amostra e o de balanço. Essa instabilidade de pressão é causada pela adsorção de gás na amostra. Quando a amostra adsorve o gás, a pressão no tubo de amostra cai, então a válvula 7 é aberta para manter a pressão de equilíbrio entre os tubos injetando mais gás dentro do tubo de amostra. A pressão é mantida constante, variando a taxa de entrada do gás de análise e comparando, exatamente, a taxa na qual a amostra pode adsorver o gás. Ou seja, o sinal de diferencial de pressão é convertido eletronicamente em quantidade de gás adsorvido.

O analisador Gemini III 2375 requer somente nitrogênio puro como gás de análise, mas pode utilizar o gás Hélio para medir o espaço livre que serve para determinar uma leve diferença de volume entre os tubos de balanço e de amostra.

Testes preliminares foram feitos para a Zeólita NaY a fim de obter condições ideais para analisar todas as amostras. Conforme Webb e Orr (1997), materiais sólidos que têm grande área superficial, como as zeólitas, requerem um grande volume de gás por unidade de massa do material. Os autores sugerem uma pequena quantidade de amostra, cerca de 1 mg para dar uma boa análise. O uso de uma quantidade maior de amostra aumentaria muito o tempo de análise.

É necessário determinar as condições experimentais ideais para o material a ser analisado. Webb e Orr (1997) sugerem que uma boa estimativa para materiais mesoporosos é começar utilizando um tempo de equilíbrio de cerca de 100 segundos, o que dá um intervalo de equilíbrio de 10 segundos, baseados no método de detecção de equilíbrio da MICROMERITICS®. Para materiais microporosos, uma boa estimativa é valores acima de 500 segundos, o que equivale a intervalos de equilíbrio de 50 segundos.

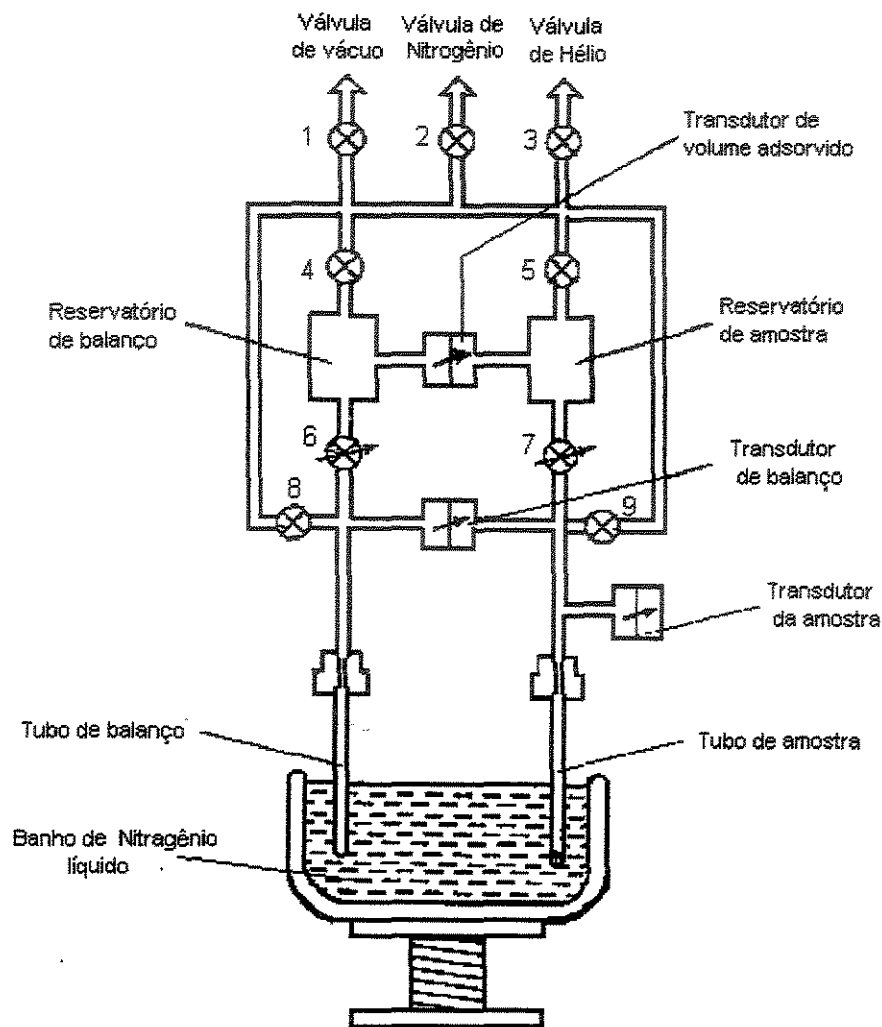


Figura 3.4- Esquema do analisador Gemini III 2375.

Testes experimentais, para a Zeólita NaY, foram feitos aumentando o tempo de equilíbrio de: 30, 60, 90, 120 e 150 segundos. Conforme os dados obtidos (Figura A1, no Anexo A), a melhor condição de análise foi obtida com o tempo de equilíbrio de 120 segundos, o qual foi usado para as amostras contendo Zeólita NaY. Os testes conduzidos, com os materiais Caulim e Alumina em um tempo de equilíbrio de 120 segundos, levaram a um tempo de análise muito grande, o que inviabilizou a análise. Então, foram feitos testes para estes materiais com tempo de equilíbrio até 30 segundos e foi observado que este tempo de equilíbrio é suficiente para verificar que não há mais variação na área superficial.

Todas as misturas binárias de Alumina e Caulim foram analisadas com tempo de equilíbrio de 30 segundos.

33.3.2 – Dessorção de água

As isothermas de dessorção de água foram obtidas pelo método estático. As amostras para a dessorção foram preparadas pesando cerca de 1,5 gramas cada uma. Foi adicionado água em excesso até formar uma pasta, a qual foi colocada em placas de 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. As placas foram colocadas sobre um suporte dentro dos frascos contendo as soluções salinas saturadas. Foram utilizados 11 sais, os quais estão apresentados na Tabela 3.2. Os dados de umidade relativa a 30°C foram obtidos a partir Greenspan (1977). As soluções salinas saturadas mantêm a umidade relativa dentro dos frascos constante.

Depois de colocar as placas com amostras dentro dos frascos contendo as soluções salinas, os frascos foram mantidos em estufa a 30°C, foi esperado atingir o equilíbrio por cerca de 30 dias, e então foram feitas várias pesagens até observar o peso das amostras constante. O teor de umidade das amostras foi determinado via secagem a 160° C durante 24 horas, conforme van der Sanden (1998).

A partir dos dados das isothermas de dessorção de água, foram obtidas informações sobre a área superficial e a distribuição de tamanho de poros.

Tabela 3.2- Sais utilizados na determinação das isotermas de dessorção de água.

Sais	Atividade de água a 30°C (Umidade relativa)	Solubilidade (g de sal/100g de água)
LiBr	0,0616	183
KOH	0,0738	126
LiCl	0,1128	86,2
C ₂ H ₃ OOK	0,2161	283
MgCl ₂	0,3244	55,8
K ₂ CO ₃	0,4317	114
NaBr	0,5603	98,4
KI	0,6789	153
NaCl	0,7509	36,1
KBr	0,8027	70,7
KCl	0,8362	37,2

3.3.4 – Determinação da umidade adsorvida

A umidade adsorvida dos materiais foi obtida a partir das isotermas de dessorção de água. Segundo Silva *et al.* (2000) a umidade adsorvida ($X_{\text{adsorvida}}$) pode ser facilmente determinada a partir do gráfico de a_w (atividade de água) versus X (umidade), onde a umidade adsorvida é determinada pela interseção de duas linhas retas no ponto onde a isoterma muda sua inclinação, como mostrado nas figuras a seguir. Para materiais que apresentam isoterma do Tipo I, como a Zeólita NaY, o valor da umidade adsorvida é representado pela primeira inflexão da isoterma, como indicado na Figura 3.5, o qual indica a formação da monocamada adsorvida e para isotermas de BET (Tipo II), a umidade adsorvida é representada pela segunda inflexão da isoterma (Figura 3.6) que indica a formação das multicamadas de água adsorvida.

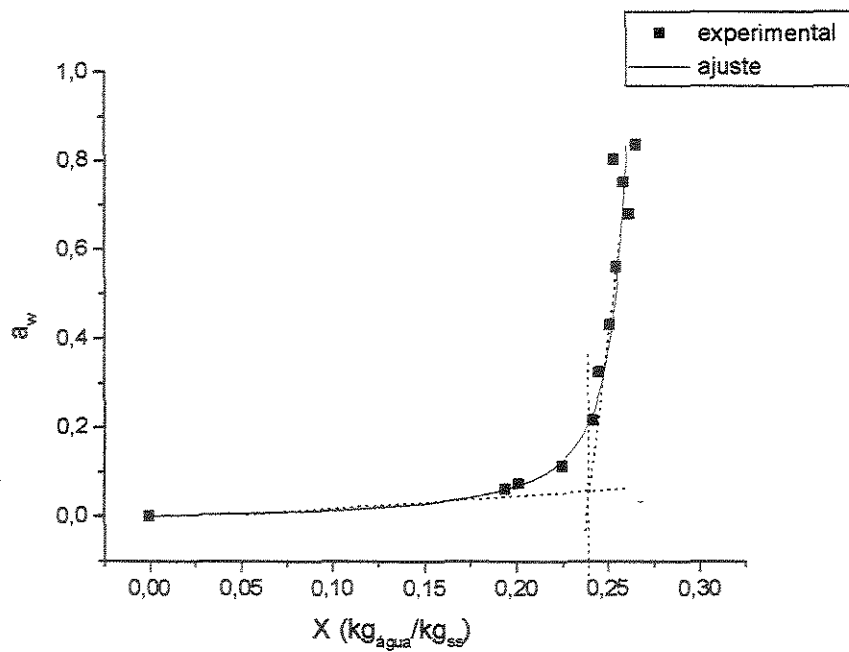


Figura 3.5 - Determinação de $X_{\text{adsorvida}}$ para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo I.

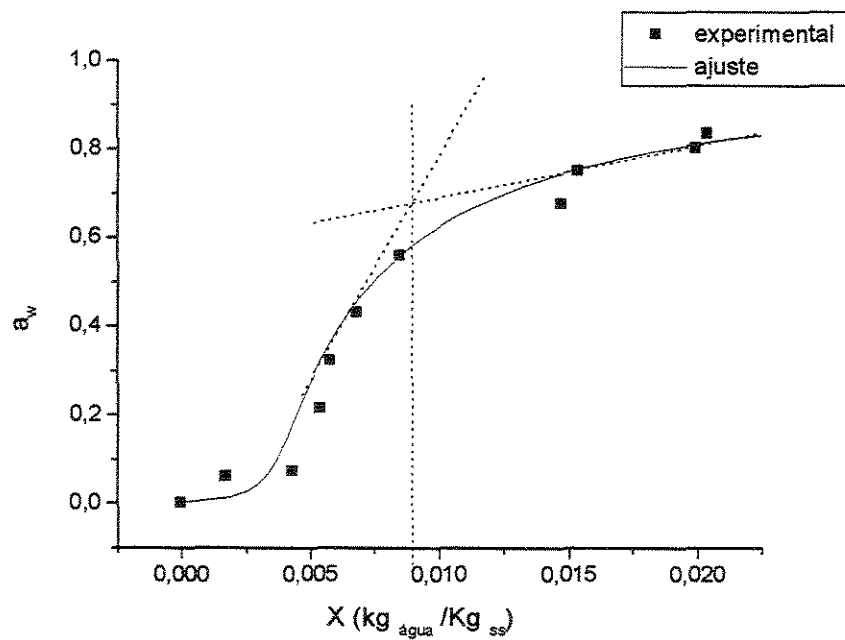


Figura 3.6 - Determinação de $X_{\text{adsorvida}}$ para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo II.

3.3.5 – Área superficial

A área superficial foi calculada a partir da teoria de BET, conforme a sequência de cálculo apresentada por Lowell e Shields (1991), mostrada a seguir. Os cálculos foram feitos utilizando-se os dados obtidos das isotermas de dessorção da água e adsorção de Nitrogênio.

A área superficial é determinada fazendo-se um gráfico de $1/X[(P_0/P)-1]$ versus P/P_0 na faixa de $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$, onde X é a umidade ($g_{\text{água}}/g_{\text{sólido seco}}$) na isoterma de dessorção de água ou o volume adsorvido (cm^3/g) na isoterma de adsorção de Nitrogênio.

Os coeficientes angular e linear dessa curva podem ser obtidos respectivamente por:

$$\text{Coeficiente angular : } s = \frac{C - I}{X_m C} \quad (3.6)$$

$$\text{Coeficiente linear: } i = \frac{I}{X_m C} \quad (3.7)$$

Resolvendo as Equações (3.6 e 3.7) para X_m e C , tem-se:

$$X_m = \frac{I}{s + I} \quad (3.8)$$

$$C = \frac{s}{i} + I \quad (3.9)$$

A área superficial (m^2/g) é calculada para os dados de isoterma de dessorção de água a partir da Equação (3.10),

$$S_t = \frac{X_m \overline{NA}}{\overline{M}} \quad (3.10)$$

e para os dados de adsorção de Nitrogênio é calculada a partir da Equação (3.11),

$$S_t = \frac{X_m \overline{NA}}{\overline{V}} \quad (3.11)$$

sendo A calculado pela equação (3.12).

$$A = 1,091 \left(\frac{\bar{v}}{\bar{N}} \right)^{2/3} \quad (3.12)$$

onde $\bar{M}$ é o peso molecular do adsorbato, $\bar{N}$ é o número de Avogadro, $\bar{v}$ é o volume molar do adsorbato, $\bar{V}$ é o volume molar de gases ideais nas condições normais de pressão e temperatura e A é a área da seção transversal da molécula do adsorbato e X_m é a umidade ou volume da monocamada adsorvida.

3.3.6 – Área e volume de microporos

A área e volume de microporos foram obtidos a partir do método de espessura estatística, método-t, com os dados de adsorção de Nitrogênio, conforme apresentados por Lowell e Shields (1991). A espessura estatística t foi determinada pela Equação (3.13) a partir de dados de pressão relativa das isotermas de adsorção.

$$t(A) = \left(\frac{13,99}{\log(P/P_0) + 0,034} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

A Equação (3.13) assume que o empacotamento das moléculas de Nitrogênio é hexagonal, ou seja, a espessura de uma única camada molecular de Nitrogênio é 3,54 Å que é o limite mínimo considerado para os cálculos. É construído o gráfico do volume de gás adsorvido versus a espessura t , como mostrado na Figura 3.7.

A área superficial de todos os poros é obtida pela inclinação da reta da porção linear inferior da curva- t (Figura 3.7). Esta área superficial total é a área superficial de BET, a qual inclui a área de microporos e a área externa.

$$AS_{BET} = AS_{microporo} + AS_{externa} \quad (3.14)$$

A área superficial externa é obtida pelos dados da curva- t . O valor da área superficial externa foi obtido pela inclinação da reta da porção linear superior, conforme mostrado na Figura (3.7).

Então, a área de microporos é determinada pela Equação (3.15).

$$AS_{microporo} = AS_{BET} - AS_{externa} \quad (3.15)$$

O volume de microporo é obtido pela interseção da reta da porção linear inferior com o eixo y, depois de transformar o volume de gás em volume de líquido e o volume total de poros é obtido convertendo o volume total de gás adsorvido em volume de líquido.

A conversão de volume de gás para volume de líquido é feita calculando os moles de gases e multiplicando pelo volume molar do líquido, como mostrado na Equação (3.16).

$$V_l = \frac{V_g}{\bar{V}} \times \bar{v}_l \quad (3.16)$$

onde $\bar{V}$ é o volume molar de gases ideais nas condições normais de pressão e temperatura e $\bar{v}_l$ é o volume molar do líquido.

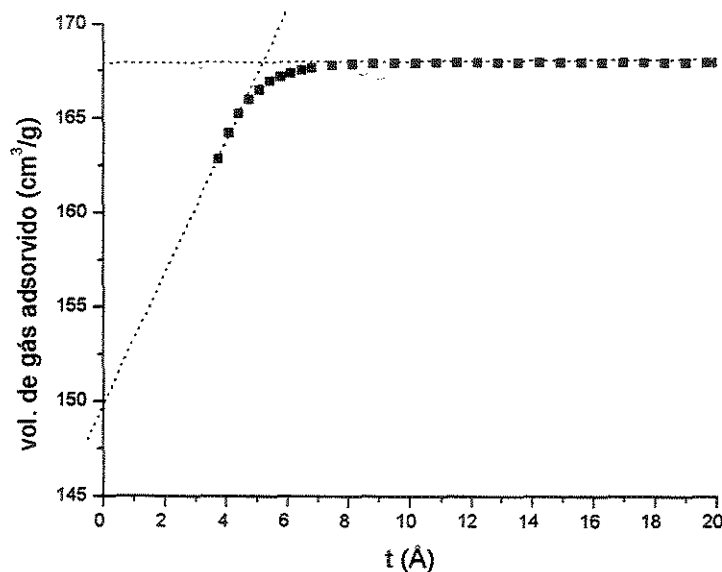


Figura 3.7 – Espessura estatística t versus volume de gás adsorvido

3.3.7 – Diâmetro médio de poros

Foi utilizado o método de BJH (método de Barrett, Joyner e Halenda) para o cálculo da distribuição de tamanho de poros, descrito em Webb e Orr (1997). Este método usa a Equação de Kelvin, considerando poros cilíndricos. O método de cálculo pode ser

igualmente usado para as isotermas de adsorção ou dessorção.

A quantidade de gás adsorvida em cada etapa de pressão relativa, depois de convertida de volume de gás para volume de líquido, representa o volume da espessura t de líquido ocupada em cada etapa dentro do poro. A espessura t da camada adsorvida na parede do poro é calculada pela Equação de Halsey (3.17), em função da pressão relativa P/P_0 .

$$t = 3,54 \left[\frac{-5,00}{\ln(P/P_0)} \right]^{0,333} \quad (3.17)$$

O raio calculado pela Equação de Kelvin (2.24) só é o raio do poro quando ainda não tem ocorrido adsorção na parede do poro, depois que algum volume de gás foi adsorvido o raio de Kelvin, r_k , é o raio do miolo do poro. O raio do poro é então calculado considerando espessura de líquido adsorvida na parede do poro.

$$r_p = r_k + t \quad (3.18)$$

O diâmetro médio do poro, $\overline{d_p}$, dos materiais foi calculado a partir do diâmetro médio de poros (d_{pm}) correspondente ao incremento de volume (ΔV_p) e do volume total de poros, conforme a equação a seguir:

$$\overline{d_p} = \frac{\sum d_{pm} \times \Delta V_p}{\sum V_p} \quad (3.19)$$

3.3.8 – Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi realizada para os materiais puros através de difratometria a laser utilizando o aparelho Mastersizer S MALVERN®.

As análises foram determinadas por via úmida, ou seja, as análises foram feitas com as amostras dispersas em meio líquido. Foi feita uma medida de distribuição de tamanho para cada material.

O procedimento experimental foi conduzido usando água como líquido dispersante. O líquido dispersante foi escolhido de acordo com o manual fornecido pelo

fabricante do aparelho. Foi colocado cerca de 1L na cuba de amostragem. Antes de começar a análise é necessário definir os parâmetros de operação, que para essas análises foram: análise via úmida (30HD), lentes: 300F mm para Alumina (para medidas na faixa 0,5-900 μm) e 300RF mm para o Caulim e Zeólita NaY (para medidas de 0,05-900 μm) e foi usado o modelo de análise de distribuição polidisperso o qual não assume nenhuma forma para o gráfico.

Foi feita a calibração do aparelho e após essa calibração, a mostra foi colocada lentamente na cuba de amostra até atingir um nível de obscuridade de cerca de 20% e então iniciada a medida automática da granulometria do material.

3.3.9 – Permeabilidade intrínseca

A permeabilidade intrínseca é uma propriedade que depende somente da estrutura do material e foi calculada considerando que o escoamento nos poros do sólido é do tipo Hagen-Poiseuille como citado na seção 2.2.9 deste trabalho, ou seja, considera os poros como cilíndricos e paralelos. A permeabilidade intrínseca foi calculada pela Equação (2.47).

$$k_0 = \frac{r_0^2}{8} = \frac{d_p^2}{32} \quad (2.47)$$

onde k_0 é a permeabilidade intrínseca e d_p é o diâmetro médio dos poros determinados com os dados das isotermas de sorção.

3.4 – Análise de imagem

Foram feitas as microfotografias dos materiais puros e de uma mistura dos três materiais na mesma proporção, com uma magnitude de aumento de 10000 vezes, no Microscópio Eletrônico de Varredura de alto Vácuo (MEV), marca LEICA®, modelo LEO 440i, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP.

3.5 – Secagem

A secagem foi conduzida em uma termobalança da marca OHAUS®, modelo MB200, na temperatura de 120°C. A secagem foi feita com as amostras na forma de camada delgada. A quantidade de amostra para preparar a camada delgada foi calculada a partir dos dados de densidade *bulk* por sedimentação. Essa quantidade foi calculada para que se obtivesse uma camada de material com espessura de aproximadamente 1 mm. À quantidade determinada, foi adicionado água em quantidade suficiente para formar uma pasta homogênea viscosa, que foi colocada no prato de secagem e deixado em repouso durante 24 h à temperatura ambiente. As amostras, depois de preparadas, foram submetidas à secagem.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados experimentais, bem como uma análise sobre os dados obtidos para os materiais Alumina, Zeólita NaY e Caulim e suas misturas. São apresentadas as equações propostas que descrevem o comportamento das misturas e discutidas possíveis interações entre os materiais nas propriedades físicas avaliadas.

4.1 - Tamanho e forma de partícula

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da distribuição de tamanho de partículas de dos materiais puros Zeólita NaY, Caulim e Alumina. Os gráficos da distribuição de tamanho dos materiais puros (Figuras B1, B2 e B3) bem como as tabelas das análises de distribuição de tamanho (Tabelas B1, B2 e B3) estão localizadas no Anexo B.

O empacotamento formado por partículas grandes terá espaços vazios maiores entre as partículas do que o empacotamento formado por partículas finas. Os materiais Caulim e Zeólita NaY têm tamanho de partícula muito próximos, mas a diferença de tamanho entre esses materiais e a Alumina é muito grande. Com isso, as misturas de Alumina com Caulim e Zeólita NaY tenderam a apresentar máximos na densidade *bulk*, ocasionada pelo melhor arranjo das partículas pequenas nos espaços entre as partículas grandes.

Foram feitas as microfotografias dos materiais puros e de uma mistura dos três materiais em proporções iguais. As microfotografias estão apresentadas na Figura 4.1 e foram obtidas na mesma magnitude de aumento de 10000 vezes. Os materiais Caulim e Zeólita NaY apresentaram forma esférica e têm tamanhos próximos, como pode ser também comprovado pela Tabela 4.1. A alumina tem forma bem diferente dos outros dois materiais. Quando a partícula apresenta o comprimento e a largura muito maior do que a

espessura, ela é considerada laminar (Keey, 1992) e a alumina se enquadra neste comportamento.

Tabela 4.1 - Distribuições de tamanho de partículas.

Material	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{\text{médio}}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
Zeólita NaY	1,28	5,95	9,80
Caulim	0,43	5,78	8,78
Alumina	18,06	95,07	167,20

$d_{\text{médio}} = d_{(4,3)}$

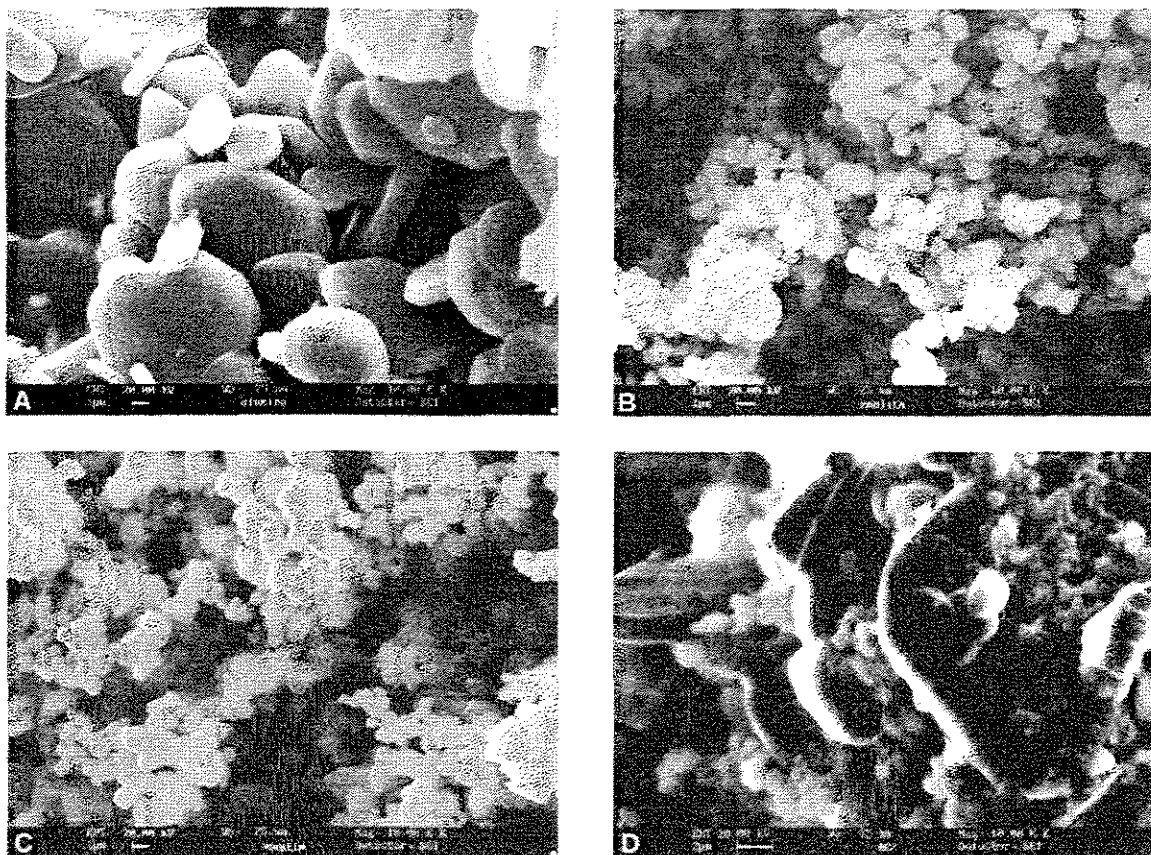


Figura 4.1 – Microfotografia dos materiais. A-Alumina, B- Zeólita NaY, C- Caulim e D-mistura dos três materiais em proporções iguais.

