

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

Desenvolvimento de Processos Químicos

Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas
Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol

Autora: Sandra Bizarria Lopes Villanueva

Orientador: Prof. Dr. Renato Sprung

Tese de Doutorado apresentada
à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos
requisitos exigidos para a
obtenção do título Doutor em
Engenharia Química.

Campinas — São Paulo
Novembro/2005

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

V712p Villanueva, Sandra Bizarria Lopes
Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al
calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de
conversão de etanol / Sandra Bizarria Lopes Villanueva.-
-Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Renato Sprung.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Óxido de magnésio. 3.
Álcool. 4. Condensação. 5. Butanol. I. Sprung, Renato.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Preparation and characterization of calcined Mg/Al-
Hydrotalcite and ethanol catalytic properties.

Palavras-chave em Inglês: Hydrotalcite; Ethanol; Aldol condensation;
Basic catalysis, n-buthanol

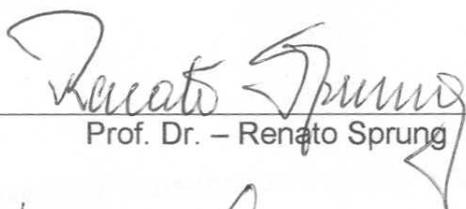
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Titulação: Doutora em Engenharia Química

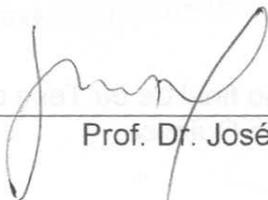
Banca examinadora: Renato Sprung, José Mansur Assaf, Lisandro Pavie
Cardoso, José Cláudio Moura, Antônio José Gomez
Cobo e Gustavo Paim Valença.

Data da defesa: 24/11/2005.

Tese de Doutorado defendida por Sandra Bizarria Lopes Villanueva e aprovada em 24 de novembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. – Renato Sprung



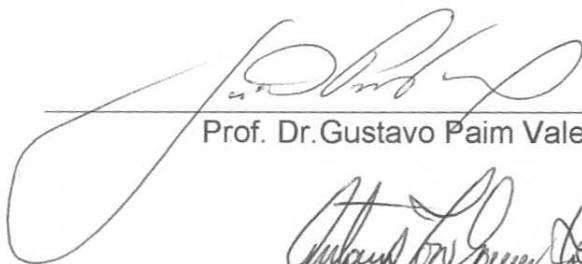
Prof. Dr. José Mansur Assaf



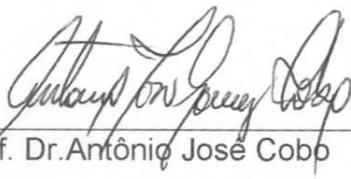
Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso



Prof. Dr. José Cláudio Moura



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



Prof. Dr. Antônio José Cobb

Os que lutam

Há homens que lutam um dia e são bons;
Há outros que lutam um ano e são melhores;
Há os que lutam muitos anos e são muito bons;
Mas há os que lutam toda a vida, e estes são
imprescindíveis.

Bertold Brecht

Agradecimentos

Ao prof. dr. Renato Sprung, pela orientação e paciência ao longo de todos estes anos de trabalho.

Ao Departamento de Processos Químicos, que me recebeu e permitiu meu crescimento como pesquisadora. Em especial à profa. Maria Alvina, que me deu a primeira oportunidade; ao prof. José Cláudio, com seu cálculo de reatores, que me ajudou a definir uma área de atuação; ao prof. Gustavo Paim, com suas sugestões e amizade.

Ao Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, pela realização das análises de termogravimetria e pela amizade e companheirismo de Adriana, José Wilson, Marco e Priscila.

Ao prof. Lizandro e ao Alfredo do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), pela realização das análises de difração de raios X. Aos professores Antonio Cobo e Dílson Cardoso, pelas sugestões durante minha qualificação.

A todas as pessoas que estiveram ao meu lado no decorrer deste período e que me auxiliaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Ao amigos da colônia peruana, Maria Elia, Pedro e Leci, pelos excelentes momentos de amizade e alegria que pudemos compartilhar nestes anos: a ustedes todo mi respecto y amistad.

A Patrícia e Paulina, que me auxiliaram na etapa final deste trabalho.

Em especial à minha grande amiga Maria Elia, com a qual dividi bons e maus momentos; pelas noites de trabalho no laboratório; pelas chocotejas vindas de Tacna; pelos comentários e conselhos sempre sensatos. Querida amiga, levarei você em minhas lembranças para sempre.

Aos meus familiares, que, através de suas orações e apoio, me ajudaram a continuar.

E principalmente ao meu esposo, que esteve comigo durante estes anos de Unicamp,

sempre me apoiando com sua visão realista do mundo e da vida, e que, com seu amor incondicional, me ajudou a prosseguir nos momentos de maior dificuldade. A você, Leonardo, todo o meu amor e respeito.