Com esses dados de tamanho e forma de partículas é possível entender alguns comportamentos das misturas descritos no decorrer deste trabalho, principalmente das

propriedades que estão relacionadas à forma de empacotamento das partículas, como densidade *bulk* e porosidade. Segundo Abdullah e Geldart (1999) a forma da partícula tem papel importante no empacotamento. Partículas mais esféricas empacotam melhor.

Os principais fatores que afetam a porosidade são forma da partícula, distribuição de tamanho e o tamanho absoluto da partícula. Se o tamanho da partícula é menor do que cerca de 500 μm , a porosidade aumenta a medida que diminui o tamanho da partícula. Provavelmente a característica mais importante do empacotamento de partículas finas é a formação de agregados e aglomerados devido às forças de coesão que também estão relacionadas com o tamanho de partícula. Com aumento do tamanho da partícula diminui a coesividade. Quando o tamanho da partícula é muito menor do que 100 μm , a gravidade não é uma força dominante, tornando-se, então, as forças coesivas mais importantes (Yu *et al.*, 1997). Tamanho de partículas também é uma das propriedades físicas mais importantes que afetam a escoabilidades de pós. Partículas com tamanhos maiores do que 200 μm são geralmente considerados como tendo escoamento livre, enquanto pós finos são sujeitos a força de coesão e a escoabilidade desses materiais é mais difícil (Teunou *et al.*, 1999).

4.2 – Densidade real

Nas análises de picnometria a gás, um erro que geralmente é desprezado, mas que se torna especialmente significativo quando se usa materiais com alta área superficial é a correção do volume da amostra. Essa correção é necessária devido à existência de um volume excedente de gás proveniente das moléculas de Hélio que estão na interface da superfície do sólido. O raio da molécula de Hélio é 0,97 Å. O volume da amostra deve ser diminuído pela quantidade fornecida pela Equação (4.1).

$$\text{Volume de excesso} = 0,97 \times 10^{-4} [W \cdot AS] \text{ cm}^3 \quad (4.1)$$

onde W é o peso da amostra em gramas e AS é a área superficial específica da amostra em m^2/g . A correção da densidade é feita subtraindo o volume de excesso calculado pela Equação (4.1) do volume determinado no picnômetro e a densidade é recalculada dividindo

o peso da amostra pelo volume corrigido (Webb e Orr, 1997). A título de ilustração, os resultados corrigidos estão na Tabela B4 no Anexo B, onde se verifica que a amostra de Zeólita NaY pura e as misturas que contém Zeólita NaY apresentaram maior diferença.

Os resultados experimentais obtidos para as amostras na forma de pó estão apresentados na Tabela 4.2. O desvio padrão dos resultados mostrados na Tabela 4.2 é da ordem de grandeza máxima de 10^{-2} , comprovando que as análises de densidade real, realizadas no picnômetro de Hélio, apresentaram boa reprodutibilidade.

Tabela 4.2 – Resultados experimentais de densidade real.

Fração mássica			Densidade real (g/cm ³)	Desvio padrão
C	Z	A		
1	0	0	2,629	0,008
0	1	0	2,102	0,004
0	0	1	3,951	0,003
0,2	0	0,8	3,584	0,005
0,4	0	0,6	3,296	0,003
0,6	0	0,4	3,106	0,002
0,8	0	0,2	2,817	0,008
0	0,2	0,8	3,406	0,002
0	0,4	0,6	3,109	0,010
0	0,6	0,4	2,767	0,004
0	0,8	0,2	2,465	0,015
0,8	0,2	0	2,504	0,003
0,6	0,4	0	2,434	0,003
0,4	0,6	0	2,335	0,004
0,2	0,8	0	2,187	0,008
0,4	0,2	0,4	2,881	0,016
0,4	0,4	0,2	2,558	0,018
0,2	0,4	0,4	2,737	0,010
0,33	0,33	0,33	2,732	0,017

A Tabela 4.3 apresenta uma comparação entre os dados experimentais e os valores calculados pelas Equações (4.2) e (4.3). A Equação (4.2) determina a densidade real da mistura relacionando a densidade real experimental dos materiais puros com as respectivas frações mássicas dos componentes da mistura. A Equação (4.3) é relacionada à fração volumétrica dos componentes.

$$\rho_{r\ mist} = \sum_{j=1}^n \omega_j \cdot \rho_{rj} \quad (4.2)$$

$$\rho_{r\ mist} = \sum_{j=1}^n \varphi_A \cdot \rho_{rA} \quad (4.3)$$

A fração volumétrica foi calculada utilizando os valores de densidade real dos materiais puros e das respectivas frações mássicas de cada material na mistura, pela Equação (4.4).

$$\varphi_i = \frac{\frac{\omega_i}{\rho_{ri}}}{\sum_{j=1}^n \frac{\omega_j}{\rho_{rj}}} \quad (4.4)$$

onde φ é fração volumétrica e ω é fração mássica.

O erro das Equações (4.2) e (4.3) em relação aos dados experimentais foi calculado pela Equação (4.5).

$$Erro = \frac{\text{valor calculado} - \text{valor experimental}}{\text{valor experimental}} \times 100 \quad (4.5)$$

Os dados experimentais estão representados graficamente nas Figuras 4.2 e 4.4. Os resultados apresentados na Tabela 4.3 mostraram que ambas as equações apresentaram erros máximos em torno de 7 %. Para melhor visualizar a concordância das equações propostas com os resultados experimentais foi feito os gráficos dos valores medidos contra os valores preditos pelas equações. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 4.3 e 4.5, para as equações relacionadas à fração mássica e volumétrica, respectivamente. Com

essa análise, foi observado que as equações propostas, tanto em função da fração mássica como da fração volumétrica, apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Tabela 4.3 – Valores de densidade real experimentais e calculados pelas Equações (4.2) e (4.3).

Fração Mássica			Fração volumétrica			ρ_{real} experimental (g/cm ³)	Equação (4.2)		Equação (4.3)	
C	Z	A	C	Z	A		ρ_{real} (g/cm ³)	Erro (%)	ρ_{real} (g/cm ³)	Erro (%)
1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	2,629	2,629	0,00	2,629	0,00
0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	2,102	2,102	0,00	2,102	0,00
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	3,951	3,951	0,00	3,951	0,00
0,20	0,00	0,80	0,27	0,00	0,73	3,584	3,687	2,87	3,590	0,17
0,40	0,00	0,60	0,50	0,00	0,50	3,296	3,423	3,85	3,290	-0,18
0,60	0,00	0,40	0,69	0,00	0,31	3,106	3,158	1,69	3,036	-2,25
0,80	0,00	0,20	0,86	0,00	0,14	2,817	2,894	2,73	2,818	0,04
0,00	0,20	0,80	0,00	0,32	0,68	3,406	3,581	5,17	3,360	-1,34
0,00	0,40	0,60	0,00	0,56	0,44	3,109	3,212	3,29	2,923	-6,01
0,00	0,60	0,40	0,00	0,74	0,26	2,767	2,842	2,68	2,586	-6,56
0,00	0,80	0,20	0,00	0,88	0,12	2,465	2,472	0,25	2,319	-5,95
0,80	0,20	0,00	0,76	0,24	0,00	2,504	2,524	0,80	2,504	-0,01
0,60	0,40	0,00	0,55	0,45	0,00	2,434	2,418	-0,66	2,389	-1,84
0,40	0,60	0,00	0,35	0,65	0,00	2,335	2,313	-0,95	2,285	-2,13
0,20	0,80	0,00	0,17	0,83	0,00	2,187	2,207	0,93	2,190	0,12
0,40	0,20	0,40	0,44	0,27	0,29	2,881	3,053	5,97	2,869	-0,40
0,40	0,40	0,20	0,39	0,48	0,13	2,558	2,683	4,86	2,544	-0,56
0,20	0,40	0,40	0,21	0,52	0,28	2,737	2,947	7,68	2,720	-0,61
0,33	0,33	0,33	0,34	0,43	0,23	2,732	2,891	5,82	2,705	-1,01

Os resultados obtidos estão de acordo com o comportamento esperado para a densidade real, já que a densidade real considera apenas o volume matriz sólida e tanto a fração volumétrica quanto a fração mássica apresentaram bons resultados para o cálculo de densidade real.

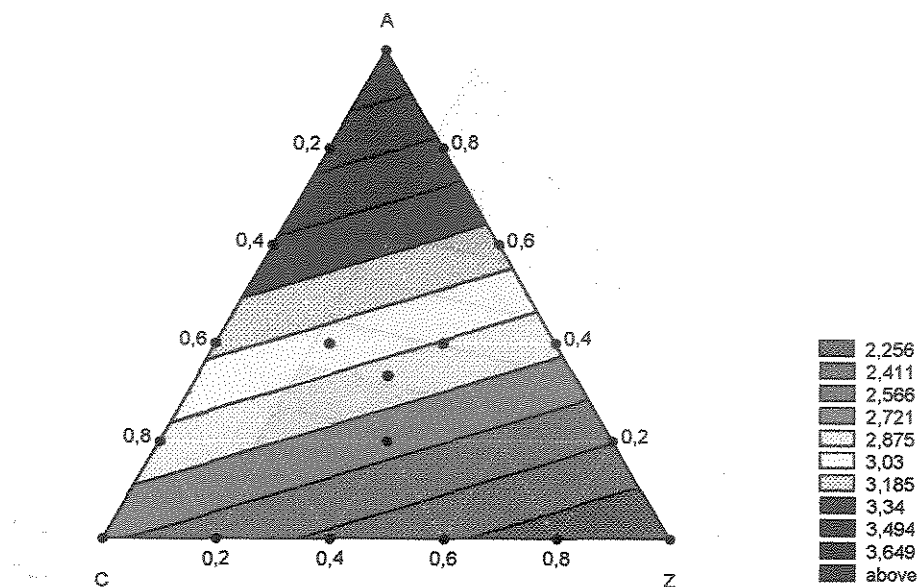


Figura 4.2 – Densidade real experimental dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações mássicas.

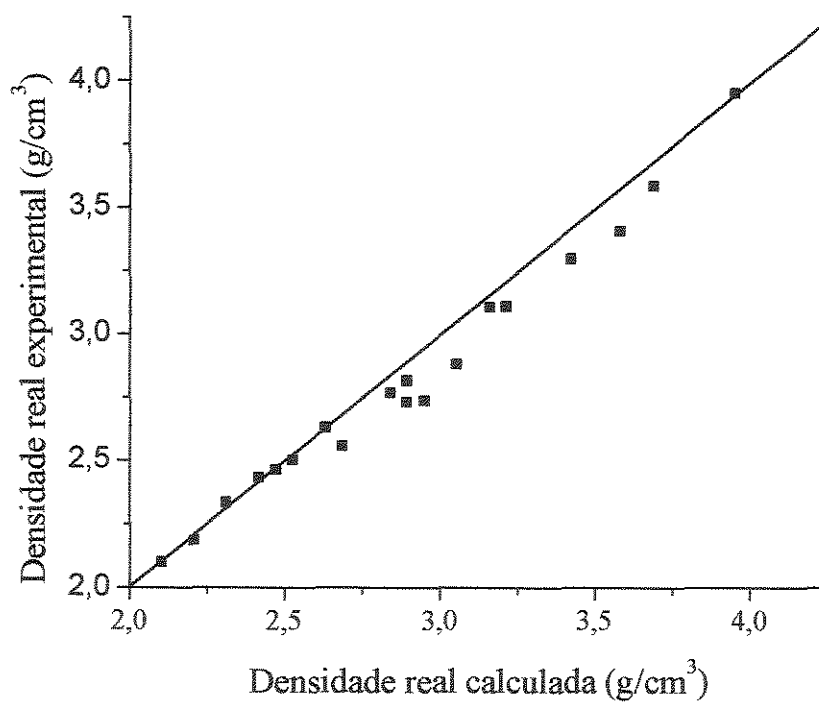


Figura 4.3 – Densidade real experimental e calculada dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações mássicas.

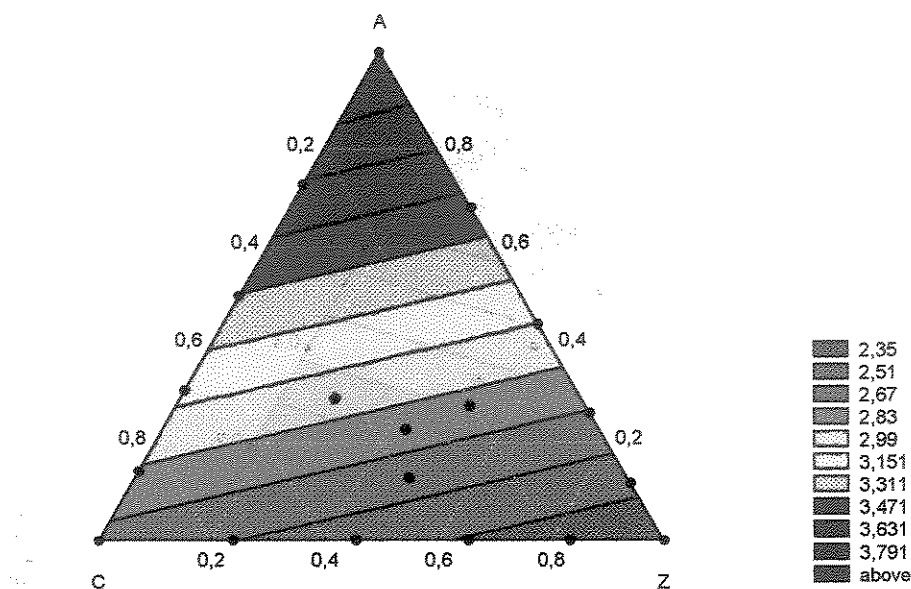


Figura 4.4 – Densidade real experimental dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações volumétricas.

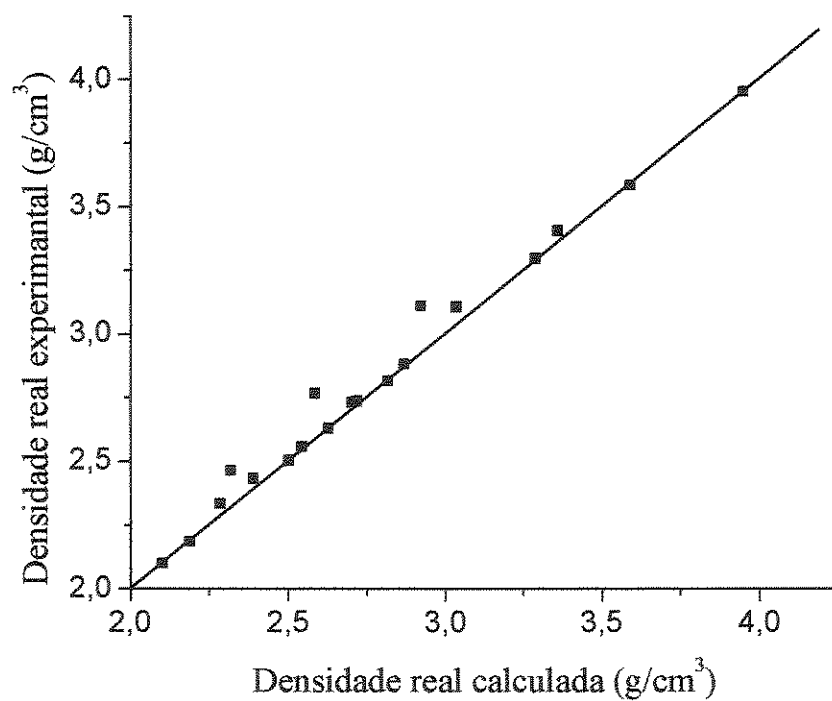


Figura 4.5 – Densidade real experimental e calculada dos materiais A, C, Z e suas misturas em função das frações volumétricas.

4.3 – Densidade *bulk* das amostras na forma de pó

Os resultados de densidade *bulk* para as misturas binárias estão apresentados nas Figuras 4.6 a 4.11. Foi feita uma comparação entre os resultados experimentais e os obtidos pelas Equações (4.6) e (4.7), e foi observado que em alguns casos as expressões propostas predizem o comportamento descrito pelas misturas, como mostrado a seguir. As expressões propostas determinam a densidade *bulk* de misturas em função da fração mássica (Equação 4.6) e da fração volumétrica (Equação 4.7) dos componentes da mistura. Essas equações consideram a densidade *bulk* da mistura como a soma da densidade *bulk* de cada material, ponderados pela sua respectiva fração mássica ou volumétrica.

$$\rho_{b\ mist} = \sum_{j=1}^n \omega_j \cdot \rho_{bj} \quad (4.6)$$

$$\rho_{b\ mist} = \sum_{j=1}^n \varphi_j \cdot \rho_{bj} \quad (4.7)$$

Os gráficos para as misturas binárias relacionadas à fração mássica estão apresentados nas Figuras 4.6, 4.8 e 4.10 e os relacionados com fração volumétrica, nas Figuras 4.7, 4.9 e 4.11.

Os materiais Zeólita NaY e Caulim têm densidades reais e diâmetro médio de partícula próximos (Tabela 4.1), isso faz com que suas misturas não apresentem variação significativa na densidade *bulk*, como mostrado nas Figuras 4.6 e 4.7. Essas misturas se comportaram de acordo com as equações propostas.

A densidade *bulk* para as misturas contendo Alumina, Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, não tiveram o mesmo comportamento das misturas binárias de Caulim e Zeólita NaY, apresentando desvio das respostas previstas pelas Equações (4.6) e (4.7). Como a densidade *bulk* experimental foi obtida por escoamento de partículas em queda livre, o peso, o tamanho e a forma das partículas influenciam a compactação das mesmas. Esses fatores influenciam diretamente a densidade *bulk*, dando resultados diferentes dos esperados pelas equações propostas.

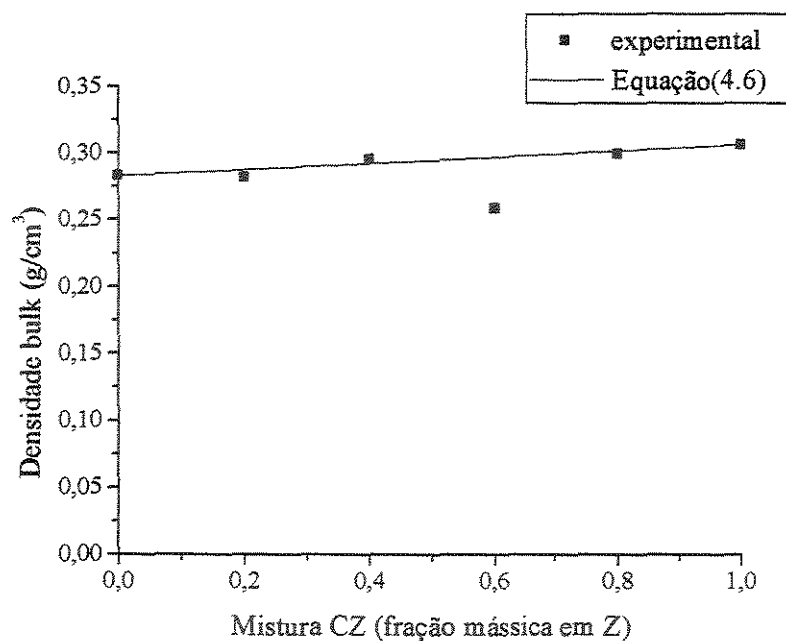


Figura 4.6 – Densidade *bulk* de misturas binárias de Caulim e Zeolita NaY em pó, em função da fração mássica.

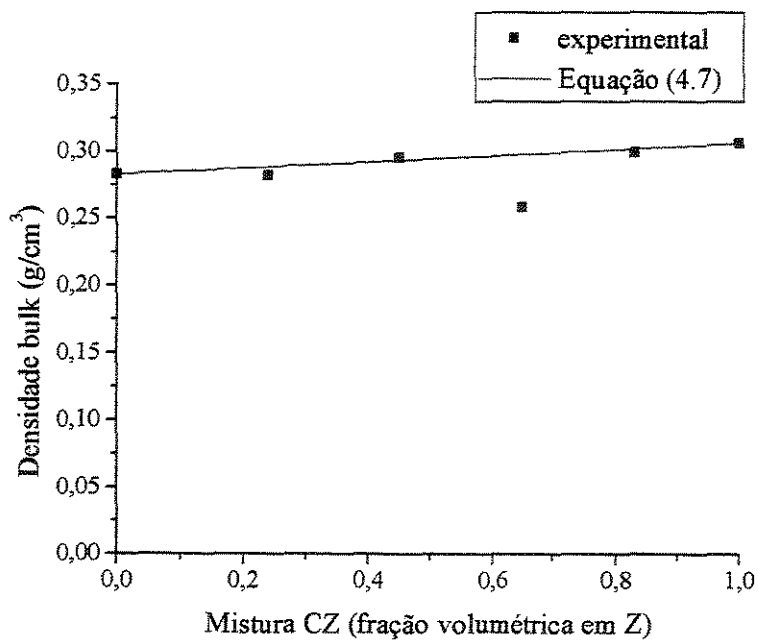


Figura 4.7 – Densidade *bulk* de misturas binárias de Caulim e Zeolita NaY em pó, em função da fração volumétrica.

A diferença de tamanho de partículas em misturas de sólidos possibilita interações entre elas, onde partículas menores podem preencher os espaços entre as partículas maiores. Essa interação de volume resulta na diminuição do volume *bulk* da amostra, aumentando conseqüentemente a densidade *bulk* do material em relação aos resultados esperados pelas equações. Outra possibilidade de interação de volume da amostra é a formação de agregados, uma vez que os espaços deixados entre os agregados seriam maiores do que os espaços entre as partículas, isso aumentaria o volume *bulk* da amostra diminuindo a densidade *bulk* em relação à densidade *bulk* determinada pelas equações. Como as equações propostas não levam em conta essas interações, elas não devem ser aplicadas a misturas onde essas interações sejam significativas.

A segregação também pode influenciar a densidade *bulk*, já que as partículas estão sendo depositadas em queda livre sob a ação da gravidade e, neste caso, o peso das partículas faz com que elas tenham diferença na velocidade de queda, provocando a segregação, na qual as partículas mais pesadas tendem a se depositar no fundo do recipiente e as mais leves na parte superior.

Os desvios observados nos gráficos a seguir (Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11), entre os valores de densidade *bulk* experimentais e os previstos, são tanto positivos quanto negativos. A interação positiva na densidade *bulk*, observada em regiões onde as proporções de Alumina são maiores, pode ser explicada devido à diferença de tamanho das partículas como mencionado anteriormente, já que os materiais Caulim e Zeólita NaY têm tamanho médio de partícula cerca de 16 vezes menor que a Alumina. Esta tendência se torna mais visível nos gráficos no qual a densidade *bulk* está relacionada à fração volumétrica (Figura 4.9 e 4.11). Nos mesmos gráficos também são observadas interações negativas de densidade *bulk* à medida que as proporções de zeólita NaY (Figura 4.8 e 4.9) e de Caulim (Figura 4.10 e 4.11) aumentam.

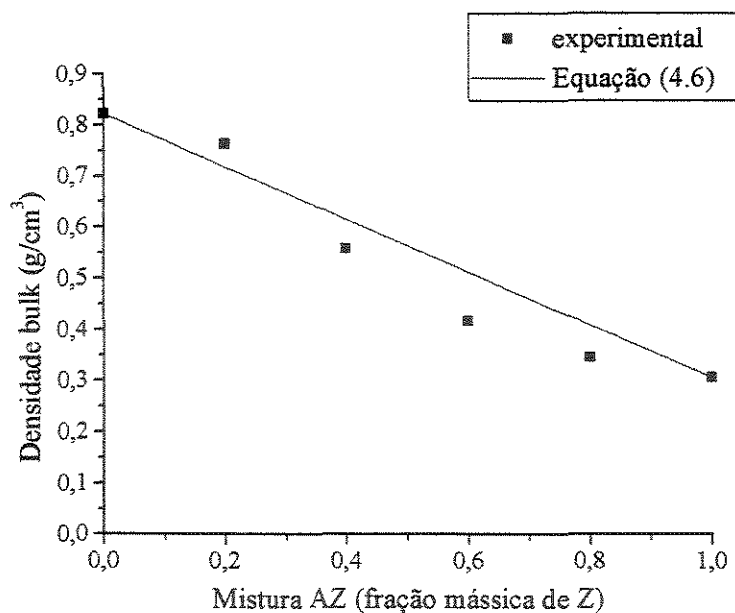


Figura 4.8 – Densidade *bulk* de misturas binárias de Alumina e Zeólita NaY em pó, em função da fração mássica.

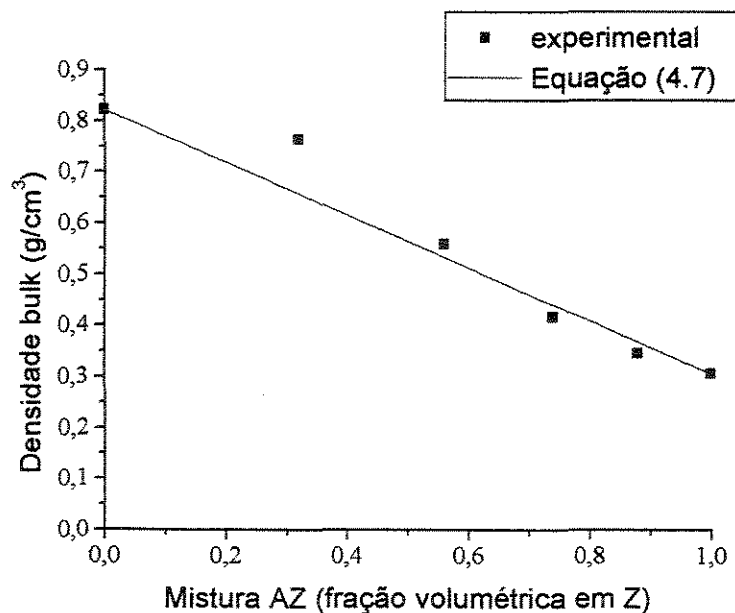


Figura 4.9 – Densidade *bulk* de misturas binárias de Alumina e Zeólita NaY em pó, em função da fração volumétrica.

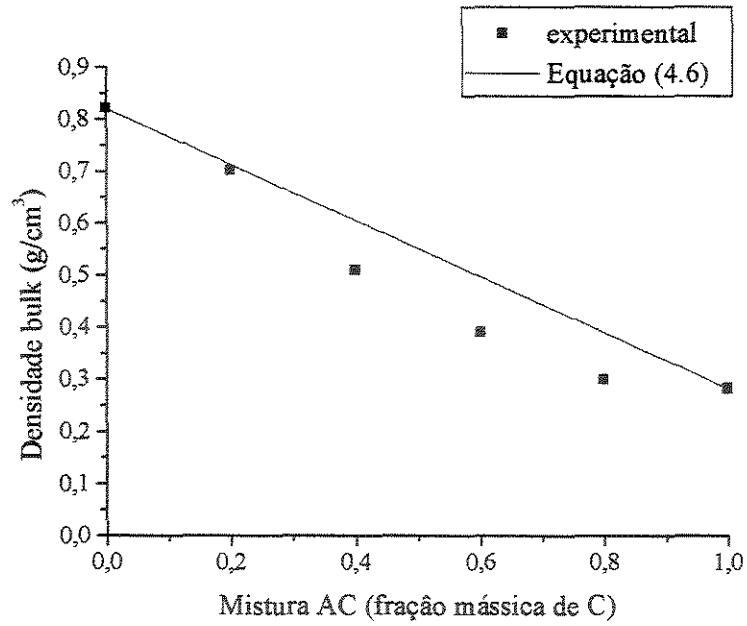


Figura 4.10 – Densidade *bulk* de misturas binárias de Alumina e Caulim em pó, em função da fração mássica.

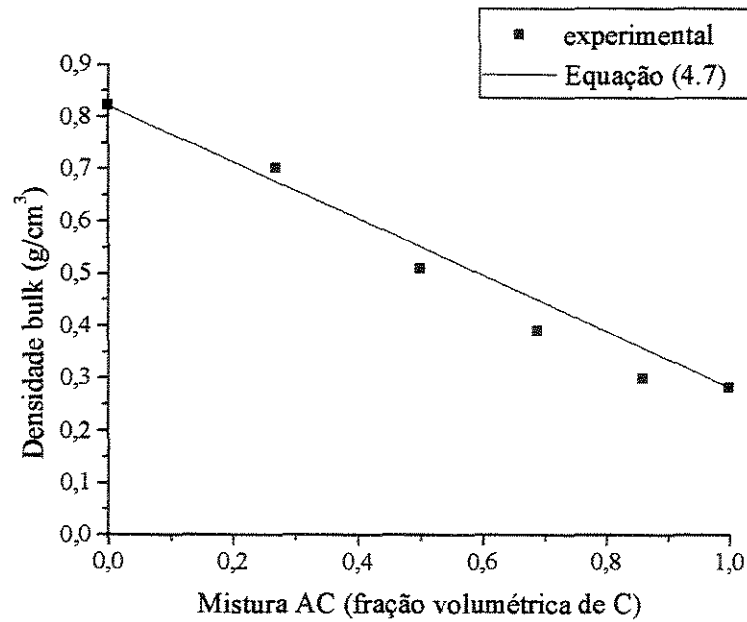


Figura 4.11 – Densidade *bulk* de misturas binárias de Alumina e Caulim em pó, em função da fração volumétrica.

A comparação entre os dados experimentais e os calculados pelas Equações (4.6) e (4.7) para todas as misturas estão apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, as quais mostram que a Equação (4.7), em função da fração volumétrica, apresenta resultados mais próximos dos obtidos experimentalmente do que daquelas relacionados com fração mássica, para esta propriedade. Esta informação é comprovada pela análise da variância (Tabela 4.4 e 4.5) entre os resultados experimentais e os obtidos pelas equações propostas na qual a máxima variância explicada para o ajuste com a Equação (4.6) é de 86,85% e de 93,83% para a Equação (4.7).

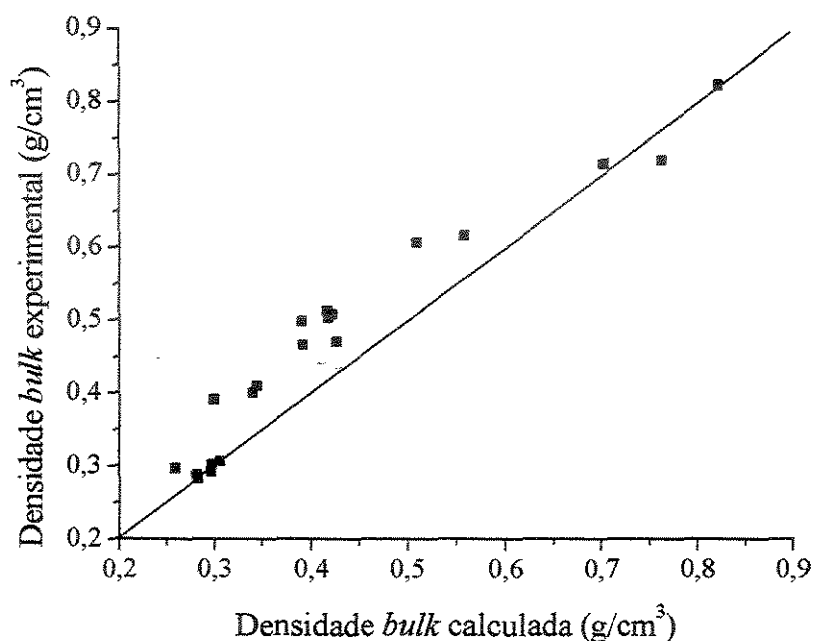


Figura 4.12 – Resultados de densidade *bulk* experimentais e calculados pela Equação (4.6).

Tabela 4.4 – Análise de variância para o ajuste pela Equação (4.6).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	0,4900	2	0,2450	53,2609
Resíduo	0,0735	16	0,0046	
Total	0,5635	18		

% de variância explicada = 86,96

% máxima de variância explicável = 100,0

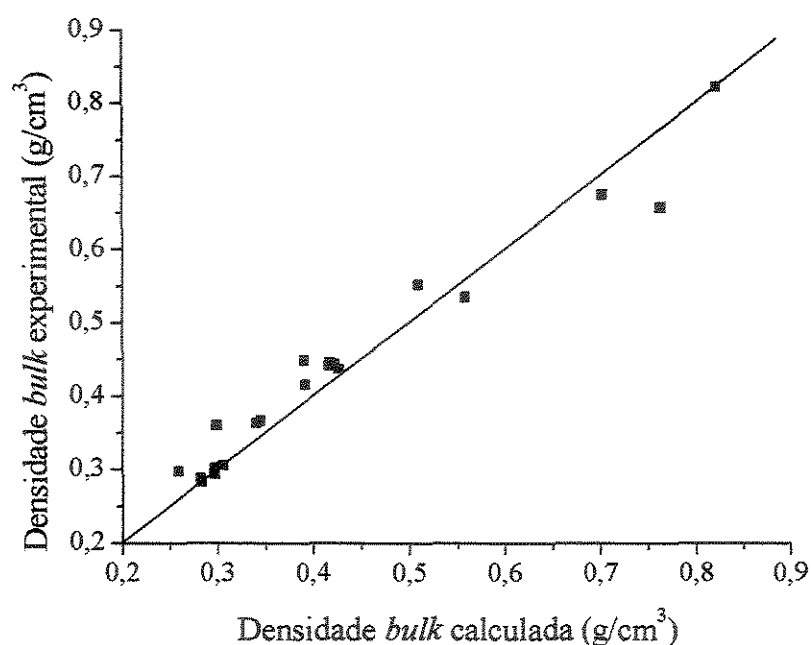


Figura 4.13 – Resultados de densidade *bulk* experimentais e calculados pela Equação (4.7).

Tabela 4.5 – Análise de variância para o ajuste pela Equação (4.7).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	0,4137	2	0,2162	121,8028
Resíduo	0,0265	16	0,0018	
Total	0,4402	18		

% de variância explicada = 93,98

% máxima de variância explicável = 100,0

4.4 – Densidade de pastilhas preparadas por prensagem

Foi feita uma comparação entre os resultados de densidade real e *bulk* para os materiais puros na forma de pastilhas. Esses resultados estão apresentados na Figura 4.14 que mostra a influência do processo de preparo de sólidos, sobre as propriedades de densidade real e *bulk* dos materiais. Essa influência foi verificada variando a pressão e foi observado que a densidade real dos materiais não alterou significativamente com o aumento

da pressão, para a faixa de pressão estudada. Com relação à densidade *bulk*, foi notado um aumento proporcional à pressão aplicada sobre as pastilhas, isto devido ao maior empacotamento sofrido pelas partículas.

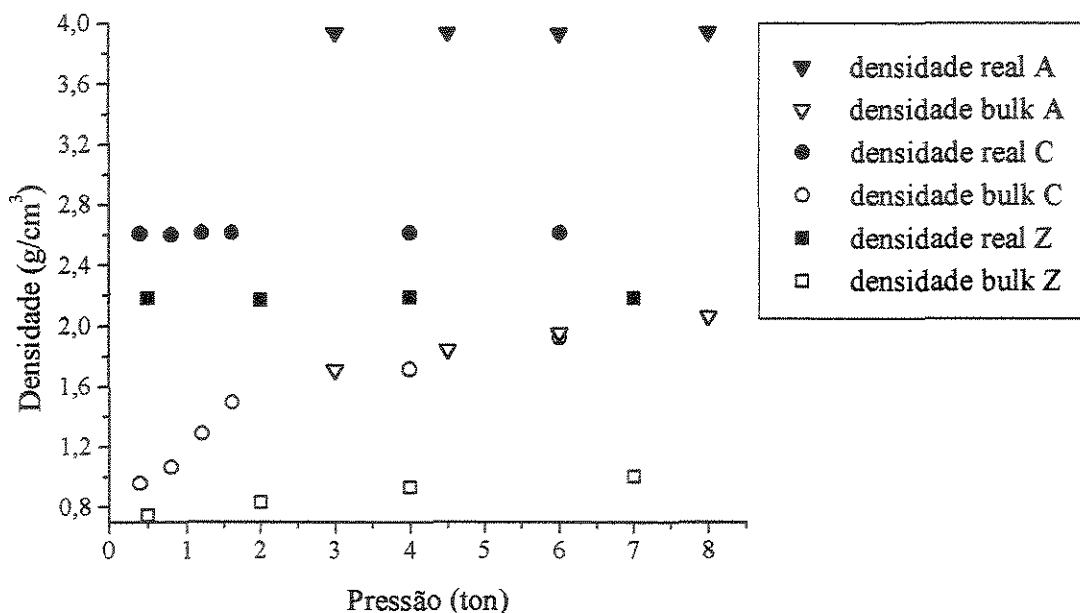


Figura 4.14 – Efeito da pressão no preparo de pastilhas de Alumina (A), Caulim (C) e Zeólita NaY (Z).

Fazendo uma comparação entre os valores de densidade real do pó e das pastilhas foi observado que há uma pequena diferença entre esses valores, como pode ser visto na Tabela 4.6. A densidade real de um mesmo material, em forma de pó ou de um sólido consolidado não deveria variar, pois a densidade real considera apenas o volume da matriz sólida. No entanto, este comportamento obtido experimentalmente é explicado por Lowell e Shields (1991) que atribuem essa diferença ao arranjo estrutural dos átomos localizados na superfície do sólido. Em processos de preparo de sólidos esses átomos são frequentemente forçados para uma posição diferente da sua posição de equilíbrio na estrutura do sólido. Em um pedaço grande de sólido, a porcentagem de átomos na superfície é consideravelmente menor comparado a pós finos. À medida que diminui o tamanho das partículas, maior será a porcentagem de átomos na superfície e, conseqüentemente, maior será o efeito sobre a densidade.

Tabela 4.6 – Comparação entre os valores de densidade real de pós e de pastilhas para os materiais puros.

Amostra	Densidade real (g/cm^3) $\pm$ desvio padrão	
	Pó	Pastilha
Zeólita NaY	$2,102 \pm 0,004$	$2,182 \pm 0,005$
Caulim	$2,629 \pm 0,008$	$2,613 \pm 0,003$
Alumina	$3,951 \pm 0,003$	$3,937 \pm 0,003$

4.5 – Porosidade

Os resultados de porosidade das amostras, calculados pela Equação (3.5) são apresentados na Figura 4.15, a qual apresentada a porosidade total, calculada usando-se dados de densidade *bulk* do pó, por escoamento em queda livre.

A porosidade total para as misturas binárias de Caulim e Zeólita NaY, permaneceu praticamente constante, como foi observado com a densidade *bulk* para essa mistura binária, isso devido aos fatores que influenciam o empacotamento das partículas. Neste caso, como as partículas foram empacotadas livremente sob a ação da gravidade, e como estes dois materiais apresentam características semelhantes (densidade real e tamanho de partícula) apresentaram pouca variação na porosidade. Para as amostras contendo Alumina, o comportamento foi o esperado já que os materiais mais microporosos, neste caso a Zeólita NaY e o Caulim, tiveram valores de porosidade mais altos. A porosidade aumentou à medida que aumentou a quantidade do material menos denso.

Os resultados de porosidade da partícula, calculados usando-se dados de densidades da partícula dos materiais puros não foram apresentados, pois não tiveram boa reprodutibilidade e não mostraram um comportamento coerente ao esperado, pois as misturas contendo Zeólita NaY, que é o material mais microporoso, apresentaram valores de porosidade mais baixos. Como a densidade da partícula foi determinada por picnometria a líquido, o método e/ou o líquido utilizado para a determinação da densidade *bulk* da partícula não foram adequados à análise.

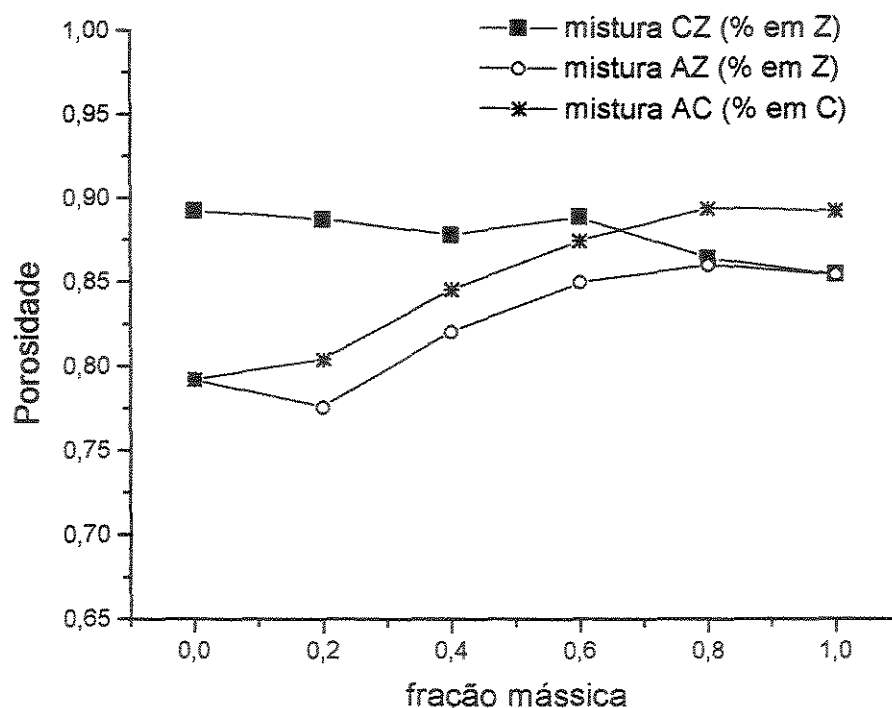


Figura 4.15 – Porosidade total das misturas binárias de Alumina, Caulim e Zeólita NaY, em função da fração mássica.

4.6 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de Nitrogênio estão apresentadas nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 para os materiais puros. A isoterma de adsorção da Zeólita NaY (Figura 4.16) é Tipo I, típico de materiais microporosos e os materiais Caulim e Alumina apresentaram isoterma do Tipo II, característico de materiais meso ou macroporosos, conforme a classificação apresentada no Capítulo 2 deste trabalho.

As isotermas de adsorção de Nitrogênio foram ajustadas pelo *software Tablecurve 2-D®*, usando as Equações (4.8) e (4.9). As isotermas ajustadas (Figura B4) e os parâmetros de ajuste das equações (Tabela B5) para cada isoterma estão no Anexo B.

$$Y = A - \left[A^{1-C} + BX(C-1)^{1/(1-C)} \right] \quad (4.8)$$

$$Y = A + BX + CX^{1,5} + DX^{0,5} + Ee^{-X} \quad (4.9)$$

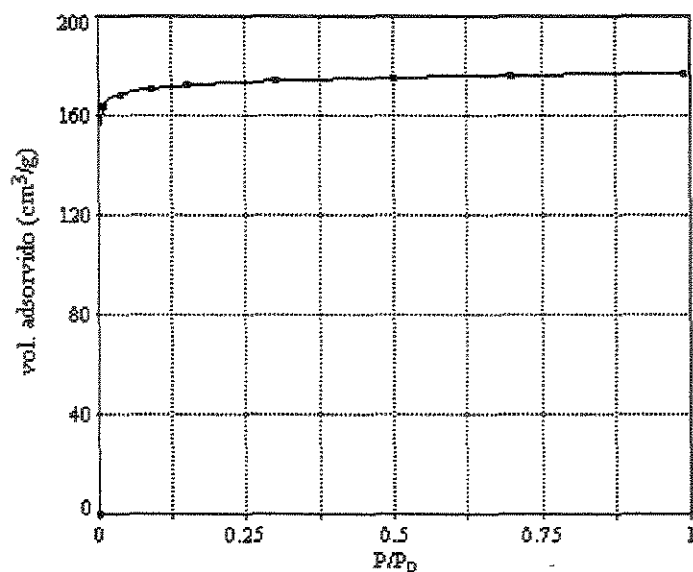


Figura 4.16 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio para Zeólita NaY pura e ajustada pela Eq.(4.8).

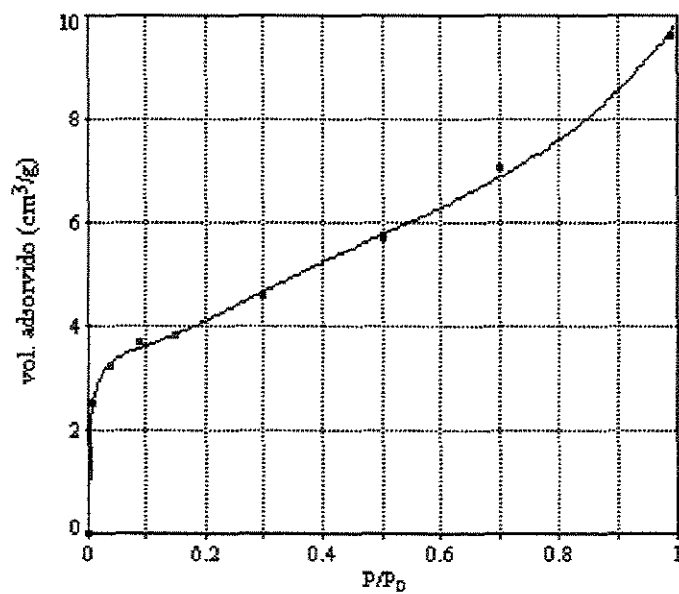


Figura 4.17 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio para Caulim puro e ajustada pela Equação (4.9).

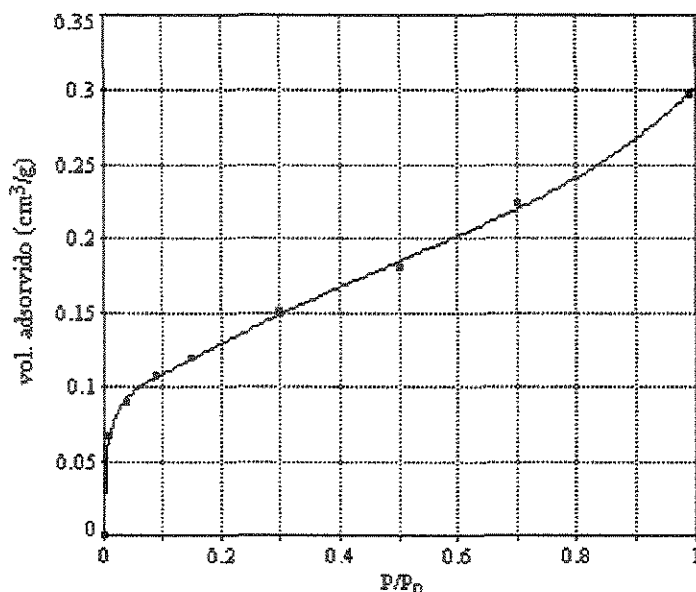


Figura 4.18 – Isotherma de adsorção de Nitrogênio para Alumina pura e ajustada pela Equação (4.9).

As isotermas das misturas foram preditas usando a Equação (4.10) proposta por van der Sanden (1998), a qual assume que os componentes não interagem e que existe equilíbrio local. As Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 mostram as isotermas experimentais e as preditas pela equação (4.10).

$$X_{mist(P/P_0)} = \sum_{j=1}^n \omega_j \cdot X_{j(P/P_0)} \quad (4.10)$$

Para todas as misturas, as isotermas encontraram-se entre as isotermas dos materiais puros e seguindo uma ordem proporcional à sua composição. As isotermas preditas pela Equação (4.10) tiveram boa concordância com os dados experimentais, sendo que as isotermas das misturas binárias com maior proporção de Zeólita NaY apresentaram desvio dos pontos experimentais.

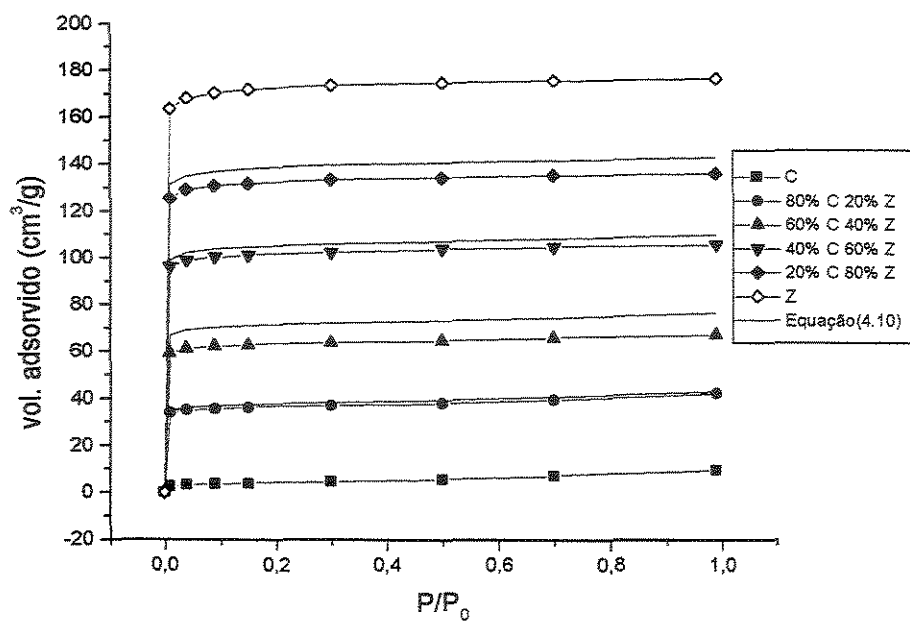


Figura 4.19 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Caulim e Zeólita NaY.

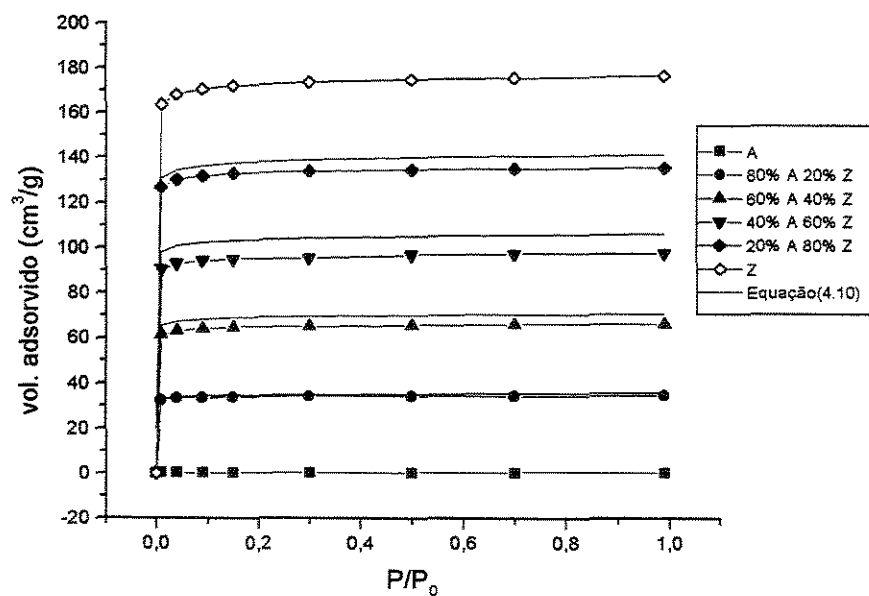


Figura 4.20 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Alumina e Zeólita NaY.