A Deus, que me deu força nos momentos mais difíceis, me deu esperança quando eu já não tinha e paciência para suportar as adversidades deste período.

Resumo

Materiais do tipo hidrotalcita foram sintetizados, calcinados e caracterizados, assim como utilizados na conversão catalítica de etanol. As sínteses foram realizadas com razões molares Al/(Al + Mg) iguais a 0,20; 0,25 e 0,33; em todos os casos os difratogramas de raios-X demonstraram que, efetivamente, fases de hidrotalcitas tinham sido obtidas. Esses materiais apresentaram áreas superficiais BET de cerca de 50 a 70 m².g⁻¹, à exceção da hidrotalcita sintetizada com agentes precipitantes contendo amônio, em que a área superficial foi de cerca de 7 m².g⁻¹. A quimissorção de CO₂ desses materiais revelou que hidrotalcitas calcinadas são sólidos básicos e tal basicidade relaciona-se com o teor de magnésio substituído e também com a temperatura de calcinação. Os testes catalíticos foram realizados a temperaturas de 300° C a 400° C e verificou-se o aumento da taxa de reação com o incremento da temperatura. Os produtos de condensação éter etílico e nbutanol foram obtidos em maior proporção. Hidrotalcitas da série sódio apresentaram maior rendimento de n-butanol independentemente do teor de alumínio presente na amostra. Todas as amostras utilizadas apresentaram, a baixas conversões, quantidades significativas de n-butanol, o que pode indicar que, além da via de condensação aldólica, a formação desse produto também ocorre via condensação direta do etanol, ou seja, sem a dessorção para a fase gasosa da molécula de acetaldeído. Testes catalíticos comparativos realizados com óxido de magnésio e alumínio resultaram principalmente em acetaldeído e etileno, respectivamente. Traços de n-butanol foram identificados no óxido de magnésio quando testado a 400° C, e éter etílico foi observado em maior quantidade no óxido de alumínio quando testado a 300° C.

Abstract

Hydrotalcites-like materials were prepared, calcined and characterized as well as used in the catalytic reaction of ethanol. The synthesis were performed with Al/(Al + Mg) ratios of 0.20; 0.25 and 0.33; in all cases the x-ray showed hydrotalcites phases. These materials resulted in BET areas of 50 at 70 m².g⁻¹, except for the hydrotalcite synthesized with NH₃, that resulted in a BET area of 7 m².g⁻¹. The CO₂ chemisorption on these materials revealed that calcined hydrotalcites are basic catalysts and their basicity was related to the quantity of substituted magnesium and to the calcination temperature. The catalytic reactions were performed at 300, 350 and 400° C; the reaction rate increasing with reaction temperature. The main reaction products identified were ether and n-butanol. The hydrotalcite synthesized with cation sodium presented the highest yield of n-butanol independent of aluminum content present in the samples. The results of low conversions showed significant yield of n-butanol, and this could indicate that the formation of that product occurs by aldol condensation and also by straight condensation of ethanol molecule, without acetaldehyde desorption to gas fase. Comparative catalytic tests performed with MgO and Al₂O₃ showed acetaldehyde and ethylene predominantly as reaction products. Traces of n-butanol were identified with MgO when the reaction occurred at 400° C, and ether was identified with Al₂O₃ when the reaction occurred at 300° C.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Histórico.....	3
2.2. Aspectos estruturais de materiais do tipo hidrotalcita.....	4
2.3. Método de preparação.....	6
2.4. Caracterização físico-química.....	7
2.4.1 Decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita.....	7
2.4.2. Difração de raios X.....	12
2.4.3 Reconstrução de hidrotalcita.....	17
2.4.4. Formação da fase espinélica.....	18
2.5. Morfologia de materiais do tipo hidrotalcita.....	18
2.6. Basicidade e acidez superficial dos materiais do tipo hidrotalcita.....	25
2.7. Atividade catalítica.....	38
2.8. Mecanismo de reação.....	44
2.8.1. Reações de desidrogenação.....	44
2.8.2. Reações de desidratação.....	46
2.8.3. Reações de condensação aldólica.....	47
3. Materiais e Métodos.....	49
3.1. Preparação dos catalisadores.....	49
3.2. Tratamento térmico.....	52
3.3. Caracterização.....	53

3.3.1. Difração de raios X	53
3.3.2. Análise termogravimétrica	54
3.3.3. Adsorção de N ₂	54
3.3.4. Fluorescência de raios X	55
3.3.5. Microanálise de raios X	55
3.3.6. Quimissorção de CO ₂	55
3.4. Testes catalíticos	59
3.4.1. Instalação experimental	59
3.4.2. Sistema de reação	61
3.4.3. Análise por cromatografia gasosa	61
4. Resultados e Discussões	65
4.1. Síntese dos materiais	65
4.2. Caracterização estrutural de materiais do tipo hidrotalcita	66
4.2.1. Hidrotalcitas e óxidos simples não-calcinados	66
4.2.2. Hidrotalcitas calcinadas e óxidos simples	73
4.3. Teores metálicos de materiais do tipo hidrotalcita	78
4.4. Análise termogravimétrica	79
4.5. Morfologia de materiais do tipo hidrotalcita	84
4.6. Quimissorção de CO ₂	100
4.7. Reação teste de cicloexanol sobre hidrotalcitas calcinadas a 650° C	129
4.8. Testes catalíticos	133
4.8.1. Conversão total de etanol	134
4.8.2. Taxas globais de reação	146

4.9. Distribuição de produtos	155
5. Conclusões.....	179
6. Sugestões de Trabalho.....	184
Referências bibliográficas	185
ANEXOS.....	192

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da hidrotalcita de acordo com Reichle (1985).	5
Figura 2. Decomposição de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al de acordo com Reichle (1985).....	8
Figura 3. Características térmicas de hidrotalcitas Mg-Al-CO ₃ 2- (taxa de aquecimento = 10°/min) de acordo com Béres et al. (1999).....	9
Figura 4. Esquema de decomposição de materiais do tipo hidrotalcita de acordo com Reichle (1986).....	10
Figura 5. Análises termogravimétrica (a) e termodiferencial (b) das hidrotalcitas com razões molares Al/(Al + Mg) iguais a (A) 0,25 e (B) 0,33, realizadas por Rey e Fornés (1992).....	11
Figura 6. Difratoograma de hidrotalcitas calcinadas apresentado por Sato et al. (1986).....	12
Figura 7. Difratoogramas de raios X para amostras da série H33 e MgO em estudo de Villanueva (2000).	13
Figura 8. Difratoogramas de hidrotalcitas não-calcinadas sintetizadas a diferentes razões Mg/Al em trabalho de Chen <i>et al.</i> (1999).....	14
Figura 9. Difratoogramas de raios X de hidrotalcitas sintetizadas utilizando amônio como agente precipitante. Efeito da temperatura de calcinação de acordo com Shen <i>et al.</i> (1998).	15
Figura 10. Esquema representativo para a determinação dos parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> da cela unitária em trabalho de Ookubo <i>et al.</i> (1993).	15
Figura 11. Parâmetro estrutural <i>a</i> como uma função da razão Al/(Al + Mg) de hidrotalcitas determinado por Corma <i>et al.</i> (1994b).	16
Figura 12. Parâmetro de cela unitária <i>a</i> , como função da composição química apresentado por Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).....	17
Figura 13. Distribuição do diâmetro de poros para amostras sintetizadas por diferentes métodos por Corma <i>et al.</i> (1994b).....	20
Figura 14. Perfis da distribuição do tamanho de poros em hidrotalcitas calcinadas sintetizadas por Kustrowski <i>et al.</i> (2004).	23
Figura 15. Ressonância magnética nuclear (RMN) de Mg _y AlO _x e Al ₂ O ₃ . Efeito da composição química na razão molar Al _{oc} t/Al _{td} em espectrografia realizada por Díez <i>et al.</i> (2003).....	24