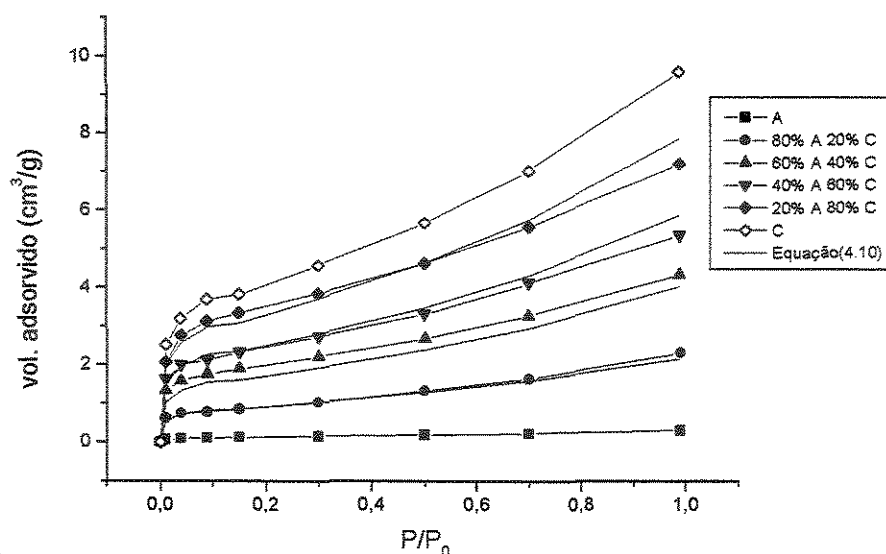


Figura 4.21 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Alumina e Caulim.

As misturas ternárias também apresentaram comportamento esperado, como pode ser observado na Figura 4.22, onde a isoterma da mistura contendo menor quantidade de Zeólita NaY tendeu a se aproximar das isotermas dos materiais Caulim e Alumina puros, e as isotermas das misturas que tinham menor quantidade de Caulim ou Alumina tenderam a se aproximar da isoterma da Zeólita NaY.

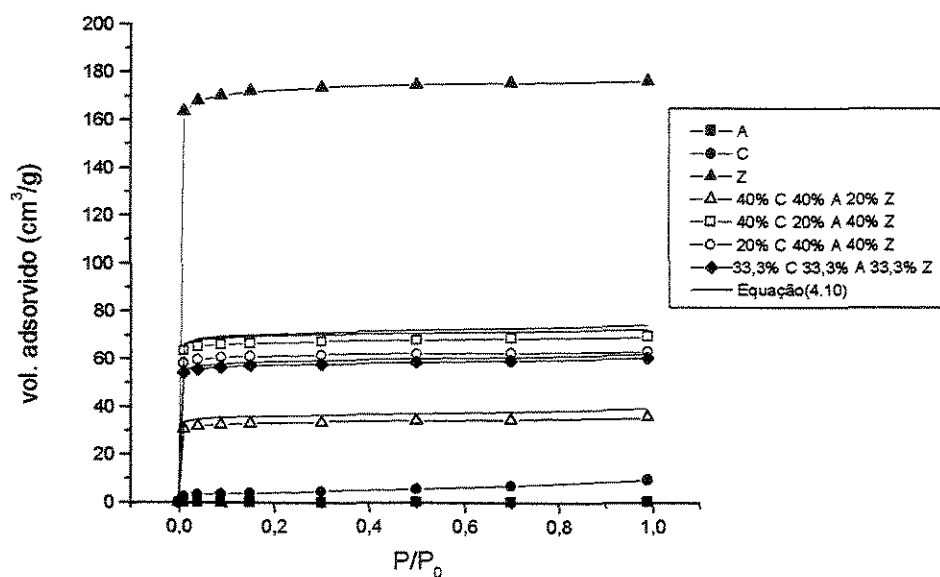


Figura 4.22 – Isotermas experimentais e preditas pela Equação (4.10) para as misturas de Zeólita NaY, Caulim e Alumina.

A Figura 4.23 mostra as isotermas de adsorção de Nitrogênio experimentais e as calculadas pela Equação (4.10) para todas as misturas. Como já foi visto nas figuras anteriores, a equação proposta prediz bem os dados experimentais e isto pode ser melhor visualizado neste figura, onde é observada uma grande proximidade dos pontos com a reta diagonal.

Novamente a tendência que foi observada para misturas que contêm Zeólita NaY é observada neste gráfico, onde as misturas com grande quantidade deste material tiveram o valor do volume de adsorção calculado maior do que o valor experimental, mas que não ultrapassou 15%. Esse comportamento é observado para valores de volume adsorvido maiores que $60 \text{ cm}^3/\text{g}$.

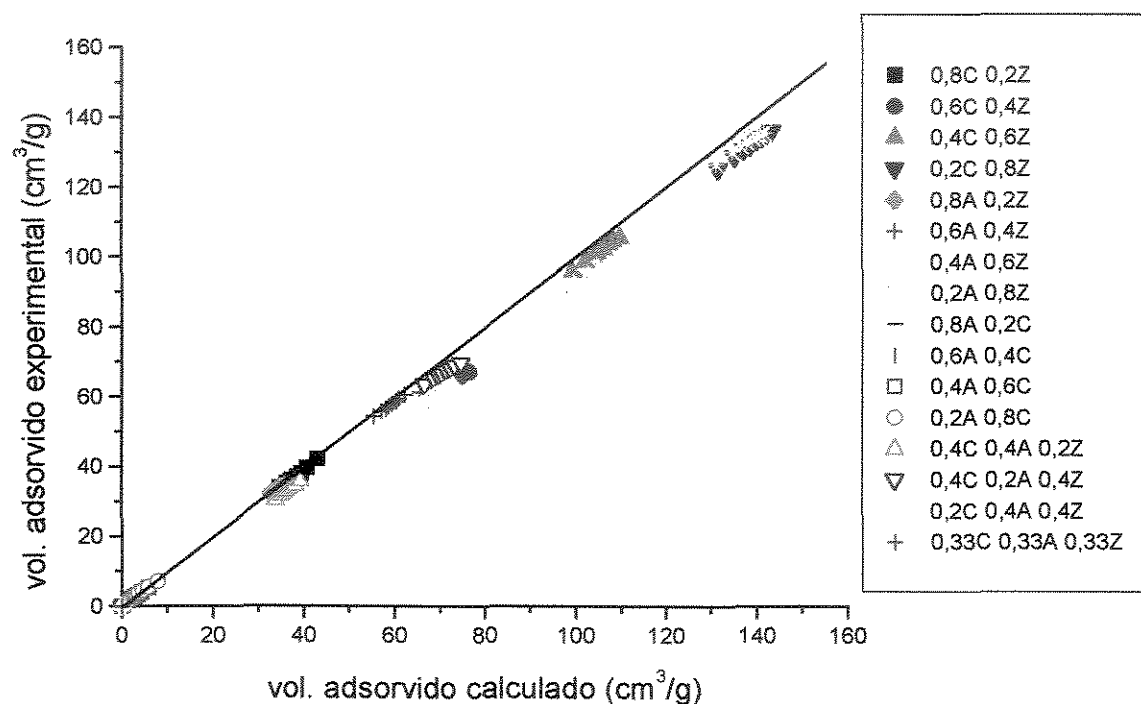


Figura 4.23 – Isotermas de adsorção experimentais e preditas pela Equação (4.10) para todas as misturas.

4.7 – Isoterma de dessorção de água

As isotermas de dessorção de água estão apresentadas nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 para os materiais puros. Essas isotermas, tanto dos materiais puros quanto das

misturas, apresentaram o mesmo comportamento obtido pelas isotermas de adsorção de Nitrogênio. As amostras submetidas à dessorção de água levaram cerca de 40 dias para alcançar o equilíbrio. Foram ajustadas pelas Equações (4.8, 4.9 e 4.11) e os dados de ajuste estão na Tabela B6 do Anexo B, bem como as curvas ajustadas (Figura B5).

Como é observado nas figuras, o ajuste das isotermas de dessorção de água não apresentaram resultados tão precisos quanto os ajustes das isotermas de adsorção de Nitrogênio, isso devido a erros experimentais durante a obtenção dos dados. Como as isotermas de adsorção de Nitrogênio são obtidas por aparelho automático, elas estão menos sujeitas a erros de medidas do que as isotermas de dessorção de águas feitas pelo método estático, nas quais são necessárias medidas em intervalos periódicos até estabilizar o peso. À medida que as amostras são levadas à pesagem, elas são submetidas à condições diferentes das condições de equilíbrio o que pode provocar erros experimentais. Esses erros têm grande influência em materiais com baixa capacidade de adsorção de umidade, como a Alumina, na qual pequenas variações nas medidas experimentais provocam erros consideráveis. No caso da Alumina o mesmo comportamento foi novamente observado na repetição da isoterma para este material, como mostrado na Figura 4.26.

$$Y = A + BX + CX^{2.5} + DX^{0.5} + Ee^{-X} \quad (4.11)$$

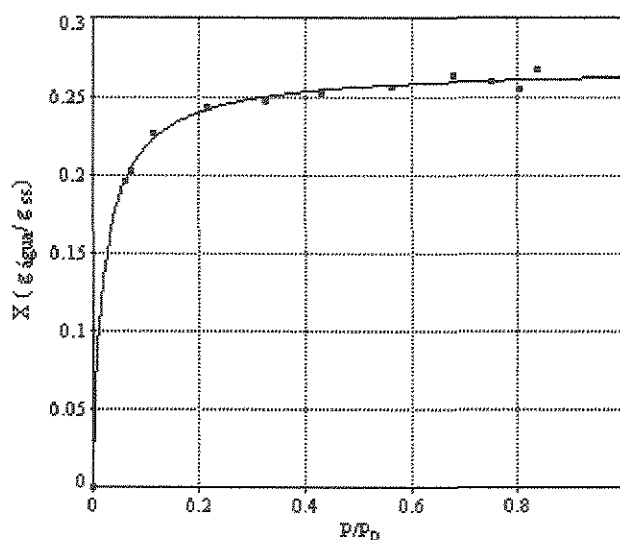


Figura 4.24 – Isoterma de dessorção de água para Zeólita NaY pura e ajustada pela Eq.(4.8).

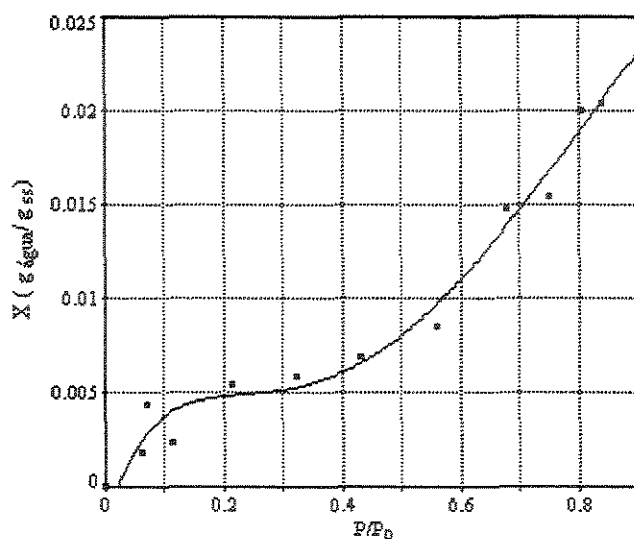
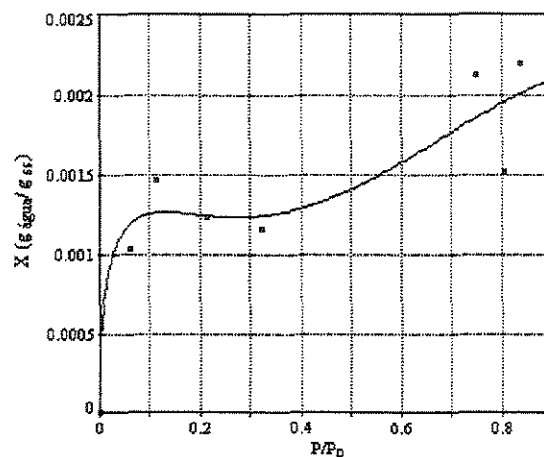
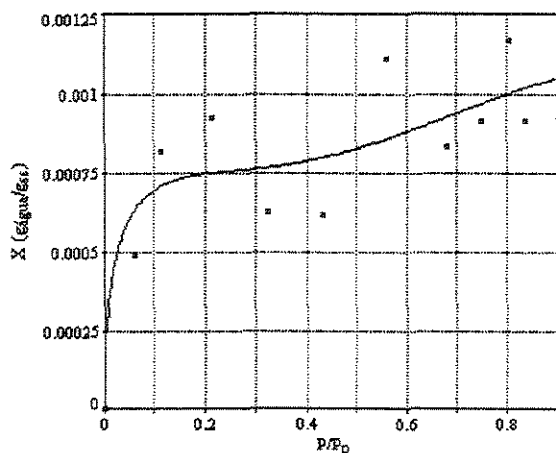


Figura 4.25 – Isoterma de dessorção de água para o Caulim puro e ajustada pela Eq. (4.9).



(Repetição)

Figura 4.26 – Isotermas de dessorção de água para a Alumina pura e ajustadas pela Equação (4.11).

4.8 – Umidade adsorvida

Os dados experimentais de umidade adsorvida dos materiais, calculados a partir de dados de dessorção de água, estão apresentados nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 para as

misturas binárias e na Figura 4.30 para todas as amostras. A umidade adsorvida das misturas se comportou de acordo com as equações propostas (Equação 4.12 e 4.13), aumentando linearmente à medida que aumenta a quantidade do material mais adsorvente, de acordo com os resultados obtidos por Souza (2001). Para visualizar o resultados de todas as misturas em relação às equações propostas foi apresentado os gráficos dos valores experimentais contra os valores calculados, tanto em função da fração mássica (Figura 4.31) como da fração volumétrica (Figura 4.32). Nos quais é possível observar que a equação em função da fração mássica prediz com bastante precisão os dados experimentais, apresentando melhores resultados do que os obtidos com a equação em função da fração volumétrica.

$$X_{ads\ mist} = \sum_{j=1}^n \omega_j \cdot X_{ads\ j} \quad (4.12)$$

$$X_{ads\ mist} = \sum_{j=1}^n \varphi_j \cdot X_{ads\ j} \quad (4.13)$$

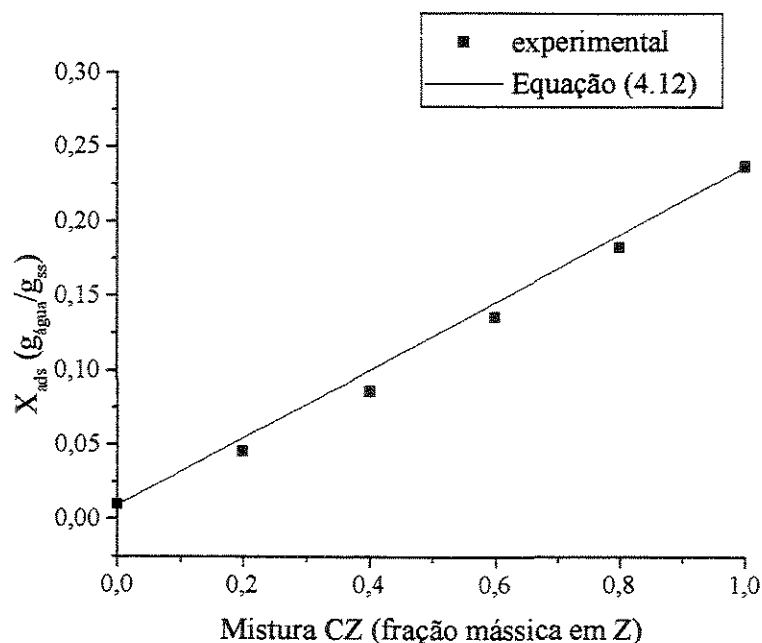


Figura 4.27 – Teor de umidade adsorvida da mistura Caulim e Zeólita, em função da fração mássica.

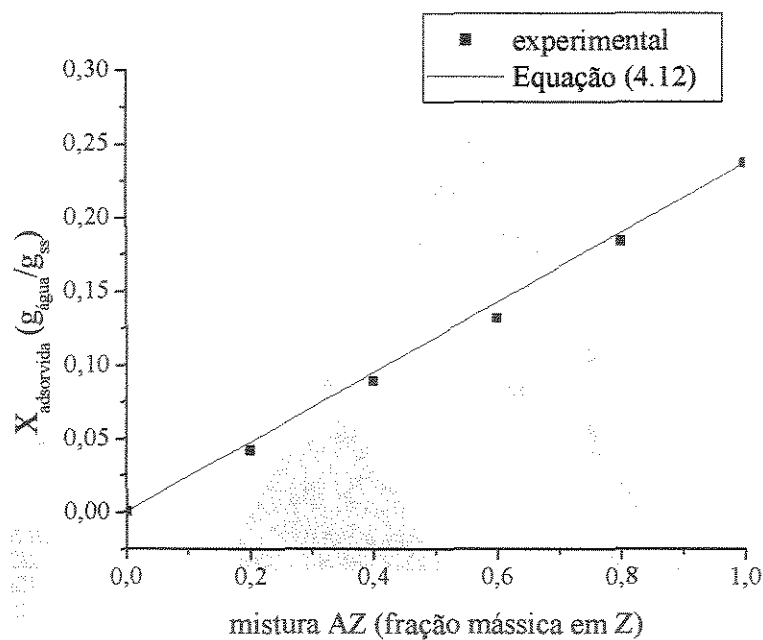


Figura 4.28 – Teor de umidade adsorvida da mistura Alumina e Zeólita, em função da fração mássica.

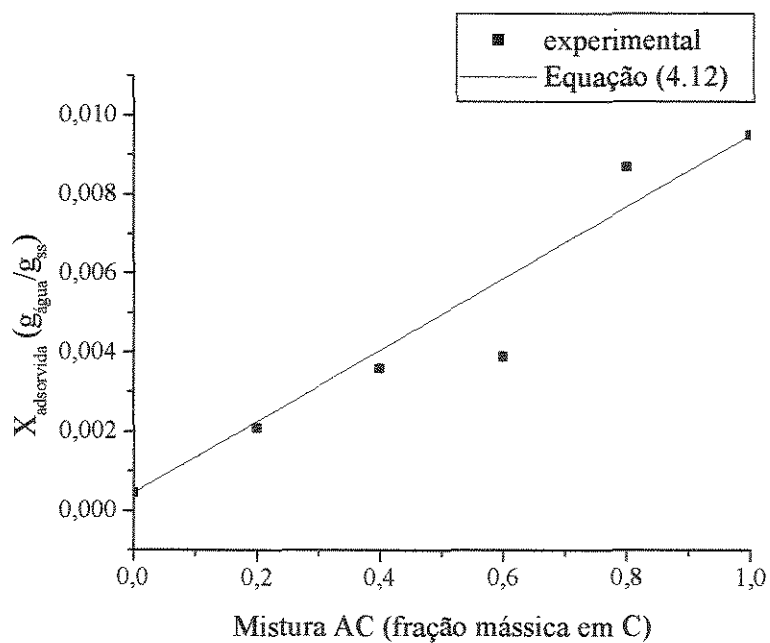


Figura 4.29 – Teor de umidade adsorvida da mistura Alumina e Caulim, em função da fração mássica.

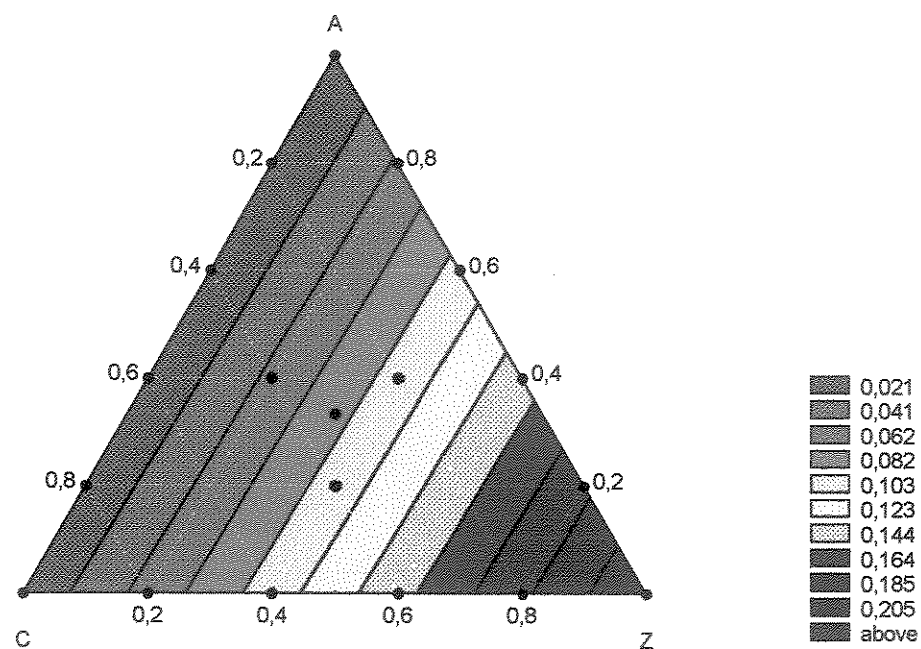


Figura 4.30 – $X_{\text{adsorvido}}$ experimental para os componentes puros, mistura binárias e ternárias.

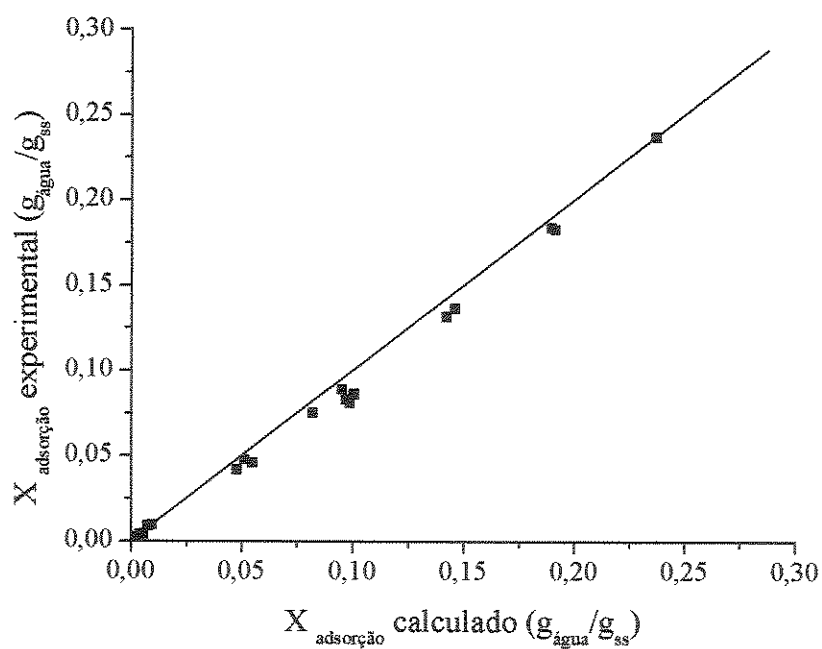


Figura 4.31 – Teor de unidade adsorvida experimental e calculada para todas as mistura em função da fração mássica.

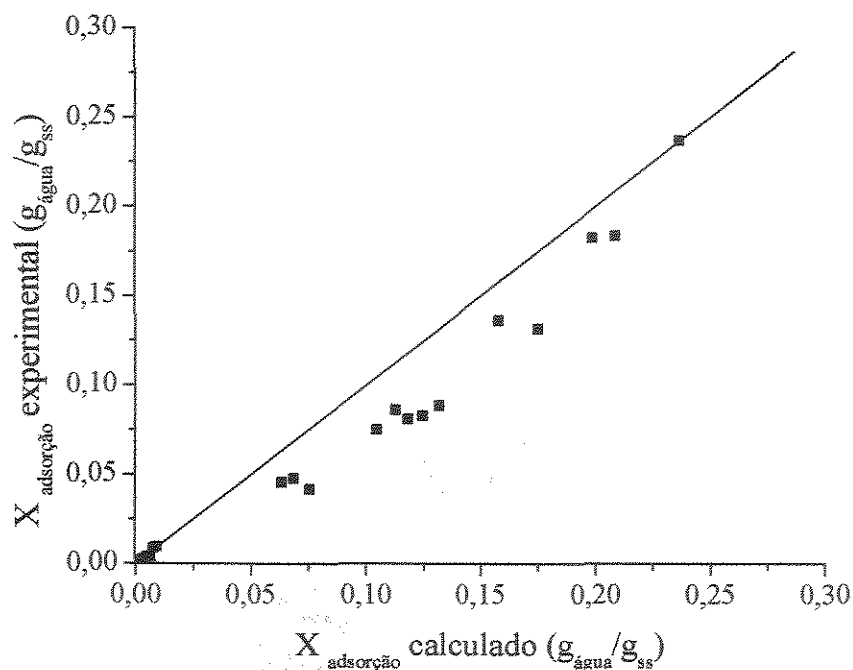


Figura 4.32 – Teor de umidade adsorvida experimental e calculada para todas as mistura em função da fração volumétrica.

4.9 – Área superficial

Os resultados de área superficial obtidos a partir dos dados de adsorção de Nitrogênio estão mostrados na Figura 4.33. Os resultados de área superficial calculados com dados das isothermas adsorção e Nitrogênio e de dessorção de água tiveram o mesmo comportamento, no qual a área superficial aumentou à medida que aumentou a quantidade do material mais microporoso, neste caso, aumentou à medida que aumentou a quantidade de Zeólita NaY. As equações propostas para prever a área superficial das misturas apresentaram boa concordância com os dados experimentais, como pode ser verificado nas Figuras 4.34 e 4.35, onde são mostrados os dados experimentais versus os valores calculados pelas Equações (4.14) e (4.15) em função da fração mássica e volumétrica, respectivamente. Também foram observados que os valores preditos em função da fração mássica apresentaram melhores resultados.

$$AS_{mist} = \sum_{j=1}^n \omega_j \cdot AS_j \quad (4.14)$$

$$AS_{mist} = \sum_{j=1}^n \varphi_j \cdot AS_j \quad (4.15)$$

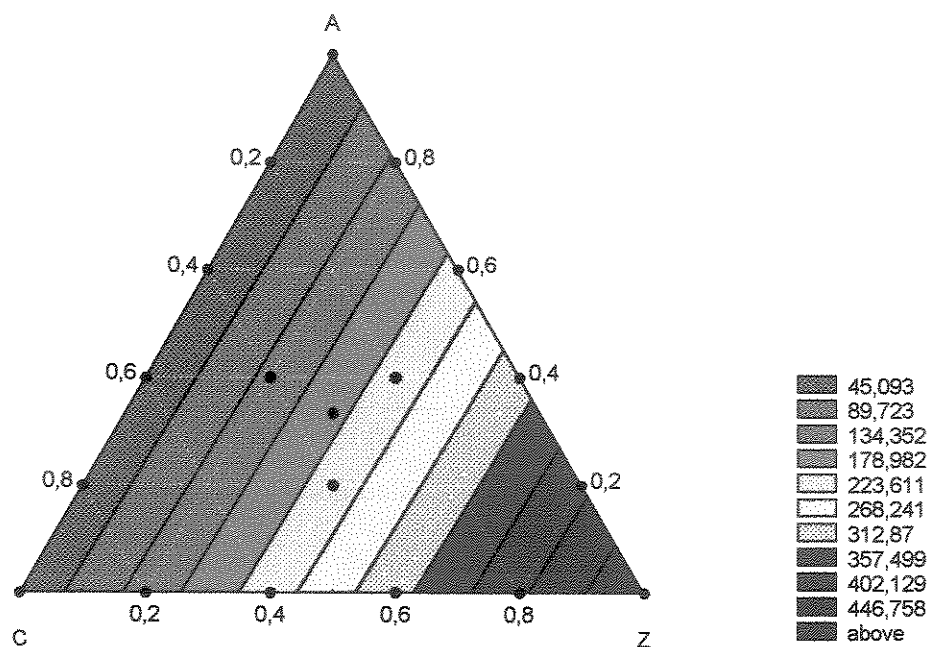


Figura 4.33 – Área superficial dos materiais Caulim, Zeólita NaY e Alumina e suas misturas, em m^2/g .

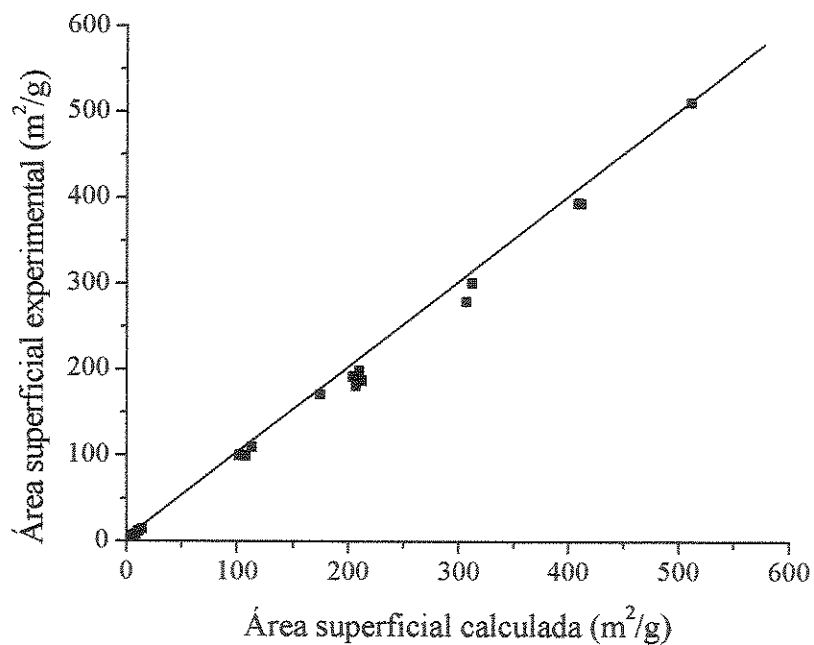


Figura 4.34 - Área superficial experimental e calculada pela Equação (4.14).

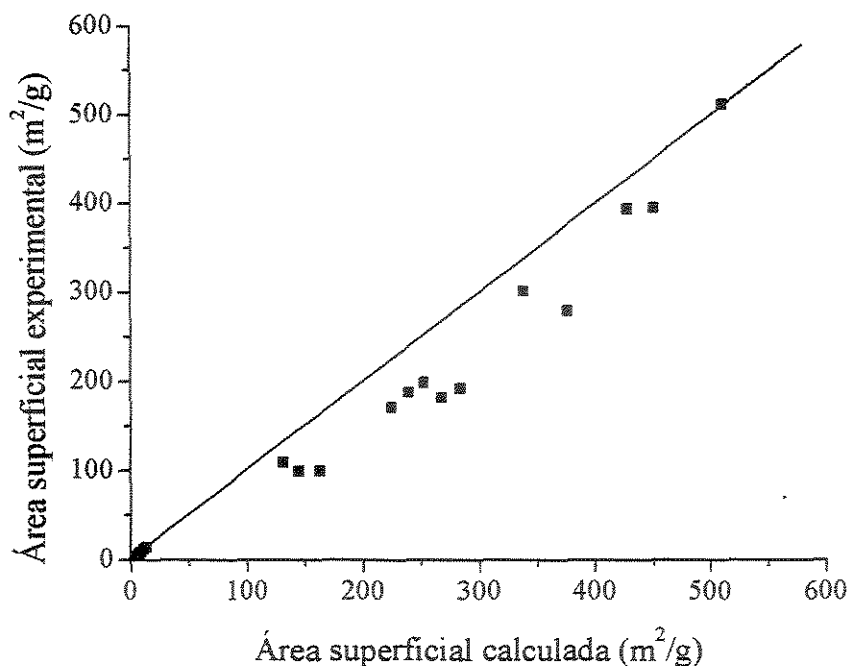


Figura 4.35 – Área superficial experimental e calculada pela Equação (4.15).

Os valores de área superficial foram calculados tanto para os dados das isotermas de adsorção de Nitrogênio como para os dados de dessorção de água. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.7, onde é possível observar uma diferença entre esses dados que pode ser justificado devido o tamanho da molécula adsorvida. A molécula de água tem uma área de seção transversal de $10,8 \text{ \AA}^2$, enquanto a molécula de nitrogênio é de $16,2 \text{ \AA}^2$ (Lowell e Shields, 1991). Esses valores de área da seção transversal justificam os resultados de área superficial obtidos pelas isotermas de dessorção de água serem maiores que os de adsorção de Nitrogênio, já que com moléculas menores a água é capaz de penetrar em poros menores que não podem ser alcançados pelas moléculas de Nitrogênio. Alguns de valores de área superficial para as misturas de Caulim e Alumina, obtidos por dessorção de água, foram menores, mas nestes casos devem ser considerados que para esses materiais as isotermas tiveram influência de erros, como mencionado anteriormente.

Os resultados de área superficial obtidos neste trabalho para o material Zeólita NaY estão dentro da faixa encontrada na literatura, de 500 a 800 m^2/g , para áreas superficial de BET medidas com N_2 (Yang, 1987).

Tabela 4.7 – Resultados de Área superficial calculados a partir das isotermas de adsorção de Nitrogênio e de dessorção de água.

Área superficial (m ² /g)				
C	Z	A	Adsorção de Nitrogênio	Dessorção de água
1	0	0	13,86	20,28
0	1	0	511,13	584,14
0	0	1	0,46	1,47
0,2	0	0,8	3,10	3,74
0,4	0	0,6	6,67	4,80
0,6	0	0,4	8,25	6,91
0,8	0	0,2	11,68	9,84
0	0,2	0,8	100,13	102,52
0	0,4	0,6	191,91	173,96
0	0,6	0,4	279,32	298,47
0	0,8	0,2	394,12	458,16
0,8	0,2	0	109,25	105,34
0,6	0,4	0	187,35	219,88
0,4	0,6	0	301,01	379,25
0,2	0,8	0	393,56	454,73
0,4	0,2	0,4	99,15	102,96
0,4	0,4	0,2	198,72	211,27
0,2	0,4	0,4	181,62	208,31
0,333	0,333	0,333	170,64	171,50

4.10 – Volume total de poro e volume de microporo

O volume total de poros e de microporos das amostras estão apresentados nas Figuras 4.36 e 4.37, respectivamente. Esses dados também apresentaram o mesmo comportamento observado para área superficial, em que o valor do volume total de poro e de microporos aumenta linearmente à medida que aumenta a quantidade do material mais microporoso. Os dados experimentais foram perfeitamente ajustados pela Equação (4.16)

em função da fração mássica, já os dados preditos pela Equação (4.17) em função da fração volumétrica não apresentaram resultados tão eficientes comparados aos primeiros. As Figuras 4.38 e 4.40 mostram claramente a concordância dos dados experimentais com os calculados pela Equação proposta em função da fração mássica.

$$V_{p\ mist} = \sum_{j=1}^n \omega_j \cdot V_{p\ j} \quad (4.16)$$

$$V_{p\ mist} = \sum_{j=1}^n \phi_j \cdot V_{p\ j} \quad (4.17)$$

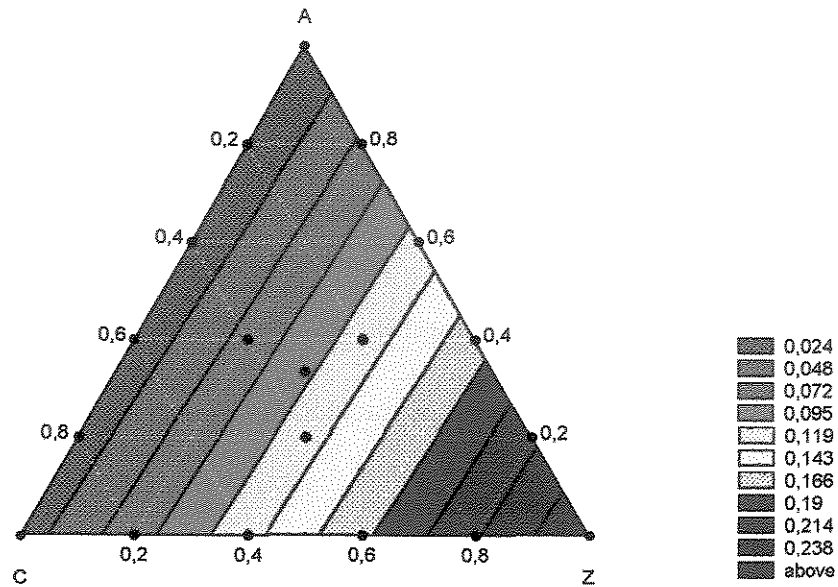


Figura 4.36 – Volume total de poros, em cm³/g.

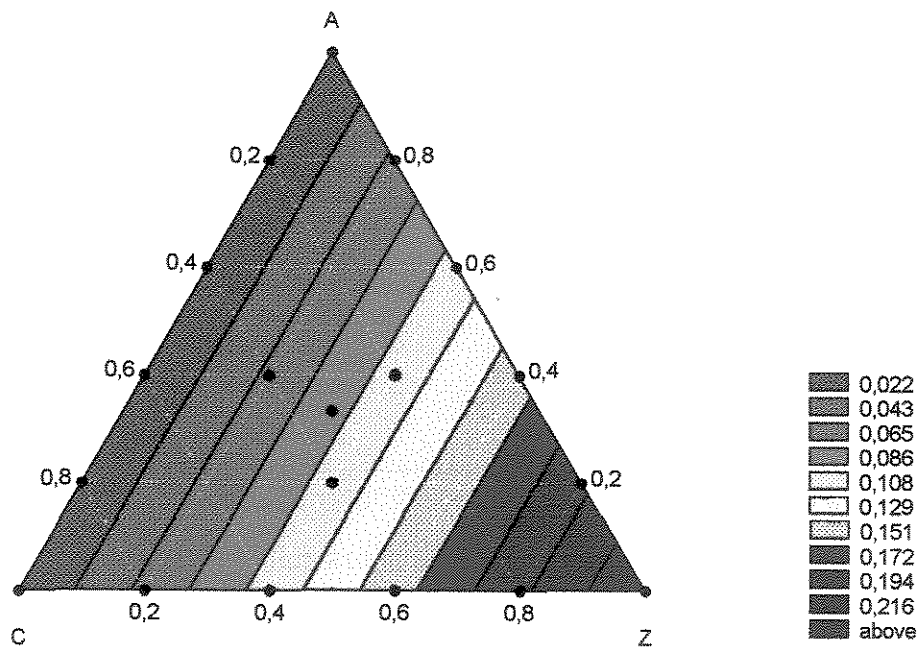


Figura 4.37 – Volume de microporos, em cm³/g.

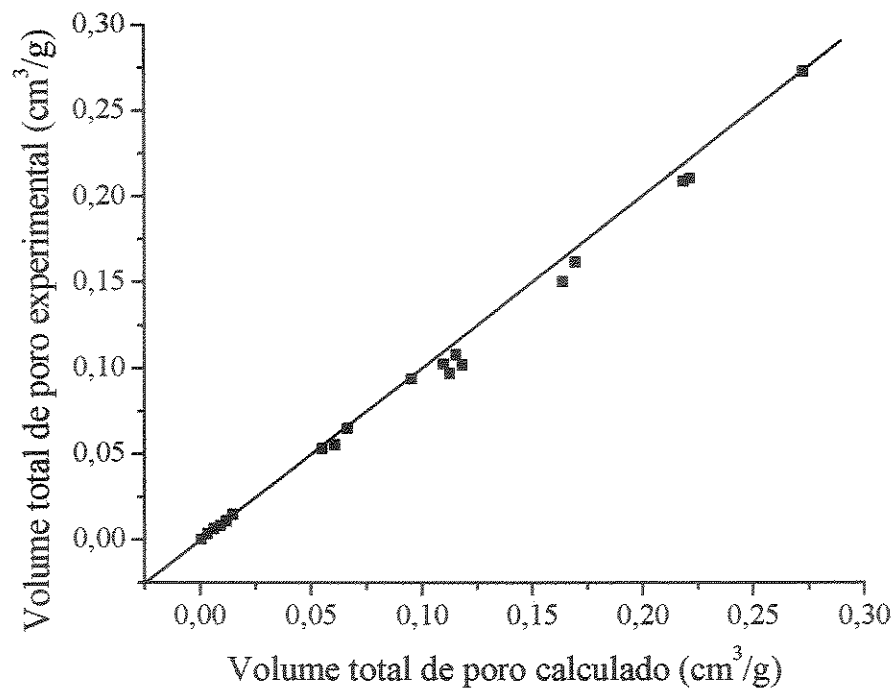


Figura 4.38 – Volume total de poros experimental e calculado pela Equação (4.16).

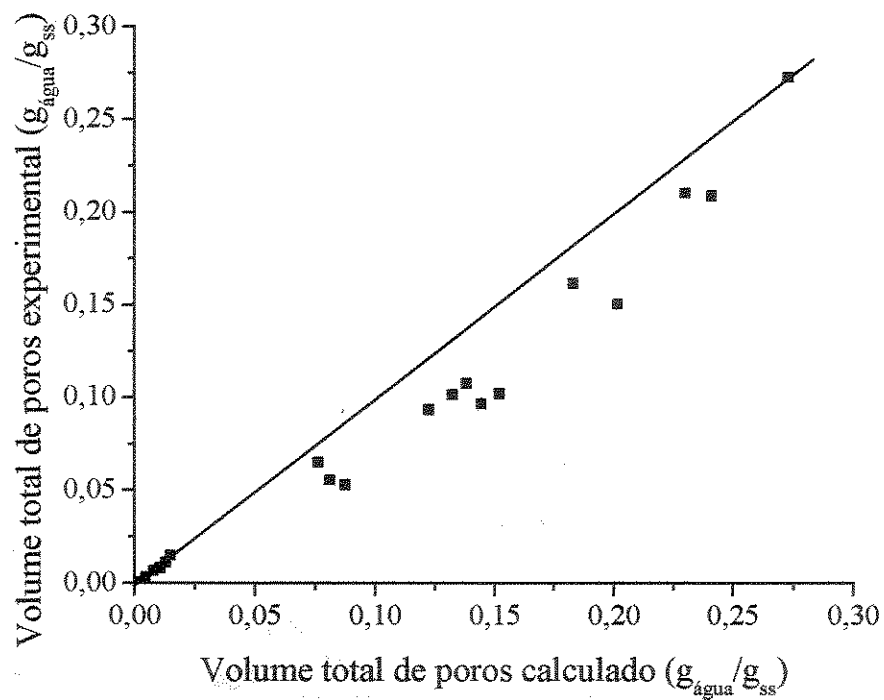


Figura 4.39 – Volume total de poros experimental e calculado pela Equação (4.17).

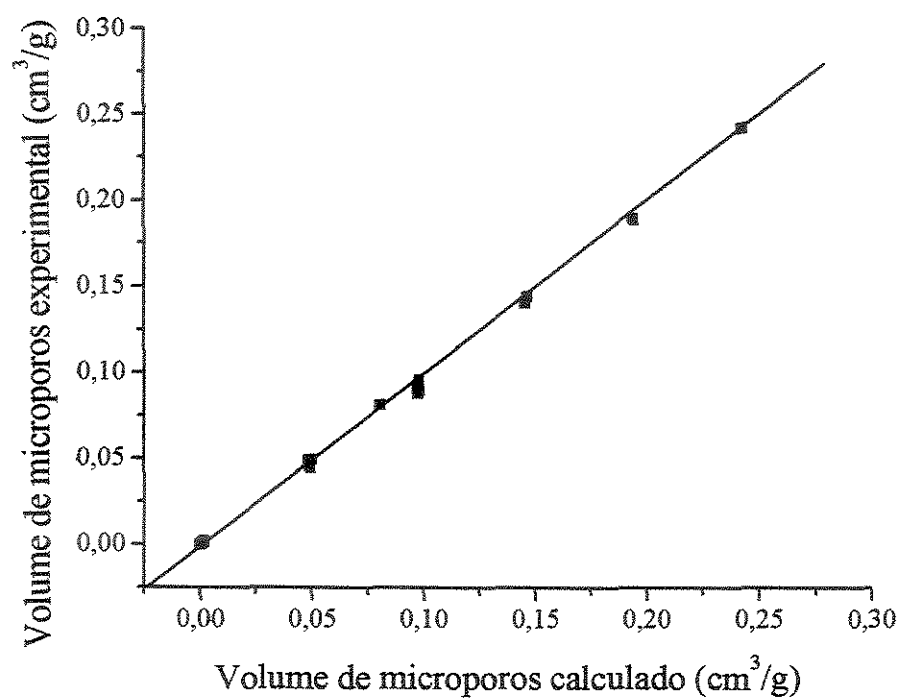


Figura 4.40 – Volume de microporos experimental e calculado pela Equação (4.16).

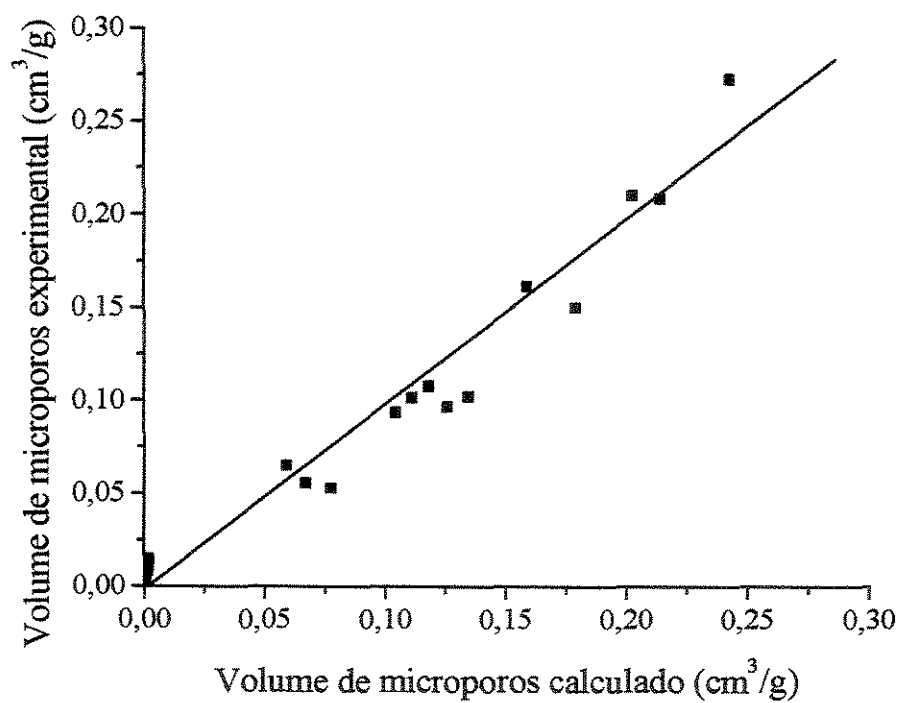


Figura 4.41 – Volume de microporos experimental e calculado pela Equação (4.17).

4.11 – Diâmetro médio de poros

O diâmetro médio de poros dos materiais obtidos (Tabela 4.8) com dados das isotermas de adsorção de Nitrogênio, utilizando se a equação de Kelvin, apresentaram valores bem menores do que os obtidos em porosímetro de Mercúrio por Souza (2001).

Tabela 4.8 – Diâmetro médio de poros

Fração mássica dos materiais			Diâmetro médio de poros (Å)
C	Z	A	
1	0	0	51,23
0	1	0	29,38
0	0	1	48,11
0,2	0	0,8	52,75
0,4	0	0,6	51,05
0,6	0	0,4	51,08
0,8	0	0,2	50,65
0	0,2	0,8	24,69
0	0,4	0,6	30,14
0	0,6	0,4	29,83
0	0,8	0,2	24,52
0,8	0,2	0	49,87
0,6	0,4	0	30,76
0,4	0,6	0	28,73
0,2	0,8	0	31,45
0,4	0,2	0,4	41,86
0,4	0,4	0,2	37,15
0,2	0,4	0,4	26,95
0,333	0,333	0,333	39,79

Ambos os valores de diâmetro médio de poros estão dentro da faixa encontrada na literatura para os métodos utilizados. A distribuição de tamanho de poros obtida por

porosímetro de Mercúrio informa o tamanho de poros maiores de 100-150 Å e por adsorção ou dessorção de Nitrogênio, para a faixa de 10-250 Å (Yang, 1987). Logo, é possível concluir que, para materiais microporos, a equação de Kelvin é mais indicada para a determinação da distribuição de tamanho de poros, pois dá resultados mais próximos aos resultados reais, já que a faixa de abrangência desta equação atinge uma parte de microporos.

4.12 – Permeabilidade intrínseca

A permeabilidade intrínseca para as misturas binárias são apresentadas nas Figuras 4.42, 4.43 e 4.44. Pela curva das Figuras 4.42 e 4.43 fica claro que a presença de Zeólita NaY na amostra controla o transporte de água através de seus microporos e em misturas que têm grandes proporções deste material, a permeabilidade intrínseca é mantida em um valor constante e muito baixo, como visto por Souza (2001).

Os valores de permeabilidade obtidos neste trabalho foram bem menores, do que os obtidos por Souza (2001). Isso devido os valores de diâmetro médio de poros utilizados para os cálculos de permeabilidade terem sido obtidos a partir da equação de Kelvin, que como dito anteriormente, consegue atingir um faixa de microporos que não é alcançada pelo porosímetro de Mercúrio. O uso desses dados diminui consideravelmente o erro no valor da permeabilidade intrínseca.

Para as misturas contendo Caulim e Alumina (Figura 4.44), a permeabilidade permaneceu praticamente constante, visto que a variação no diâmetro médio de poros destes dois materiais é pequena.

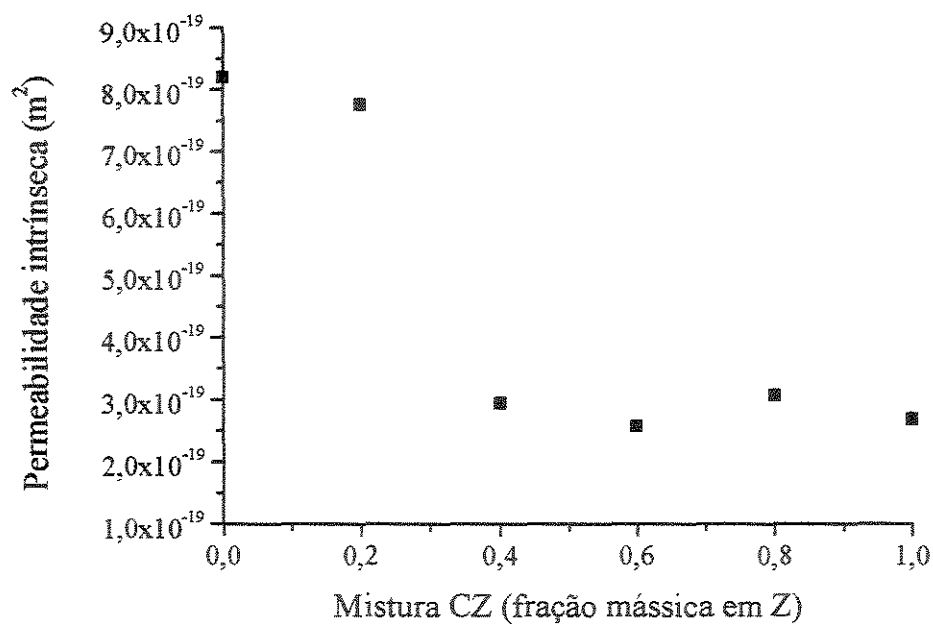


Figura 4.42 – Permeabilidade intrínseca para as misturas de Caulim e Zeólita NaY em função da fração mássica.