Figura 16. Espectro de Al em ressonância nuclear magnética (RNM) de hidrotalcitas Mg-Al: (a) sem tratamento (seca em ar), (b) calcinada (vácuo, 450° C, 3 h) e (c) reidratada (vapor de água, 24 h). Espectrografia realizada por Béres <i>et al.</i> (1999).....	25
Figura 17. Esquema dos produtos obtidos na reação de 3-metil-2-butanol sugeridos por Lauron-Pernout <i>et al.</i> (1991).	33
Figura 18. Perfil de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO ₂ de hidrotalcita calcinada a 450° C (amostra e branco) obtido por Noda (1997).	34
Figura 19. Rotas de formação de produtos da conversão de etanol proposta por Di Cosimo <i>et al.</i> (2000).	38
Figura 20. Mecanismo de condensação aldólica entre acetaldeído e formaldeído proposto por Dumitriu <i>et al.</i> (1999).	40
Figura 21. Representação da adsorção da molécula de acetaldeído em sítios básicos Dumitriu <i>et al.</i> (1999).	40
Figura 22. Seletividade na conversão de isopropanol sobre hidrotalcita calcinada <i>versus</i> conversão total obtida por Corma <i>et al.</i> (1994a).	42
Figura 23. Representação da adsorção de uma molécula de etanol, formando um grupo etóxi na superfície. Idriss <i>et al.</i> (1993).....	45
Figura 24. Formação de acetaldeído a partir da adsorção de uma molécula de etanol na superfície do sólido. Idriss <i>et al.</i> (1993).....	45
Figura 25. Formação de etileno a partir da adsorção de uma molécula de etanol sobre alumina conforme apresentado por Knozinger (1993), sendo M o cátion Al ³⁺	46
Figura 26. Formação de éter etílico a partir da adsorção de etanol conforme apresentado por Knozinger (1968), sendo M o cátion Al ³⁺	46
Figura 27. Esquema da formação de n-butanol a partir da adsorção de etanol na superfície de catalisadores óxidos.	47
Figura 28. Representação esquemática da preparação de materiais tipo hidrotalcita.	50
Figura 29. Fluxograma operacional.....	60
Figura 30. Cromatograma típico de coluna Porapak Q.	62
Figura 31. Difrátogramas dos hidróxidos simples de (a) magnésio e (b) alumínio.	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da hidrotalcita de acordo com Reichle (1985).	5
Figura 2. Decomposição de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al de acordo com Reichle (1985).....	8
Figura 3. Características térmicas de hidrotalcitas Mg-Al-CO ₃ 2- (taxa de aquecimento = 10°/min) de acordo com Béres et al. (1999).....	9
Figura 4. Esquema de decomposição de materiais do tipo hidrotalcita de acordo com Reichle (1986).....	10
Figura 5. Análises termogravimétrica (a) e termodiferencial (b) das hidrotalcitas com razões molares Al/(Al + Mg) iguais a (A) 0,25 e (B) 0,33, realizadas por Rey e Fornés (1992).....	11
Figura 6. Difratoograma de hidrotalcitas calcinadas apresentado por Sato et al. (1986).....	12
Figura 7. Difratoogramas de raios X para amostras da série H33 e MgO em estudo de Villanueva (2000).	13
Figura 8. Difratoogramas de hidrotalcitas não-calcinadas sintetizadas a diferentes razões Mg/Al em trabalho de Chen <i>et al.</i> (1999).....	14
Figura 9. Difratoogramas de raios X de hidrotalcitas sintetizadas utilizando amônio como agente precipitante. Efeito da temperatura de calcinação de acordo com Shen <i>et al.</i> (1998).	15
Figura 10. Esquema representativo para a determinação dos parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> da cela unitária em trabalho de Ookubo <i>et al.</i> (1993).	15
Figura 11. Parâmetro estrutural <i>a</i> como uma função da razão Al/(Al + Mg) de hidrotalcitas determinado por Corma <i>et al.</i> (1994b).	16
Figura 12. Parâmetro de cela unitária <i>a</i> , como função da composição química apresentado por Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).....	17
Figura 13. Distribuição do diâmetro de poros para amostras sintetizadas por diferentes métodos por Corma <i>et al.</i> (1994b).....	20
Figura 14. Perfis da distribuição do tamanho de poros em hidrotalcitas calcinadas sintetizadas por Kustrowski <i>et al.</i> (2004).	23
Figura 15. Ressonância magnética nuclear (RMN) de Mg _y AlO _x e Al ₂ O ₃ . Efeito da composição química na razão molar Al _{oc} t/Al _{td} em espectrografia realizada por Díez <i>et al.</i> (2003).....	24