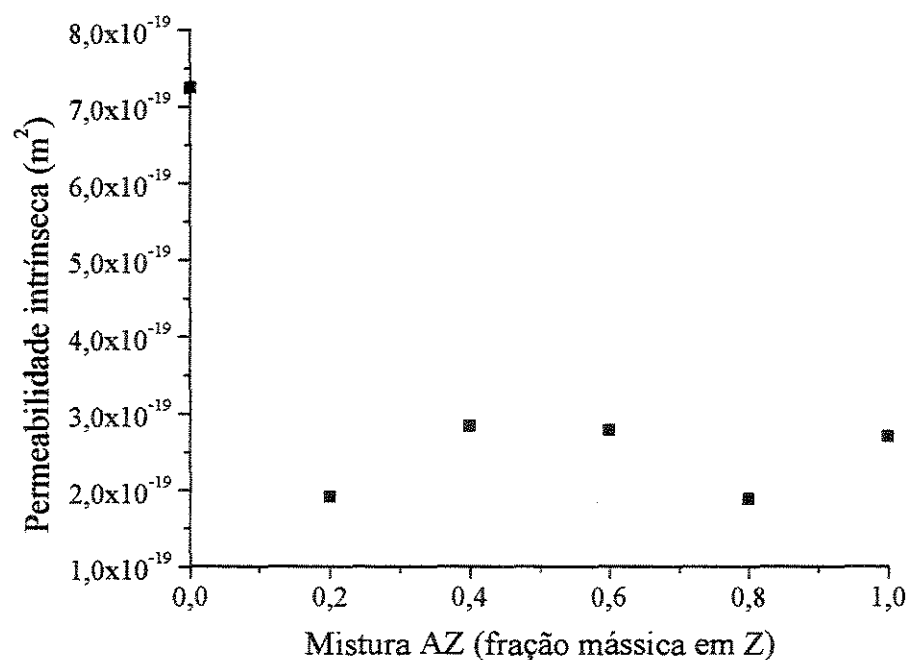


Figura 4.43 – Permeabilidade intrínseca para as misturas de Alumina e Zeólita NaY em função da fração mássica

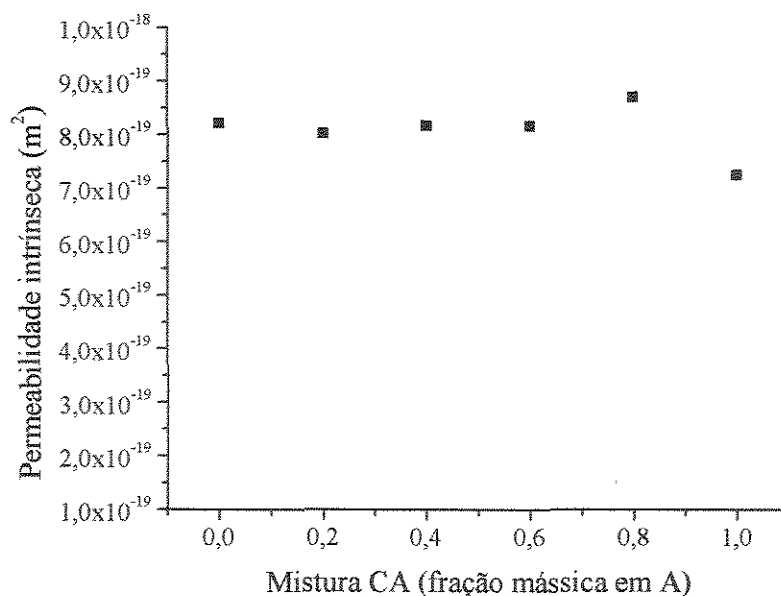


Figura 4.44 – Permeabilidade intrínseca para as misturas de Caulim e Alumina em função da fração mássica.

4.13 – Curvas de secagem

As curvas de secagem para as amostras em camada delgada, na temperatura de 120°C, estão apresentadas nas Figuras 4.45 e 4.46. As curvas de secagem propostas, inicialmente, para temperaturas de 60 e 90°C não foram realizadas, já que informações suficientes foram obtidas neste trabalho, com dados de secagem a 120°C, os quais estão de acordo com os resultados obtidos por Souza (2001) que realizou experimento de secagem para misturas de Caulim e Zeólita NaY, tanto em camada delgada como para os materiais em forma de pastilhas, nas temperaturas de 120, 150 e 200 °C. Os resultados obtidos seguiram o mesmo comportamento, no qual todas as curvas de secagem das misturas se encontraram entre as curvas de secagem dos materiais puros.

Como o comportamento das curvas de secagem seguiu a mesma tendência, optou-se por apresentar apenas as curvas de secagem para as misturas binárias de Caulim e Zeólita NaY (Figura 4.45) e para as misturas ternárias (Figura 4.6).

As curvas de secagem foram realizadas para comprovar os diferentes comportamentos de dessorção de água entre os materiais puros e as misturas. O tempo de secagem total das amostras aumentou à medida que a quantidade de Zeólita NaY na

amostra aumentou. Isso se deve ao fato da Zeólita NaY possuir microporos que controlam o processo de remoção de água dos poros. O valor de saturação inicial também foi maior para essas amostras, o que era esperado devido ao maior volume de poros presentes neste material.

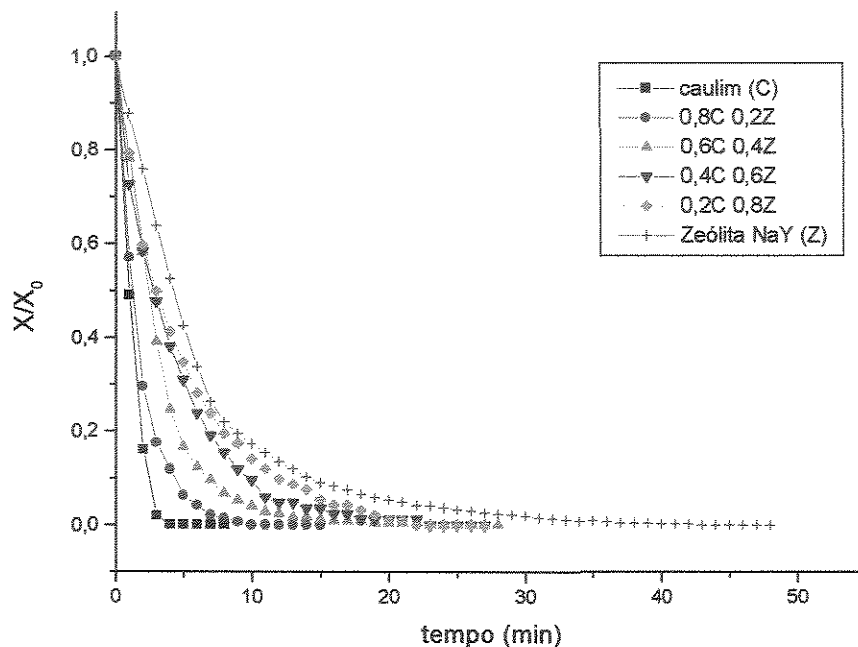


Figura 4.45 – Curvas de secagem em camadas delgadas para as misturas de Caulim e Zeólita NaY.

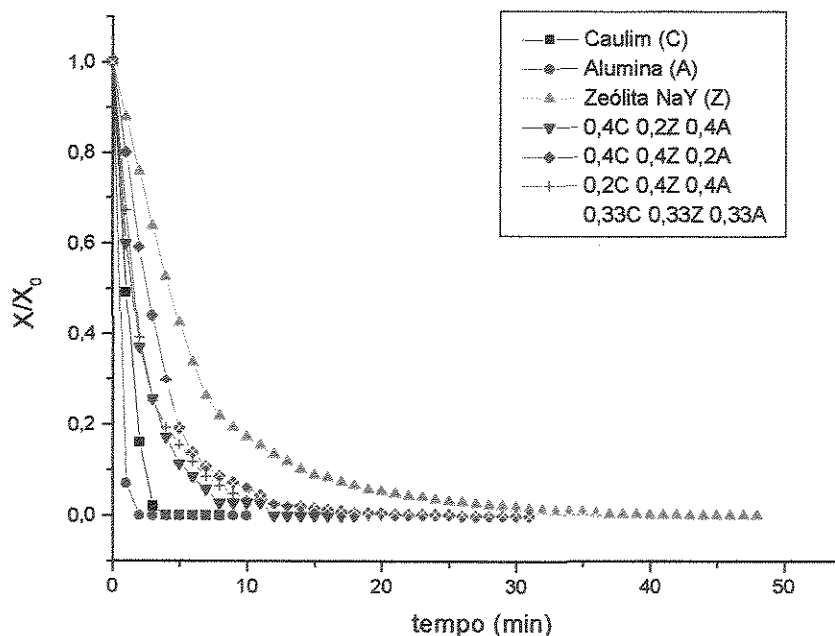


Figura 4.46 – Curvas de secagem em camadas delgadas para os materiais puros e as misturas ternárias.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As propriedades físicas avaliadas neste trabalho apresentaram comportamento de acordo com as equações propostas, exceto as propriedades físicas que são influenciadas pela forma de empacotamento das partículas, como é o caso da densidade *bulk*. A permeabilidade intrínseca também não segue as regras de misturas propostas, já que é uma medida relacionada diretamente com a distribuição de tamanho de poros e a mesma é fortemente controlada pela presença de microporos.

As equações propostas que determinam as propriedades das misturas a partir das propriedades dos materiais puros podem ser utilizadas tanto em função da fração mássica como da fração volumétrica. Entretanto, as propriedades físicas de misturas preditas com equações relacionadas à fração mássica apresentaram melhores resultados.

As equações propostas para a densidade *bulk* não apresentaram resultados tão eficientes para determinadas misturas. Essa propriedade é significativamente influenciada pela forma e o tamanho das partículas e pela forma de empacotamento sofrido pelas mesmas. Como as equações propostas não levam em conta interações entre os materiais, não devem ser aplicadas a propriedades onde essas interações sejam significativas.

Os resultados obtidos com os dados fornecidos pelas isotermas de adsorção e dessorção se mostraram muito eficiente na caracterização de materiais porosos. As propriedades obtidas a partir desses dados foram área superficial, umidade de adsorção, volume total de poros e de microporos e os dados experimentais dessas propriedades se ajustaram muito bem às equações propostas em função da fração mássica, comprovando a eficiência das equações sugeridas.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como as equações propostas tiveram boa concordância na predição das propriedades das misturas estudadas neste trabalho (exceto para densidade *bulk* e permeabilidade intrínseca), sugere-se estender essa metodologia ao quarto componente, podendo ser a Sílica, conforme estudos iniciados por van der Sander (1998) e, com isso, obter informações suficientes para a caracterização de um sólido multicomponente que possa ser aplicada ao estudo sobre o transporte de água nos poros em materiais multicomponentes.

Como essas propriedades dos sólidos estudadas estão relacionadas ao modelo de difusividade efetiva de água em sólidos monocomponentes proposto por Silva *et al.* (2000), sugere-se aplicá-las para testar este modelo de difusividade de água estendido a sólidos multicomponentes. Este modelo se baseia no cálculo do coeficiente de difusão na superfície e no poro, utilizando as propriedades estudadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, E. C., GELDART, D. The use of density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*, V. 102, p. 151-165, 1999.
- ALUMINA REFINERIES AND PRODUCERS OF THE WORLD. Duesseldorf: Aluminium, 1992.
- CARO, J. , NOACK, M., KOLSCH, P., SCHAFER, R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. *Microporous and mesoporous materials*. v. 38, p. 3-24, 2000.
- CLIFT, R. Powder technology and particle science. *Powder Technology* v. 88, p. 335-339, 1996.
- COUTURE, F.; JOMAA, W.; PUIGALLI, J.R. Drying behaviour as influenced by the relative permeability relations. *Proceedings of the 9th International Drying Symposium*, 1994, p.263-276.
- DULLIEN, F.A.L. *Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure*. 2.ed. Academic Press Limited, London, 1992. Cap. 2: Capillarity in Porous Media, p.122-128 e 176-183.
- EPSTEIN N. On tortuosity and factor in diffusion though porous media. *Chemical engineering Science*, Vol. 44. No. 3, p. 777-779, 1989.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of the national of standards – A. Physics and Chemistry*, v. 81a, n. 1, p. 89-96, 1977.
- HUBER CORPORATION, *Kaolin clays and their industrial users*, New York: Huber, 1955, 214p.
- KARGER, J.; RUTHVEN, D.M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, John Wiley & sons: New York, 1992, 605p
- KEEY, R.B. *Drying of loose and particulate materials*. Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1992cap.2: Particle properties, p. 11-27.

KROES, B. *The influence of material properties on drying kinetics*. Eindhoven: Technical University of Eindhoven, 1999. 138 p. Tese (Doutorado)

LEÓN Y LEON, C. A., New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in colloid Interface science*, 1998, v. 76-77, p. 341-372.

LOWELL S.; SHIELDS J.E. *Powder surface area and porosity*. 3rd edition, London: Chapman & Hall, 1991, 256 p.

MOHSENIN N.N. Physical properties of plant and animal material. *Structure, physical characteristics and breach science publishes*. p. 73-75, 1970

RASSOULY, S.M.K. The packing density of perfect binary mixture. *Powder Technology*, v. 103, p. 145-150, 1999.

van der SANDEN, S. C. T.; COUMANS, W. J. e KERHKOLF, J. A. M. Desorption isotherms and diffusion coefficients of catalytic materials. *Proceedings of the 11th International Drying Symposium*, 1998. p.762-769.

SANTOS, P. S., *Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileira*, vol.1, São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975, 340 p.

SILVA, M.A.; KERKHOF, P.J.A.M.; COUMANS, W.J. Estimation of effective diffusivity in drying of heterogeneous porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.39, n.5, p.1443-1452, 2000 a.

SILVA, M.A.; KERKHOF, P.J.A.M; COUMANS, W.J. Influência das propriedades físicas no comportamento da difusividade de sólidos porosos. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2000 b.

SOUZA,F.V. *Propriedades estruturais de misturas binárias de sólidos*. Campinas: Universidade estadual de Campinas, SP. 2001. 119p. Dissertação de Mestrado.

STOCKER, M. Microporous and mesoporous membranes and membrane systems. *Microporous and mesoporous materials*. v. 38, p. 1, 2000.

STRUMILLO, C., KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York:

Gordon and Breach Science Publishers, 1986. Cap. I: Material and gas properties, p. 1-36.

TEUNOU, E., FITZPARTRICK, J.J., SYNNOTT, E.C. Characterisation of food powder flowability. *Journal of Food Engineering*, v. 39, p. 31-37, 1999.

WALKER, G.S., PYKE, D.S., WERRETT, C.R., WILLIAMS, E., BHATTACHARYA, A.K. Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques. *Applied Surface Science*, v.147, p. 228-234, 1999.

WEBB, P.A., ORR C. *Analytical methods in fine particle technology*. 1.ed., 1997. Cap. III e V, p. 53-153 e p. 193-199.

WEITKANP, Zeolite and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, p. 175-188, 1999.

van der WEL, P. G. J. Trends in powder technology. *Powder Handling & Processing*, v. 10, p. 139-142, 1998.

YANG, R.T. *Gas separation by adsorption processes*. Boston: Butterworth Publishers, 1987, vol.1, cap.2, p.9-39.

YU, A.B., BRIDGWATER, J., BURBIDGE, A. On de modelling of the packing of fine particles. *Powder Technology*, v. 92, p. 185-194, 1997.

ANEXO A

Tabela A1 – Quantidade em massa para o preparo das amostras.

Amostra	Materiais (g)		
	Caulim	Zeólita NaY	Alumina
1	30,000	-	-
2	-	30,0000	-
3	-	-	50,0000
4	12,0041	-	48,0007
5	24,0037	-	36,0032
6	18,0005	-	12,0080
7	24,0002	-	6,0003
8	-	20,0021	80,0015
9	-	26,1362	39,2038
10	-	24,7909	16,5265
11	-	33,1254	8,2817
12	23,1856	5,7971	-
13	17,2863	11,5242	-
14	11,9696	17,9524	-
15	6,1968	24,7865	-
16	15,1696	7,5849	15,1699
17	14,0437	14,0459	7,0239
18	9,1809	18,3621	18,3627
19	14,5040	14,5043	14,5046

Tabela A2 – Massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Caulim.

Massa utilizada (g)	Pressão (ton)	Massa da pastilha (g)	ρ_{bulk} (g/cm ³)
0,90	0,4	0,8745	0,9632
		0,8734	0,9620
		0,8768	0,9657
		0,8714	0,9598
1,00	0,8	0,9705	1,0690
		0,9745	1,0734
		0,9668	1,0649
		0,9646	1,0625
1,20	1,2	1,1628	1,2808
		1,1722	1,2911
		1,1626	1,2805
		1,1754	1,2946
1,40	1,6	1,3584	1,4962
		1,3575	1,4952
		1,3618	1,4999
		1,3563	1,4939
1,60	4,0	1,5518	1,7092
		1,5463	1,7032
		1,5606	1,7189
		1,5692	1,7284
1,80	6,0	1,7386	1,9150
		1,7390	1,9154
		1,7543	1,9323
		1,7489	1,9263

Tabela A3 – Massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Zeólita NaY.

Massa utilizada (g)	Pressão (ton)	Massa da pastilha (g)	ρ_{bulk} (g/cm ³)
0,80	0,4	0,6720	0,7402
		0,6770	0,7457
		0,6760	0,7446
		0,6743	0,7427
0,90	2,0	0,7562	0,8329
		0,7542	0,8307
		0,7509	0,8271
		0,7594	0,8364
1,00	4,0	0,8538	0,9404
		0,8378	0,9228
		0,8476	0,9336
		0,8464	0,9323
1,10	7,0	0,9067	0,9987
		0,9202	1,0135
		0,9187	1,0119
		0,9077	0,9998

Tabela A4 – Massas utilizadas para o preparo das pastilhas de Alumina.

Massa utilizada (g)	Pressão (ton)	Massa da pastilha (g)	ρ_{bulk} (g/cm ³)
1,60	3,0	1,5644	1,7231
		1,5187	1,6720
		1,5584	1,7165
		1,5641	1,7228
1,70	4,5	1,6700	1,8394
		1,6695	1,8389
		1,6705	1,8400
		1,6680	1,8372
1,80	6,0	1,7678	1,9472
		1,7797	1,9602
		1,7724	1,9522
		1,7651	1,9442
1,90	8,0	1,8727	2,0627
		1,8703	2,0600
		1,8629	2,0519
		1,8719	2,0618

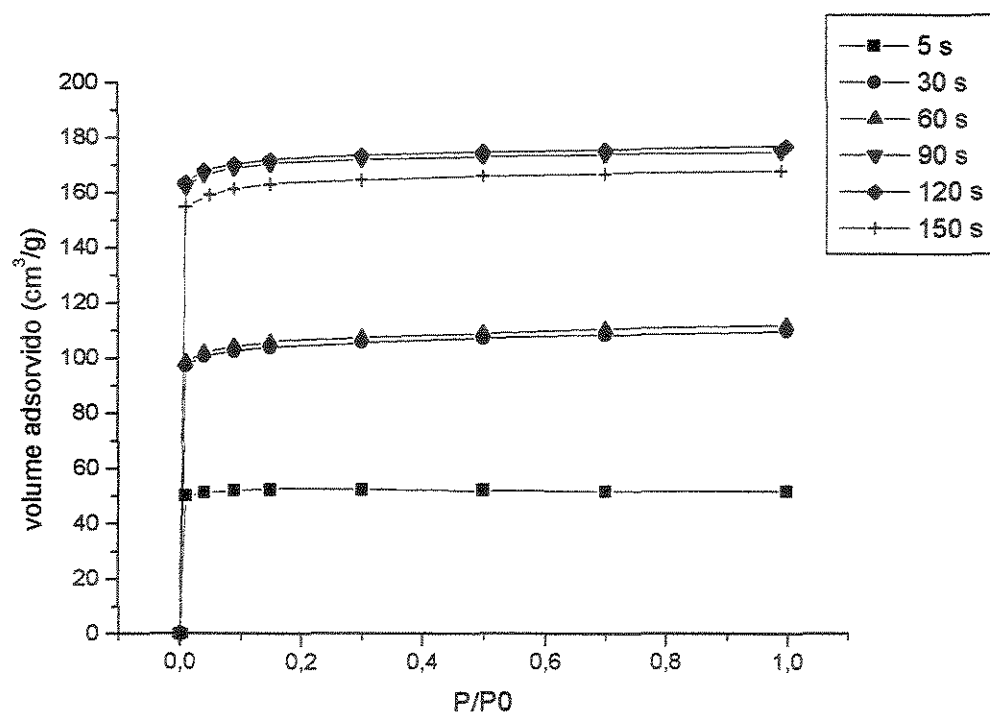


Figura A1 – Isoterma de adsorção de Nitrogênio com tempo de equilíbrio variando de 5, 30, 60, 90, 120 e 150 segundos, para a Zeólita NaY.

ANEXO B

Tabela B1 – Resultados da distribuição de tamanho de partículas de Zeólita NaY pura.

Result: Analysis Table							
ID: zeolita 300RF		Run No: 1		Measured: 30/1/02 14:56			
File: ZEOLITA2		Rec. No: 1		Analysed: 30/1/02 14:56			
Path: C:\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs: 19.6 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse				Residual: 0.349 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0075 %Vol		Density = 1.901 g/cm ³		S.S.A = 1.2558 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 5.94 μ m		D[3, 2] = 2.51 μ m			
D(v, 0.1) = 1.28 μ m		D(v, 0.5) = 3.41 μ m		D(v, 0.9) = 9.80 μ m			
Span = 2.496E+00		Uniformity = 1.144E+00					
Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	2.11	9.00	88.45	120.67	99.69
0.06	0.00	0.78	3.05	10.48	91.04	140.58	99.81
0.07	0.00	0.91	4.49	12.21	92.94	163.77	99.89
0.08	0.00	1.06	6.50	14.22	94.35	190.80	99.94
0.09	0.00	1.24	9.21	16.57	95.42	222.28	99.98
0.11	0.00	1.44	12.76	19.31	96.29	258.95	99.99
0.13	0.00	1.68	17.27	22.49	97.00	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	22.83	26.20	97.58	351.46	100.00
0.17	0.01	2.28	29.40	30.53	98.04	409.45	100.00
0.20	0.03	2.65	36.80	35.56	98.39	477.01	100.00
0.23	0.06	3.09	44.70	41.43	98.64	555.71	100.00
0.27	0.13	3.60	52.76	48.27	98.81	647.41	100.00
0.31	0.24	4.19	60.62	56.23	98.93	754.23	100.00
0.36	0.40	4.88	68.02	65.51	99.09	878.67	100.00
0.42	0.63	5.69	74.79	76.32	99.24		
0.49	0.97	6.63	80.45	88.91	99.40		
0.58	1.45	7.72	84.97	103.58	99.56		

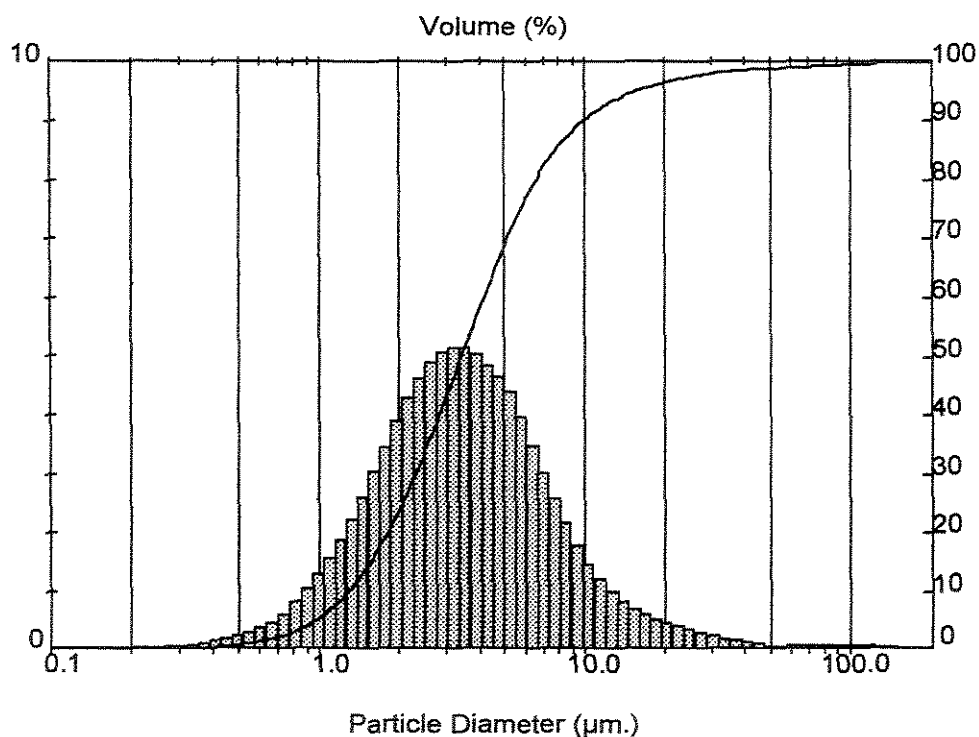


Figura B1 – Distribuição de tamanho de partículas de Zeólita NaY pura.

Tabela B2 – Resultados da distribuição de tamanho de partículas de Caulim puro.

Result: Analysis Table							
ID: caulim		Run No: 2		Measured: 6/2/02 11:49			
File: CMIRLA		Rec. No: 1		Analysed: 6/2/02 11:49			
Path: C:\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 21.0 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse				Residual: 3.265 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0076 %Vol		Density = 2.600 g/cm^3		S.S.A. = 2.0121 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 5.78 um		D[3, 2] = 1.15 um			
D(v, 0.1) = 0.43 um		D(v, 0.5) = 3.52 um		D(v, 0.9) = 8.78 um			
Span = 2.374E+00		Uniformity = 1.174E+00					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	14.37	9.00	90.36	120.67	99.91
0.06	0.05	0.78	15.95	10.48	92.10	140.58	100.00
0.07	0.14	0.91	17.54	12.21	93.14	163.77	100.00
0.08	0.30	1.06	19.18	14.22	93.87	190.80	100.00
0.09	0.54	1.24	20.93	16.57	94.49	222.28	100.00
0.11	0.87	1.44	22.90	19.31	95.12	258.95	100.00
0.13	1.32	1.68	25.27	22.49	95.76	301.68	100.00
0.15	1.90	1.95	28.29	26.20	96.39	351.46	100.00
0.17	2.62	2.28	32.23	30.53	96.97	409.45	100.00
0.20	3.50	2.65	37.31	35.56	97.49	477.01	100.00
0.23	4.53	3.09	43.65	41.43	97.95	555.71	100.00
0.27	5.71	3.60	51.17	48.27	98.36	647.41	100.00
0.31	7.00	4.19	59.68	56.23	98.73	754.23	100.00
0.36	8.38	4.88	68.94	65.51	99.06	878.67	100.00
0.42	9.82	5.69	76.98	76.32	99.35		
0.49	11.30	6.63	83.17	88.91	99.59		
0.58	12.82	7.72	87.52	103.58	99.78		

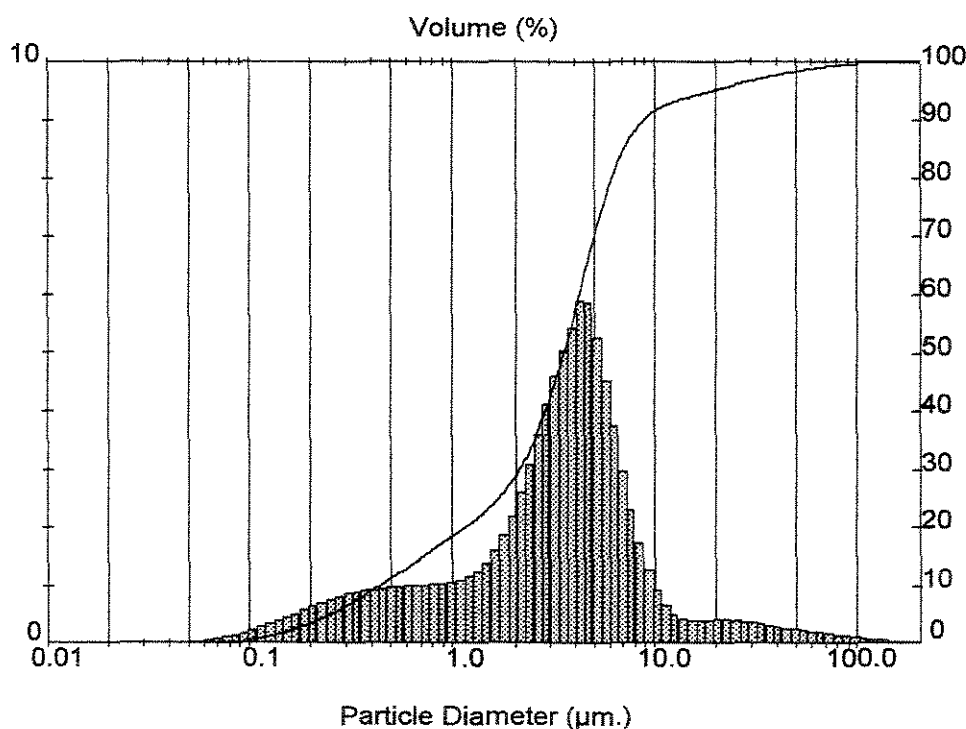
**Figura B2 – Distribuição de tamanho de partículas de Caulim puro.**

Tabela B3 – Resultados da distribuição de tamanho de partículas de Alumina pura.

Result: Analysis Table							
ID:	Run No: 2	Measured: 25/1/02 15:08					
File: ALUMINA	Rec. No: 2	Analysed: 25/1/02 15:08					
Path: C:\		Source: Analysed					
Range: 300 mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs: 18.6 %				
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.643 %				
Modifications: None							
Conc. = 0.1136 %Vol	Density = 2.600 g/cm ³	S.S.A. = 0.0555 m ² /g					
Distribution: Volume	D[4, 3] = 95.07 um	D[3, 2] = 41.56 um					
D(v, 0.1) = 18.06 um	D(v, 0.5) = 94.19 um	D(v, 0.9) = 167.20 um					
Span = 1.583E+00	Uniformity = 4.656E-01						
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.49	0.00	3.60	0.56	26.20	13.25	190.80	95.39
0.58	0.00	4.19	0.83	30.53	14.69	222.28	99.07
0.67	0.00	4.88	1.18	35.56	16.41	258.95	100.00
0.78	0.00	5.69	1.66	41.43	18.60	301.68	100.00
0.91	0.00	6.63	2.29	48.27	21.54	351.46	100.00
1.06	0.00	7.72	3.10	56.23	25.50	409.45	100.00
1.24	0.00	9.00	4.09	65.51	30.77	477.01	100.00
1.44	0.00	10.48	5.24	76.32	37.63	555.71	100.00
1.68	0.00	12.21	6.52	88.91	46.27	647.41	100.00
1.95	0.00	14.22	7.87	103.58	56.69	754.23	100.00
2.28	0.11	16.57	9.24	120.67	68.58	878.67	100.00
2.65	0.22	19.31	10.59	140.58	79.81		
3.09	0.37	22.49	11.91	163.77	88.97		

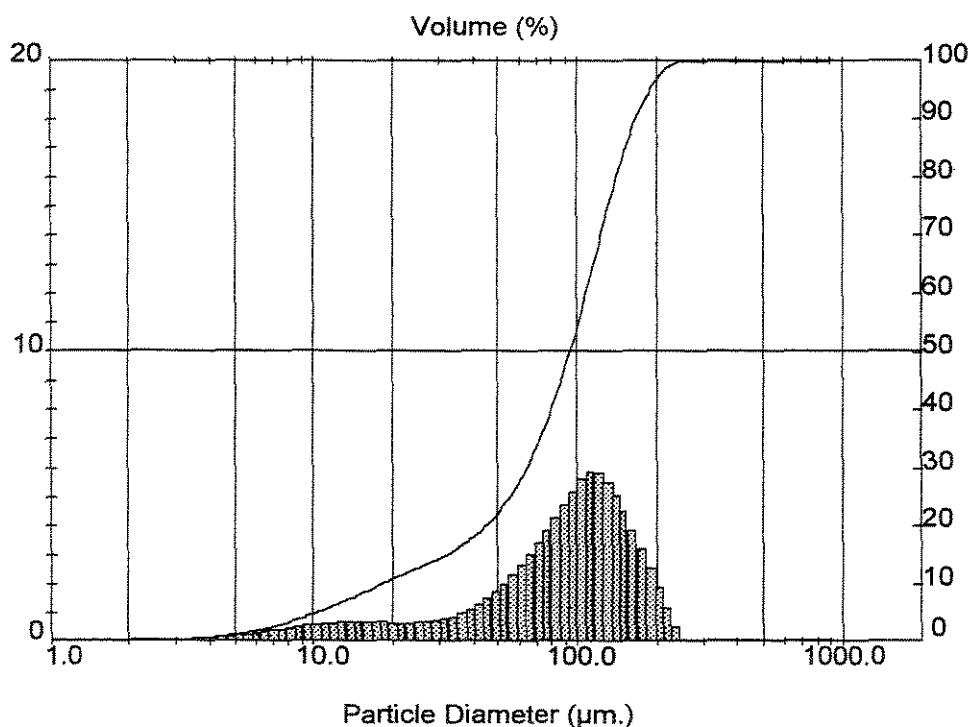
**Figura B3 – Distribuição de tamanho de partículas de Alumina pura.**

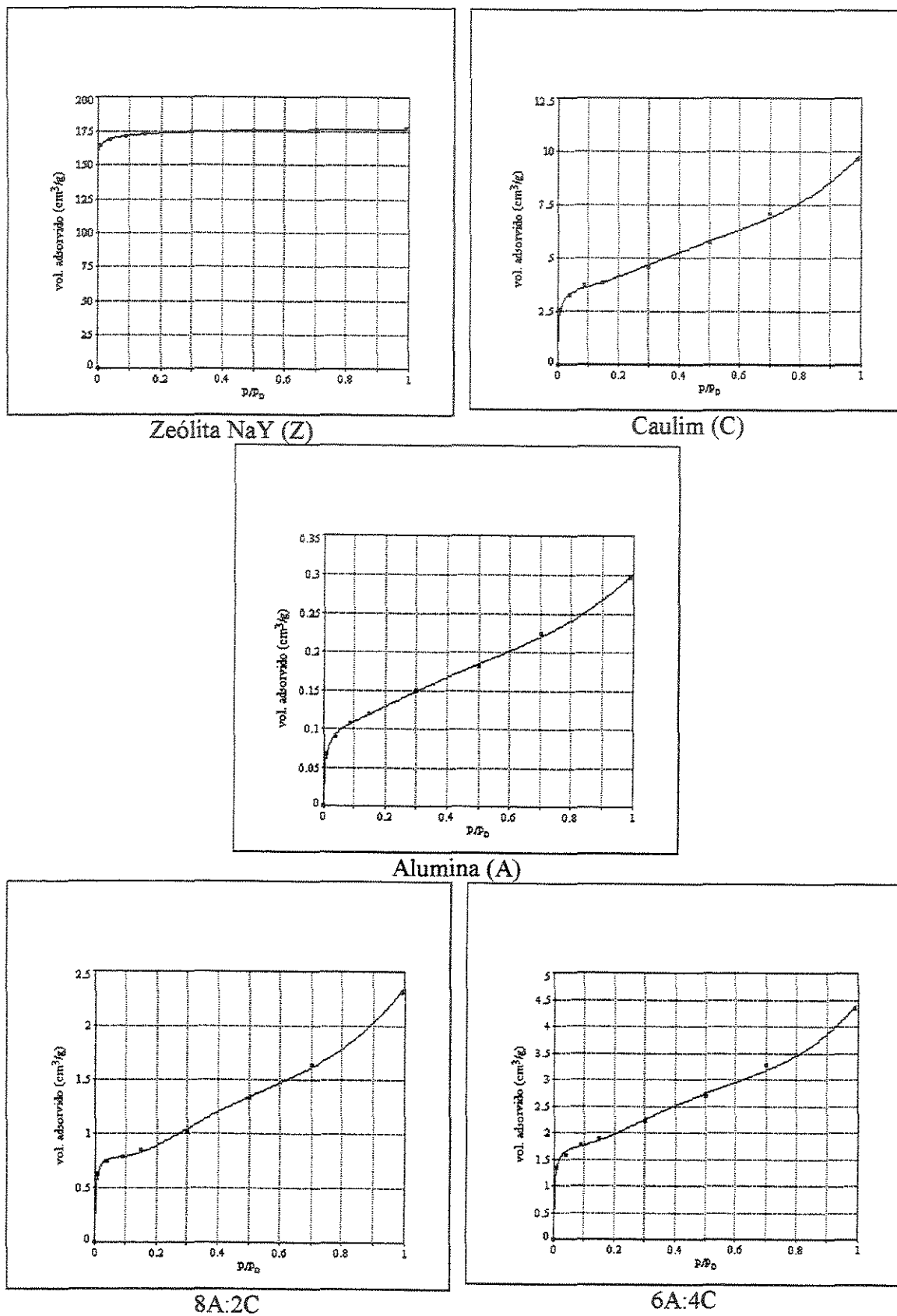
Tabela B4 – Valores de densidade real com e sem correção feita pela Equação (4.1).

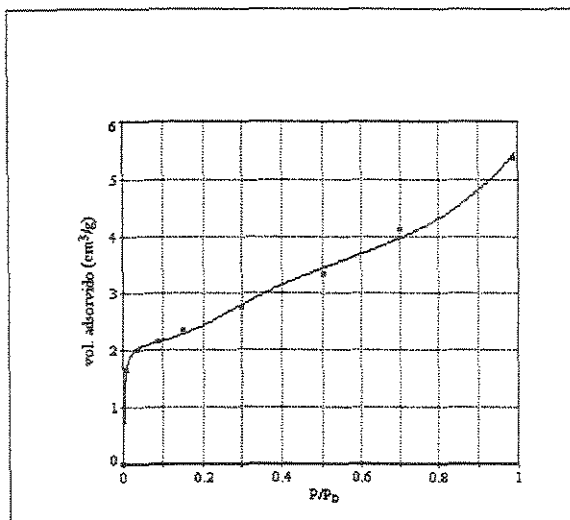
Fração mássica			Densidade real (g/cm ³)		% Erro
C	Z	A	Sem correção	Com correção	
1	0	0	2,6201	2,6294	0,35
0	1	0	1,9033	2,1016	10,42
0	0	1	3,9507	3,9514	0,02
0,2	0	0,8	3,5804	3,5842	0,11
0,4	0	0,6	3,2888	3,2958	0,21
0,6	0	0,4	3,0980	3,1057	0,25
0,8	0	0,2	2,8080	2,8169	0,32
0	0,2	0,8	3,2964	3,4055	3,31
0	0,4	0,6	2,9391	3,1092	5,79
0	0,6	0,4	2,5743	2,7673	7,50
0	0,8	0,2	2,2530	2,4653	9,42
0,8	0,2	0	2,4392	2,5039	2,65
0,6	0,4	0	2,3311	2,4342	4,42
0,4	0,6	0	2,1858	2,3348	6,82
0,2	0,8	0	2,0184	2,1869	8,35
0,4	0,2	0,4	2,8030	2,8807	2,77
0,4	0,4	0,2	2,4381	2,5583	4,93
0,2	0,4	0,4	2,6109	2,7368	4,82
0,33	0,33	0,33	2,6139	2,7321	4,52

Tabela B5 – Parâmetros das Equações (4.8) e (4.9) de ajuste das isotermas de adsorção de Nitrogênio.

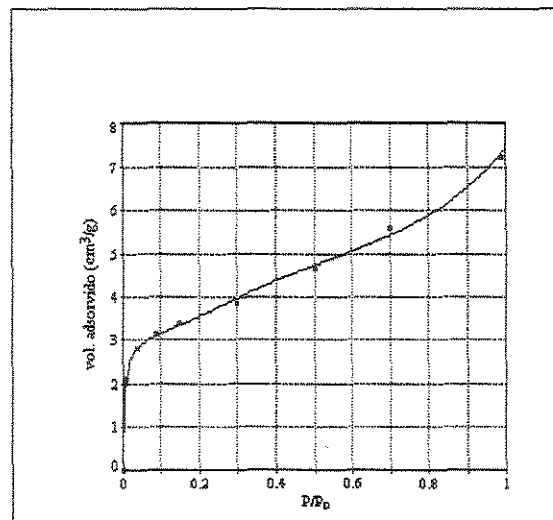
Amostra	Parâmetros das Equações (4.8) e (4.9)						
	Equação	A	B	C	D	E	R ²
Caulim (C)	4.9	524,6263	-682,491	323,7763	36,8776	-524,589	0,9987
Zeólita NaY(Z)	4.8	183,1756	0,000032	5,472981	-	-	0,9999
Alumina (A)	4.9	11,28918	-14,7819	7,032608	0,912496	-11,2883	0,9992
0,2A 0,8C	4.9	404,5437	-527,829	249,4806	29,99433	-404,511	0,9983
0,4A 0,6C	4,9	388,4798	-499,474	235,1553	24,22449	-388,447	0,9975
0,6A 0,4C	4,9	304,3876	-392,467	184,9968	19,47199	-304,36	0,9976
0,8A 0,2C	4.9	161,882	-207,713	98,10955	9,622208	-161,874	0,9992
0,2A 0,8Z	4.8	138,9133	0,002243	4,727967	-	-	0,9999
0,4A 0,6Z	4.8	102,4347	0,000029	6,319551	-	-	0,9998
0,6A 0,4Z	4.8	69,06224	0,000977	5,813553	-	-	0,9999
0,8A 0,2Z	4.8	35,60290	0,087824	5,634294	-	-	0,9999
0,2C 0,8Z	4.8	142,3841	0,000013	5,942366	-	-	0,9999
0,4C 0,6Z	4.8	109,3916	0,000236	5,343535	-	-	0,9996
0,6C 0,4Z	4.8	69,98615	0,000020	5,718299	-	-	0,9985
0,8C 0,2Z	4.8	44,33927	0,000029	6,454953	-	-	0,9897
0,4C 0,4A 0,2Z	4.8	37,93150	0,000738	5,96954	-	-	0,9981
0,4C 0,2A 0,4Z	4.8	72,13272	0,000919	5,568666	-	-	0,9995
0,2C 0,4A 0,4Z	4.8	65,25263	0,005469	5,188311	-	-	0,9998
0,33C0,33A0,33Z	4.8	63,08590	0,00039	5,877369	-	-	0,9991

Figura B4 – Isotermas de adsorção de Nitrogênio ajustadas.