Figura 48. Efeito do teor de alumínio nas áreas superficiais de hidrotalcitas da série Na; calcinaldas a: (◆) NC, (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.....	89
Figura 49. Área superficial de materiais do tipo hidrotalcitas com razão molar $x = 0,33$, sintetizadas com diferentes agentes precipitantes e calcinadas a: (◆) NC, (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.....	90
Figura 50. Volume cumulativo de mesoporos de amostras HT33Na (▲) não-calcinada, (●) calcinada a 500° C, (■) calcinada a 650° C e (⊕) calcinada a 800° C.	91
Figura 51. Volume cumulativo de mesoporos de hidrotalcitas não calcinadas série potássio de razão $Al/(Al+Mg)$ (○) 0,20, (■) 0,25 e (▲) 0,33.	92
Figura 52. Volume cumulativo de mesoporos de hidrotalcitas calcinadas a 650°C série potássio de razão $Al/(Al+Mg)$ (◆) 0,20, (●) 0,25 e (■) 0,33.	93
Figura 53. Efeito da calcinação no volume cumulativo de poros para amostras da série NH: (▲) não-calcinada, (●) calcinada a 500° C, (■) calcinada a 650° C e (⊕) calcinada a 800° C.	94
Figura 54. Gráfico t de materiais tipo hidrotalcita série HT33Na: efeito da temperatura de calcinação (●) 500° C e (▲) 800° C.	95
Figura 55. Gráfico t de materiais tipo hidrotalcita série NH: efeito da temperatura de calcinação (●) 500° C e (▲) 800° C.	96
Figura 56. Efeito da temperatura de calcinação na distribuição do tamanho de poros em hidrotalcitas da série NH. (a) não-calcinados, e (b) calcinados a 500° C ou (c) calcinados a 800° C.....	96
Figura 57. Distribuição de tamanho de poros em hidrotalcitas com razão molar $Al/(Al + Mg)$ igual a 0,20, utilizando K como agente precipitante. (●) não-calcinado e (▲) calcinado a 500° C.....	97
Figura 58. Volume total de mesoporos em hidrotalcitas da série K: efeitos da temperatura de calcinação e teor de magnésio substituído. (●) 20%, (■) 25% e (▲) 33%.	98
Figura 59. Volume total de mesoporos em hidrotalcitas com razão molar $Al/(Al + Mg)$ igual a 0,33, sintetizadas com agentes precipitantes contendo (◆) potássio, (●) sódio e (■) amônio.....	99
Figura 60. Adsorção química de CO_2 em hidrotalcita HT33K650. Efeito do número de adsorções realizadas a 400° C na amostra. Número de adsorções: (■) 1°; (●) 2°; (+) 3°; (*) 4°; (◇) 5°; (○) 6°; (—) 7°; (∩) 8° e (□) 9°.	101
Figura 61. Isotermas de adsorção total de hidrotalcitas série HT20K calcinadas a: (◆) 500° C; (■) 650° C (●) 800° C. Símbolo cheio (AN1) primeira adsorção a 400° C e vazio (AN2) segunda adsorção a 400° C.	102

Figura 62. Adsorção permanente de CO ₂ em hidrotalcitas série (a) HT20K, (b) HT25K e (c) HT33K, calcinadas a: (◆) 500° C, (■) 650° C e (▲) 800° C.....	103
Figura 63. Adsorção permanente de CO ₂ em hidrotalcitas das séries (a) HT33Na, (b) HT33NH calcinadas a: (◆) 500° C, (■) 650° C e (▲) 800° C.	105
Figura 64. Isotermas de adsorção de CO ₂ a 300° C de hidrotalcita HT33Na500: (■) total, (▲) reversível e (●) irreversível.....	106
Figura 65. Quantidade total de CO ₂ adsorvido a 400 mmHg em óxidos simples de (■) alumínio e (◆) magnésio calcinados a 650°C.	107
Figura 66. Quantidade total de CO ₂ adsorvido a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT20K, calcinadas a (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.....	107
Figura 67. Quantidade total de CO ₂ adsorvido a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT25K, calcinadas a (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.....	108
Figura 68. Quantidade total de CO ₂ adsorvido a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT33K, calcinadas a (●) 500° C, (▲) 650° C e (■) 800° C.....	109
Figura 69. Quantidade total de CO ₂ adsorvido a 400 mmHg em hidrotalcitas contendo 33% de alumínio substituído e sintetizadas com (■) sódio, (▲) potássio, (●) amônio como agentes precipitantes e também os óxidos simples de (◇) alumínio e (□) magnésio.....	111
Figura 70. Isóbaras de adsorção de CO ₂ de hidrotalcita série HT20K calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (◆) reversível e (■) irreversível.....	112
Figura 71 Isóbaras de adsorção de CO ₂ de hidrotalcita série HT25K calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (◆) reversível e (■) irreversível.....	113
Figura 72. Isóbaras de adsorção de CO ₂ de hidrotalcita série HT33K calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (◆) reversível e (■) irreversível.....	114
Figura 73. Isóbaras de adsorção de CO ₂ de hidrotalcita série HT33Na calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (◆) reversível e (■) irreversível.....	115
Figura 74. Isóbaras de adsorção de CO ₂ de hidrotalcita série HT33NH calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (◆) reversível e (■) irreversível.....	116
Figura 75. Isóbaras de adsorção irreversível de CO ₂ de hidrotalcita série K calcinadas a 650° C e de óxidos simples. (□) MgO, (○) Al ₂ O ₃ , (◆) HT20, (■) HT25 e (▲) HT33.	117