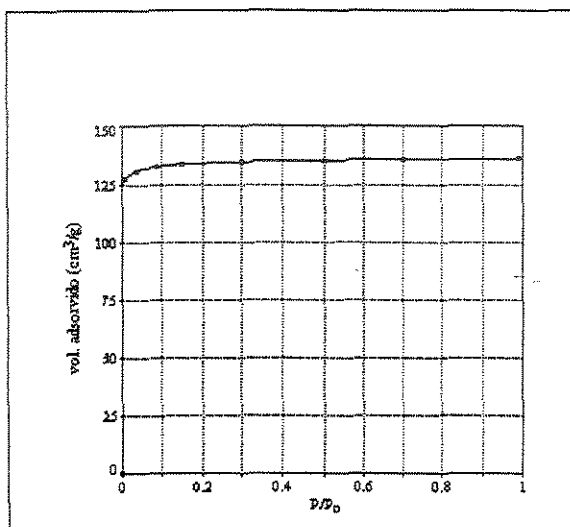




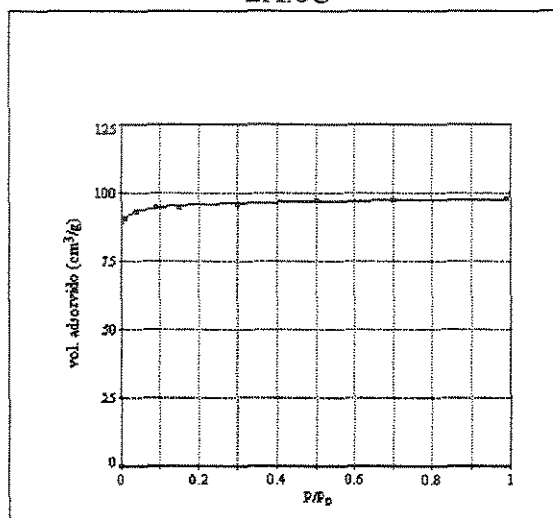
4A:6C



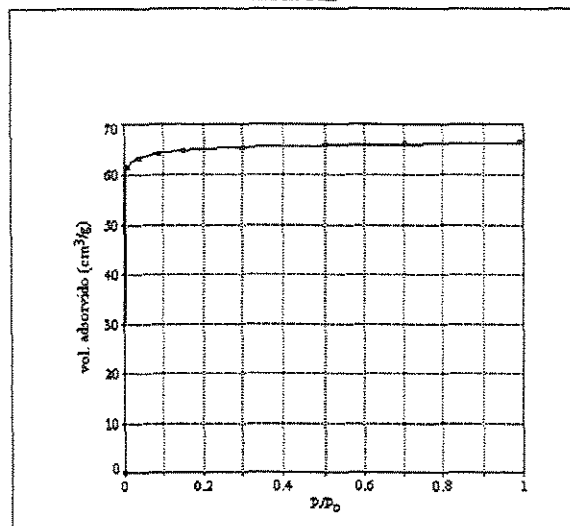
2A:8C



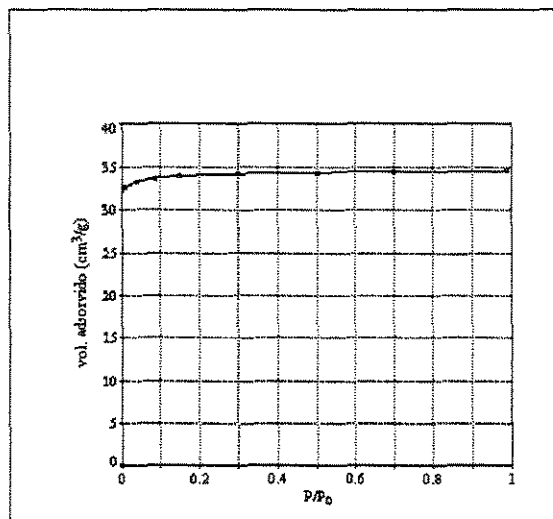
2A:8Z



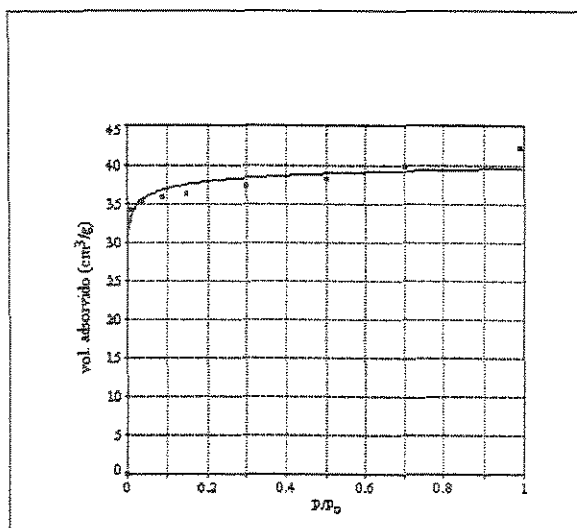
4A:6Z



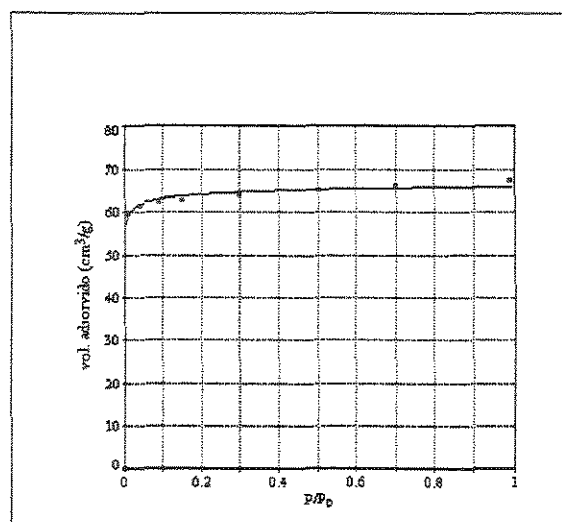
6A:4Z



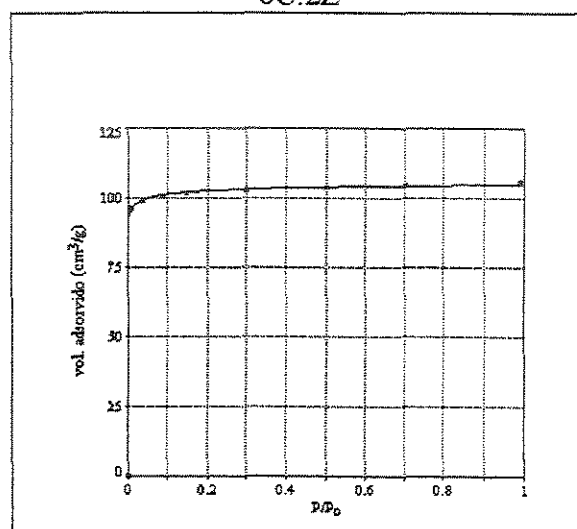
8A:2Z



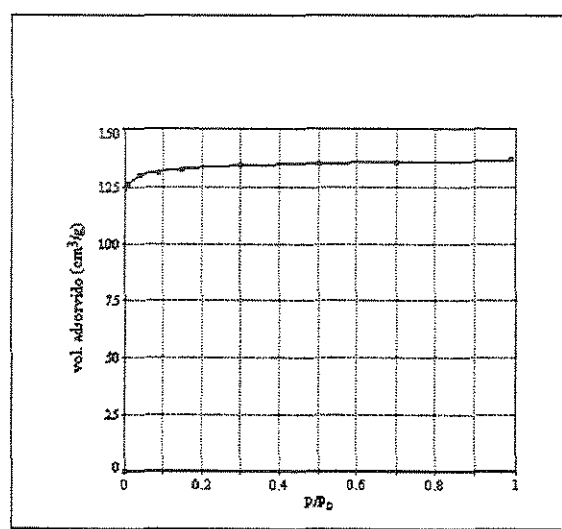
8C:2Z



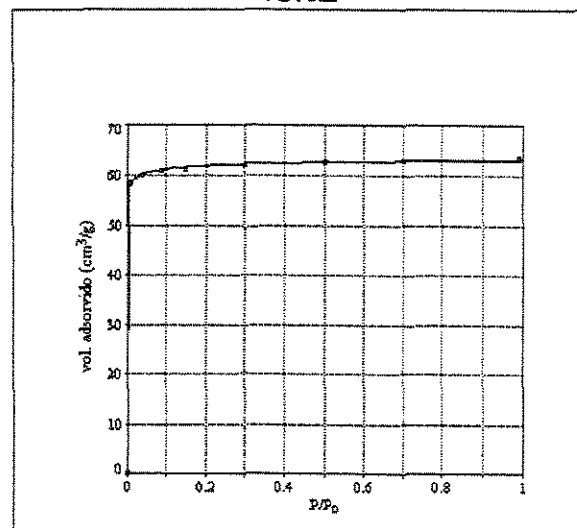
6C:4Z



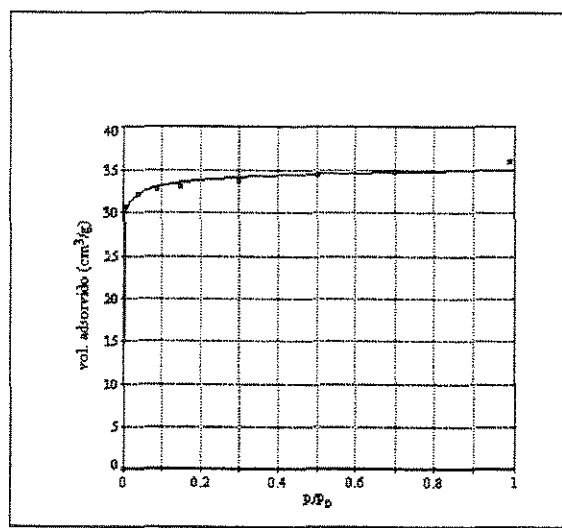
4C:6Z



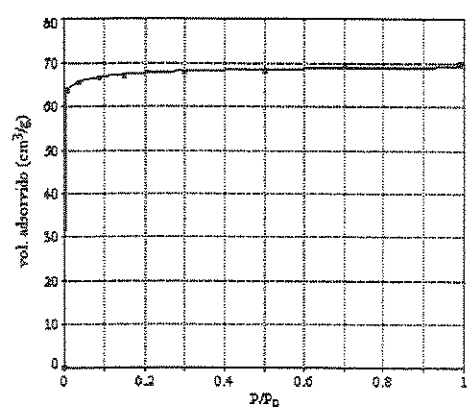
2C:8Z



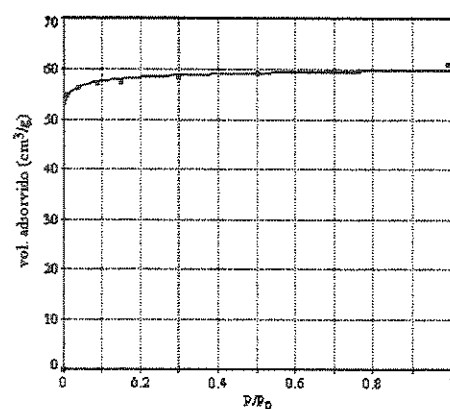
2C:4A:4Z



2Z:4A:4C



2A:4C:4Z

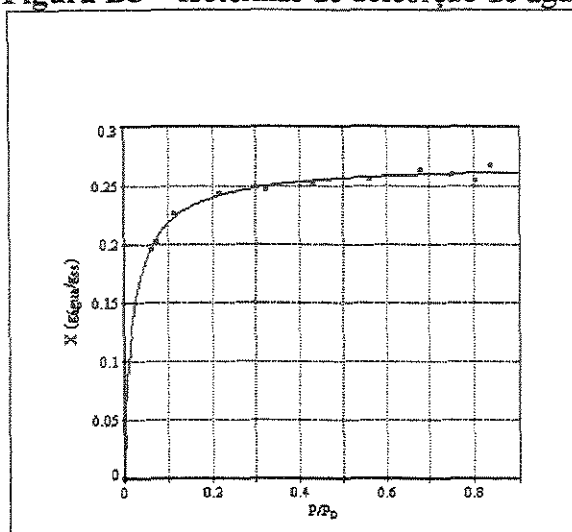


1A:1C:1Z

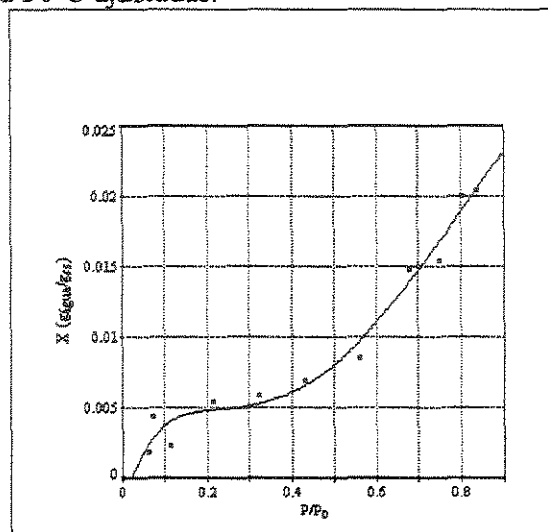
Tabela B6 – Parâmetros das Equações (4.8), (4.9) e (4.11) de ajuste das isotermas de dessorção de água.

Amostra	Parâmetros das Equações (4.8), (4.9) e (4.11)						
	Equação	A	B	C	D	E	R ²
Caulim (C)	4.9	-2,44843	2,448437	-1,09528	-0,04163	2,031941	0,9795
Zeólita NaY(Z)	4.8	0,268326	193,7044	2,093137	-	-	0,9979
Alumina (A)	4.11	-0,01494	0,001873	-0,00181	0,004161	0,014922	0,7792
Alumina (A)	4.11	-0,04384	0,027262	-0,00597	0,008596	0,043822	0,8879
0,2A 0,8C	4.9	-1,59694	1,92797	-0,86583	-0,03503	1,596808	0,9537
0,4A 0,6C	4,9	-1,65649	2,011155	-0,90993	-0,04074	1,656486	0,9706
0,6A 0,4C	4,9	-0,69782	0,837653	-0,37534	-0,01279	0,697748	0,9322
0,8A 0,2C	4.11	0,179604	-0,15325	0,05382	-0,00324	-0,17958	0,9497
0,2A 0,8Z	4.8	0,201947	122,9316	1,568291	-	-	0,9952
0,4A 0,6Z	4.8	0,138244	25,7725	0,953075	-	-	0,9732
0,6A 0,4Z	4.8	0,090011	36,95436	1,104473	-	-	0,9934
0,8A 0,2Z	4.9	1,979828	-2,84836	1,353544	0,296545	-1,97984	0,9991
0,2C 0,8Z	4.8	0,29602	582887,1	7,075397	-	-	0,9945
0,4C 0,6Z	4.8	0,210606	136414,2	5,473054	-	-	0,9937
0,6C 0,4Z	4.9	5,970125	-8,18523	3,876712	0,662567	-5,97011	0,9956
0,8C 0,2Z	4.9	0,045538	-0,53345	0,327215	0,250296	-0,04553	0,9939
0,4C 0,4A 0,2Z	4.9	-0,41969	0,138982	-0,01364	0,203497	0,419617	0,9851
0,4C 0,2A 0,4Z	4.9	10,01046	-13,0688	6,120662	0,742109	-10,0104	0,9940
0,2C 0,4A 0,4Z	4.9	5,396416	-7,41478	3,505793	0,617036	-5,39660	0,9951
0,33C0,33A0,33Z	4.9	-2,216	2,100475	-0,90525	0,301136	2,21584	0,9960

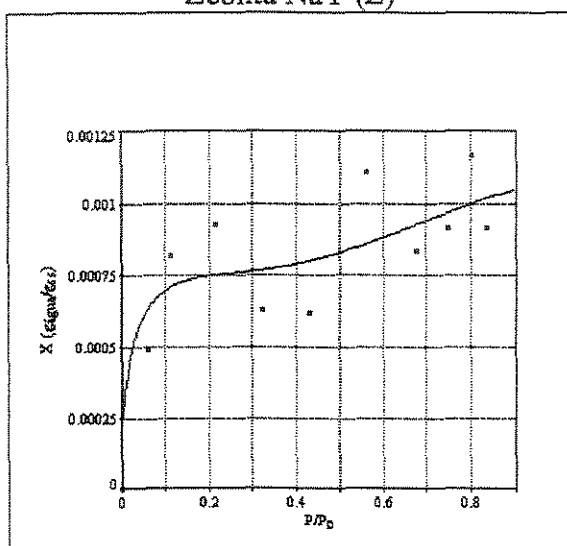
Figura B5 – Isotermas de dessorção de água a 30°C ajustadas.



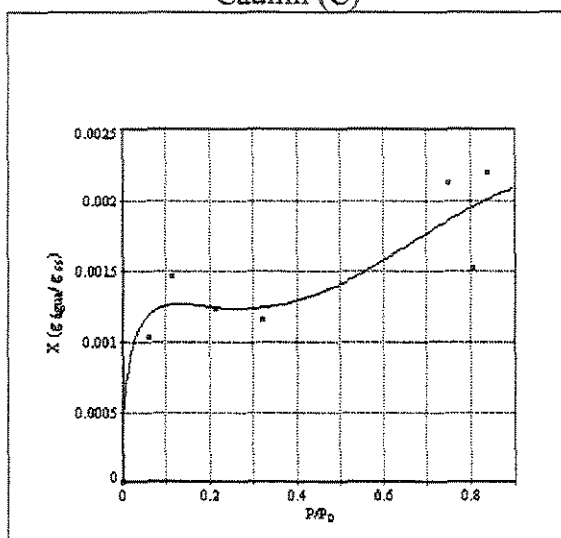
Zeólita NaY (Z)



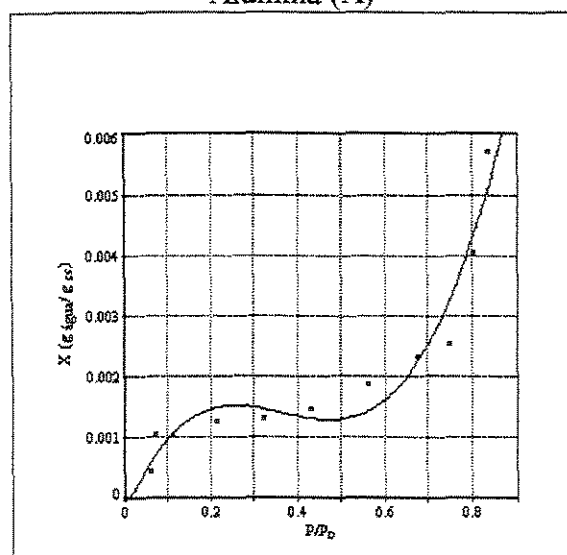
Caulim (C)



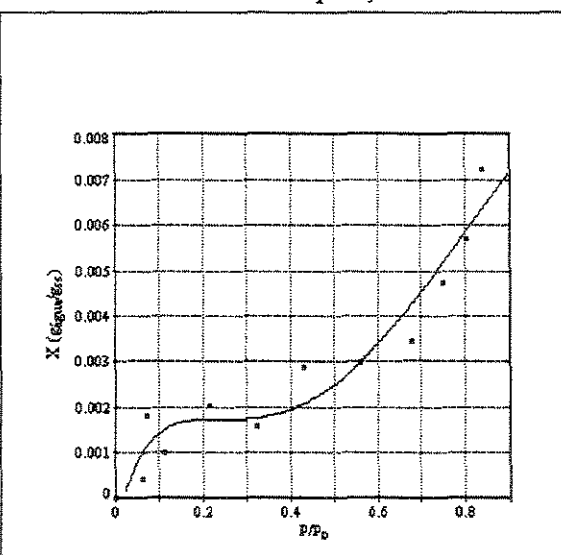
Alumina (A)



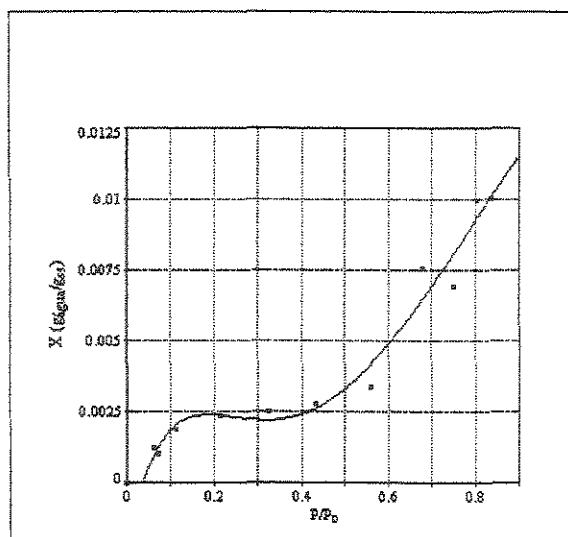
Alumina repetição



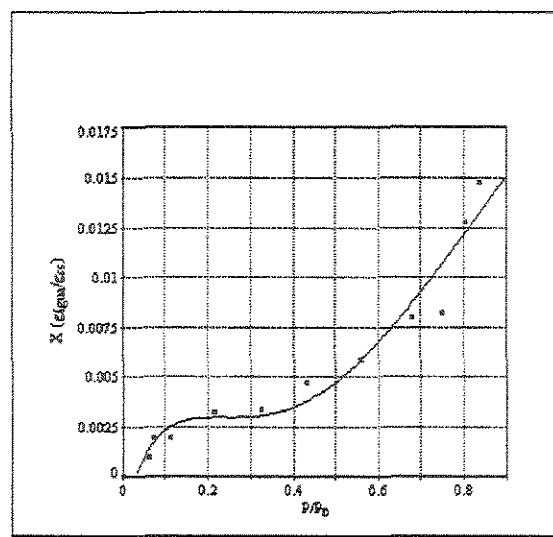
8A:2C



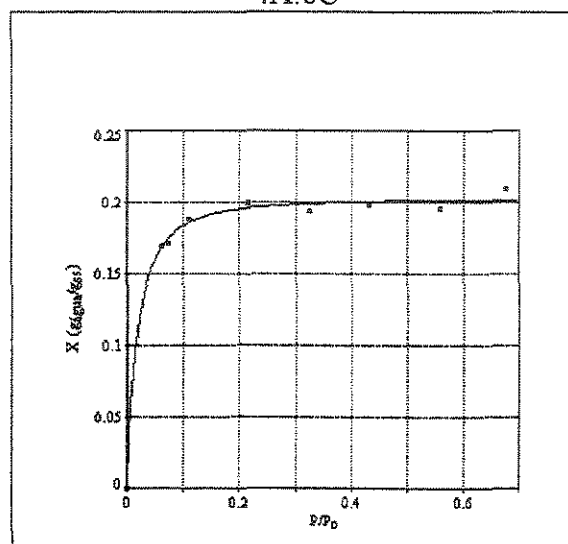
6A:4C



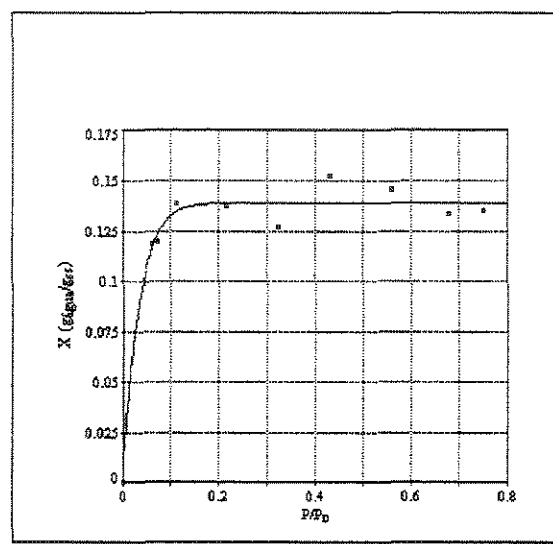
4A:6C



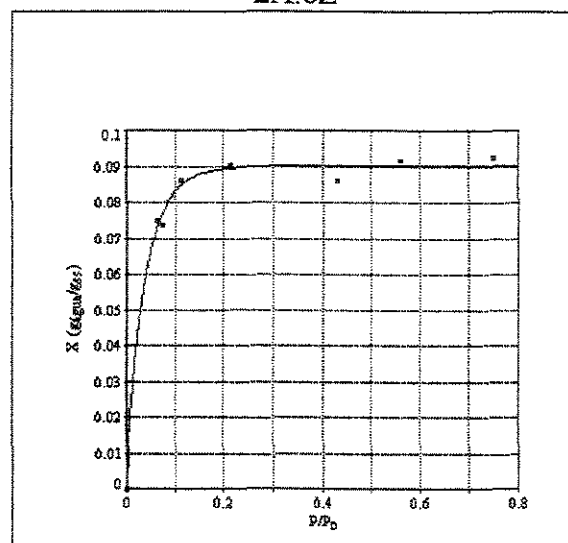
2A:8C



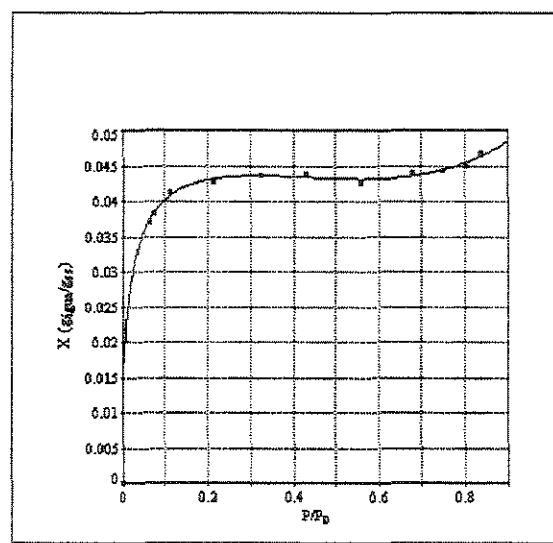
2A:8Z



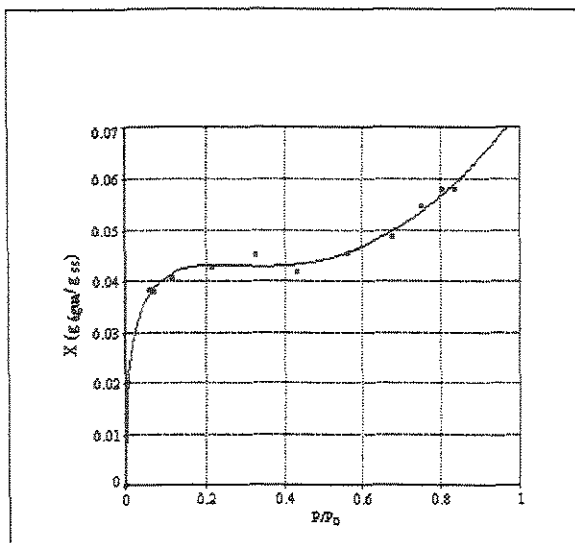
4A:6Z



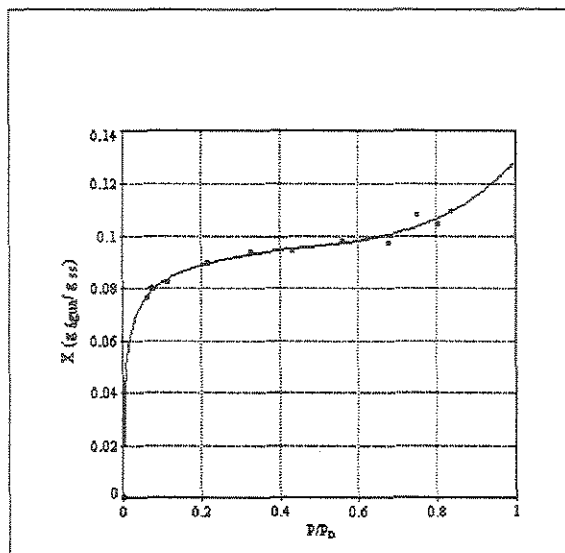
6A:4Z



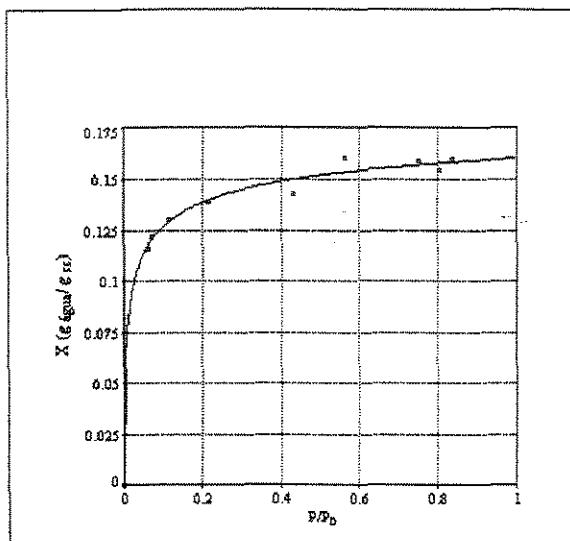
8A:2Z



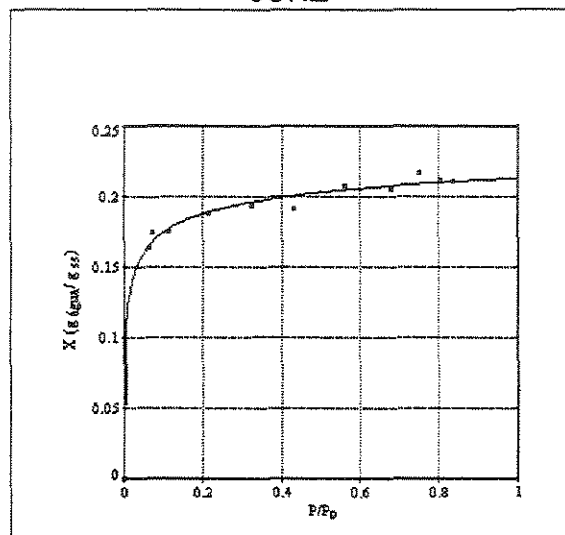
8C:2Z



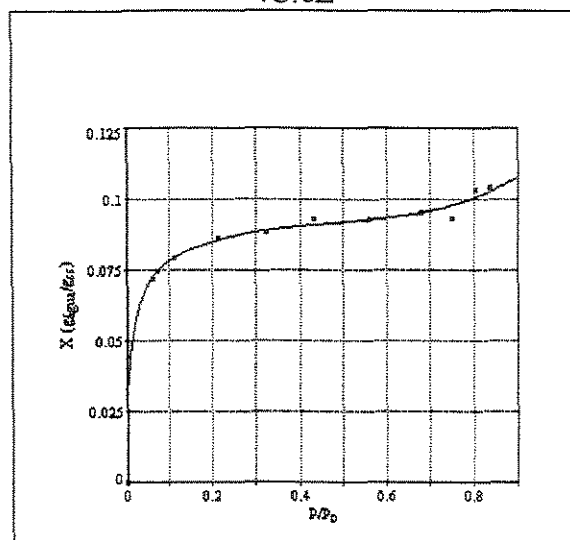
6C:4Z



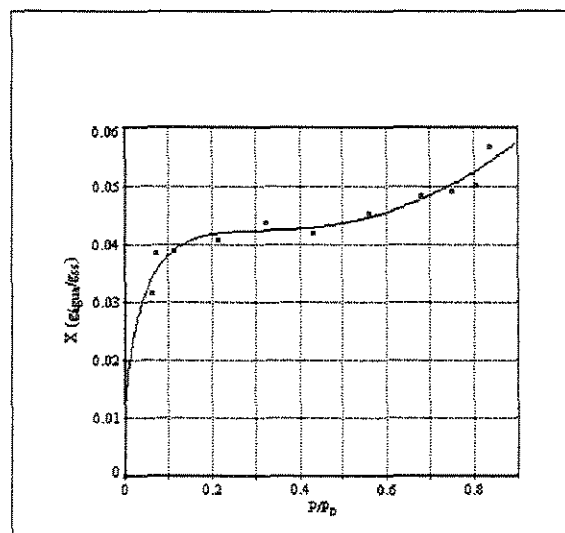
4C:6Z



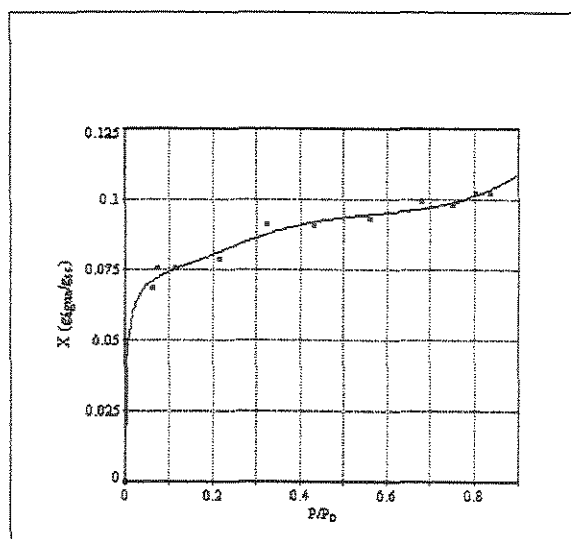
2C:8Z



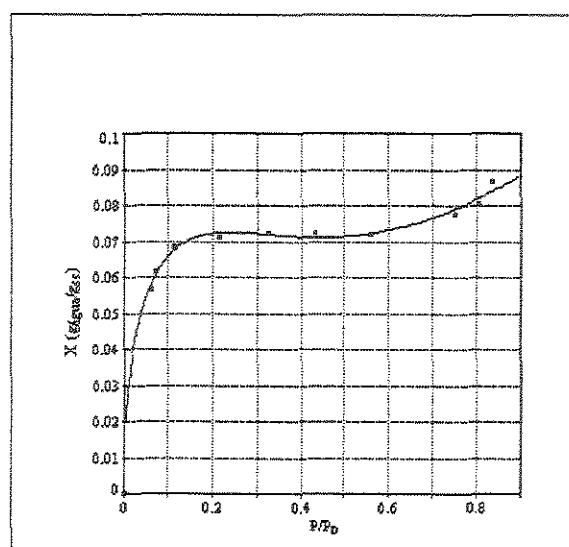
2C:4A:4Z



2Z:4A:4C



2A:4C:4Z



1A:1C:1Z