Figura 76. Curva de dessorção de óxidos simples de (◆) alumínio e (■) magnésio.	118
Figura 77. Curva de dessorção de hidrotalcitas série HT20K, calcinadas a (◆) 500° C, (■) 650° C e (▲) 800° C.	119
Figura 78. Curva de dessorção de hidrotalcitas série K, calcinadas a 650° C, como função do teor de magnésio substituído: (◆) 20%, (■) 25% e (▲) 33%.	120
Figura 79. Adsorção irreversível a 50° C em função da temperatura de calcinação em óxidos mistos da série K, com teor de magnésio substituído de (◆) 20%, (■) 25%, (▲) 33%.	121
Figura 80. Densidade de sítios básicos dos óxidos simples de (●) magnésio e (■) alumínio calcinados a 650° C.	123
Figura 81. Densidade total de sítios básicos (superior esquerdo), de fraca basicidade (superior direito), de média basicidade (inferior esquerdo), forte basicidade (inferior direito) de hidrotalcitas série potássio calcinadas a (■) 500°C, (●) 650°C e (▲) 800°C, em função do teor de alumínio.	124
Figura 82. Densidade total de sítios básicos (superior esquerdo), de fraca basicidade (superior direito), de média basicidade (inferior esquerdo), forte basicidade (inferior direito) de hidrotalcitas em função do agente precipitante potássio, calcinadas a (■) 500°C, (●) 650°C e (▲) 800°C, em função do agente precipitante. ...	127
Figura 83. Esquema de decomposição do cicloexanol sobre materiais do tipo hidrotalcita (Dumitriu et al, 1999).....	129
Figura 84. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos da reação de desidrogenação/desidratação a 350° C, de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série potássio com razão molar (x) 0,20, 0,25 e 0,33 e óxidos simples de magnésio (x=0) e alumínio (x=1) calcinados a 650° C.	130
Figura 85. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos da reação de desidrogenação/desidratação a 350° C, de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série sódio razão molar (x) 0,20, 0,25 e 0,33 e óxidos simples de magnésio (x=0) e alumínio (x=1) calcinados a 650° C.	131
Figura 86. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos da reação de desidrogenação/desidratação a 350° C, de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série 33Na em função da temperatura de calcinação.	132
Figura 87. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos oriundos da reação de desidrogenação/ desidratação a 350° C, de cicloexanol sobre hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído e óxidos simples de magnésio e alumínio calcinados a 650° C.....	133
Figura 88. Efeito do tempo de operação do reator na conversão de etanol a 350° C sobre materiais do tipo hidrotalcita calcinada: (▲) HT20K650, (●) HT25K650 e (■) HT33K650.	137

Figura 89. Conversão de etanol sobre a hidrotalcita série HT25K800 ao longo do tempo de operação do reator; efeito da temperatura de reação: (▲) 300° C, (●) 350° C e (■) 400° C.....	138
Figura 90. Conversão de etanol sobre hidrotalcita da série HT33K650 ao longo do tempo de operação do reator; efeito da temperatura de reação: (▲) 300° C, (●) 350° C e (■) 400° C.....	139
Figura 91. Conversão total de etanol a 300°C sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT20Na por 180 minutos; efeito da temperatura de calcinação: (▲) 500° C, (●) 650° C e (■) 800° C.....	139
Figura 92. Conversão de etanol a 350°C sobre materiais tipo hidrotalcitas série HT25Na e calcinados por (●) 2 horas e (○) 24 horas.	144
Figura 93. Conversão de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas calcinadas das séries: a) HT33Na calcinadas por (□) 2 horas e (■) 24 horas e b) HT33NH calcinadas por (○) 2 horas e (●) 24 horas.....	145
Figura 94. Efeito da temperatura de reação na taxa global de conversão do etanol sobre (■) MgO e (●) Al ₂ O ₃	147
Figura 95. Taxa média global de conversão de etanol sobre hidrotalcitas série Na calcinadas a 650° C, em função da temperatura de reação. Razão molar Al/(Al + Mg): (○) 0,20, (▲) 0,25 e (□) 0,33.	148
Figura 96. Taxa global de conversão de etanol sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 500° C, em função da temperatura de reação. Teor de magnésio substituído: (○) 20%, (▲) 25% e (□) 33%.	149
Figura 97. Taxa global de conversão de etanol em função da temperatura para hidrotalcitas série HT20K calcinadas a: (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C.....	150
Figura 98. Taxa global de conversão de etanol, em função da temperatura de reação sobre hidrotalcitas série HT25K calcinadas a: (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C.	151
Figura 99. Taxa global de conversão de etanol em função da temperatura de reação sobre hidrotalcitas série HT33K calcinadas a: (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C. Figura da direita apresenta as taxas globais a temperatura de 300°C (detalhe da figura da esquerda).	152
Figura 100. Taxa global da reação de etanol sobre materiais do tipo hidrotalcitas série NH calcinadas a (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C. Efeito da temperatura de reação.....	153
Figura 101. Comparativo entre as taxas globais conversão de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas das séries (○) K, (▲) Na e (□) NH.	154
Figura 102. Rendimentos e taxas de conversão de etanol a 350°C em produtos sobre hidrotalcita série HT20Na650 versus o efeito do tempo de operação na distribuição dos produtos. (♣) n- butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.....	156

Figura 103. Efeito do tempo de operação do reator hidrotalcitas da série HT20K calcinadas a 650° C sobre os rendimentos e taxas de conversão de etanol a 350° C em produtos: (♣) n- butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.	157
Figura 104. Efeito do tempo de operação do reator quando utilizadas hidrotalcitas da série HT25K calcinadas a 650° C, sobre os rendimentos e taxas de conversão de etanol a 350° C em produtos: (♣) n- butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.....	158
Figura 105. Efeito do tempo de operação do reator quando utilizadas hidrotalcitas da série HT33K calcinadas a 650° C, sobre os rendimentos e taxa de conversão de etanol a 300° C em produtos: (♣) n-butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.....	159
Figura 106. Efeito do tempo de operação do reator quando utilizadas hidrotalcitas da série HT33Na calcinadas a 500° C, sobre os rendimentos e taxas de conversão de etanol a 300° C em produtos: (♣) n- butanol, (□) éter e (●) acetaldeído e (▲) etileno.	160
Figura 107. Rendimento global de produtos oriundos da conversão de etanol a 300° C sobre óxido de alumínio. (■) etileno, (●) acetaldeído e (▲) éter etílico.....	161
Figura 108. Taxa de reação e rendimento dos produtos de reação do etanol sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT20K calcinados a 500° C; efeito da temperatura de reação na distribuição de produtos. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (♣) n-butanol.	163
Figura 109. Taxa de reação e rendimento dos produtos de reação do etanol sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT25Na calcinados a 800° C; efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (♣) n-butanol.	164
Figura 110. Efeito da temperatura de reação sobre a taxa de conversão e rendimento global, sobre hidrotalcitas série HT33NH calcinadas a 650° C na distribuição dos produtos. (▲) acetaldeído, (○) etileno, (□) éter etílico e (♣) n-butanol.	165
Figura 111. Conversão de etanol a 300° C sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 500° C. efeito da razão molar Al/(Al+Mg) sobre o rendimento global e a taxa de conversão em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (♣) n-butanol.	166
Figura 112. Rendimentos globais sobre hidrotalcitas série K calcinadas a 500° C e utilizadas na conversão de etanol a 350° C; efeito do teor de alumínio. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (♣) n-butanol. ...	168
Figura 113. Rendimentos globais sobre hidrotalcitas série K calcinadas a 500° C e utilizadas na conversão de etanol a 400° C; efeito do teor de alumínio. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (♣) n-butanol. ...	169

Figura 114. Rendimentos globais e taxa de conversão em produtos de etanol a 350°C, sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 650° C; efeito da razão molar Al/(Al+Mg). (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (†) n-butanol.....	170
Figura 115. Efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série Na calcinadas a 500° C na taxa de conversão de etanol a 350°C e rendimento global em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (†) n-butanol.....	171
Figura 116. Efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série Na calcinadas a 650° C na taxa de conversão de etanol a 350°C e rendimento global em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (†) n-butanol.....	173
Figura 117. Efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série Na calcinadas a 800° C na taxa de conversão de etanol a 350°C e rendimento global em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (†) n-butanol.....	174
Figura 118. Efeito da temperatura de calcinação, na taxa de conversão e rendimento global de produtos, na conversão de etanol a 350° C sobre hidrotalcitas série NH:(▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (†) n-butanol.....	175
Figura 119. Efeito da substituição do agente precipitante, na taxa de conversão e rendimento global de produtos, da conversão de etanol a 350° C sobre hidrotalcitas calcinadas a 650°C, contendo 33 % de magnésio substituído. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (†) n-butanol.	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Principais aplicações industriais de argilas aniônicas.....	3
Tabela 2. Medida de Adsção de N ₂ a 77K em hidrotalcitas de acordo com Roelofs <i>et al.</i> (2000). Área BET medida de acordo com a proposição de Brunauer, Emmett e Teller.	19
Tabela 3. Condições de síntese e área superficial de hidrotalcitas sintetizadas por Corma <i>et al.</i> (1994b).	20
Tabela 4 Área superficial de hidrotalcitas calcinadas com várias razões Mg/Al, medida por Chen <i>et al.</i> (1999). BET medida de acordo com a proposição de Brunauer, Emmett e Teller.	21
Tabela 5. Composição e área superficial de hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação sintetizadas por Tichit <i>et al.</i> (1997).	21
Tabela 6. Propriedades texturais de materiais tipo hidrotalcita sintetizados por Medina <i>et al.</i> (1997). BET = método de Brunauer, Emmett e Teller.....	22
Tabela 7. Seletividade a propanona de hidrotalcitas calcinadas, preparadas a partir de diferentes métodos por Mckenzie <i>et al.</i> (1992).....	29
Tabela 8. Capacidades de adsorção de hidrotalcitas, MgO e Al ₂ O ₃ de acordo com Fishel e Davis (1994).....	30
Tabela 9. Comparação das seletividades a propanona determinadas por diferentes métodos por Fishel e Davis (1994). HT = hidrotalcita.....	31
Tabela 10. Conversões a acetona (Xa) e propeno (Xp) na decomposição de 2-propanol a 400° C obtidas por Aamendía <i>et al.</i> (1996).	32
Tabela 11. Distribuição da basicidade a partir de experimentos de dessorção a temperatura programada (TPD) e Adsção de CO ₂ observada por Bolognini <i>et al.</i> (2002).	37
Tabela 12. Quantidades de nitratos utilizados na preparação materiais tipo hidrotalcita.	51
Tabela 13. Quantidades de hidróxidos e carbonatos na preparação materiais tipo hidrotalcita.....	52
Tabela 14. Características operacionais do cromatógrafo a gás usado.	62
Tabela 15. Tamanho de cristalitos dos materiais do tipo hidrotalcita sintetizados.....	73
Tabela 16. Composição química de materiais tipo hidrotalcita série 33, pela técnica de fluorescência de raios X.....	79

Tabela 17. Composição química de materiais tipo hidrotalcita pela técnica de EDX.	79
Tabela 18. Resumo das perdas de massa de materiais hidrotalcitas sintetizados.	83
Tabela 19. Volume total e densidade de poros determinados pelo método de absorção de água em materiais calcinados a 800° C.	100
Tabela 20 Conversões totais de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas e óxidos simples de magnésio e alumínio.	141

1. Introdução

Estudos envolvendo as reações de etanol sobre materiais catalíticos têm sido realizados há várias décadas, dada a sua utilização em vários processos industriais, bem como a sua importância em estudos de óxidos e de superfície. O etanol é um dos mais importantes compostos orgânicos oxigenados, devido à sua facilidade de atuar como intermediário para a outros compostos orgânicos. Por esse motivo, nas regiões onde o etanol é produzido a partir de matérias-primas renováveis, a alcooquímica deveria ter mais destaque. No Brasil, além de ser usado como combustível, bebida e aditivo, o etanol é convertido em acetaldeído, éter etílico, acetato de etila, n-butanol, ácido acético, derivados que são utilizados como solventes, resinas, borracha sintética, plastificante, herbicida, anestésicos, intermediários químicos, ceras e produtos medicinais. CO₂

Entre os vários tipos de precursores de catalisadores utilizados na conversão de etanol, encontram-se os materiais do tipo hidrotalcitas, que são argilas aniônicas de estrutura lamelar e que, quando calcinados, resultam em sólidos de boa atividade catalítica (Kloprogge e Frost, 1999) para reações de interesse industrial, como isomerização, hidrogenação, desidratação e condensação aldólica, sendo esta última com numerosas aplicações na química fina, conduzindo à formação de diferentes produtos químicos (Seki et al, 2001). Fishel e Davis (1994) descreveram hidrotalcitas calcinadas como óxidos básicos que apresentam propriedades dependentes do método de síntese, e suas características podem estar associadas à heterogeneidade da distribuição superficial dos cátions metálicos.

Materiais do tipo hidrotalcita, quando calcinados, resultam em óxidos mistos que podem catalisar reações de desidrogenação/desidratação de álcoois e condensação aldólica de aldeídos e cetonas, de acordo com o tipo de hidrotalcita utilizada. Villanueva (2000) investigou o comportamento de hidrotalcitas à base de Al e Mg, com razões Al/Al+Mg iguais a 0,25 e 0,33, calcinadas de 500° C a 1.000° C, na conversão de etanol. Verificou que amostras calcinadas a 650° C apresentam maior conversão que as calcinadas a outras temperaturas. Dos produtos obtidos, cerca de 40% corresponde ao n-butanol.

O n-butanol é um solvente orgânico, e suas principais aplicações são na produção de plastificantes e solventes e como intermediário químico na produção de antibióticos,

detergentes, acrilatos e defensivos agrícolas. É produzido comumente por meio da hidrogenação do butiraldeído pelo processo OXO, no qual o gás de síntese reage com propileno.

De acordo com os resultados obtidos por Villanueva (2000) e com base na importância de uma rota alternativa para a produção de n-butanol, verificou-se a necessidade de pesquisar o efeito do método de preparação na conversão direta de etanol em n-butanol sobre hidrotalcitas calcinadas, ou seja, a utilização de diferentes agentes precipitantes, como potássio, sódio e amônio e a variação da fração de alumínio nas características do material. Os efeitos da temperatura e tempo de calcinação e temperatura de reação na atividade catalítica também foram analisados neste trabalho. Com base nesses resultados, foi possível analisar o efeito dessas variáveis na distribuição e rendimento dos produtos.

No capítulo a seguir, é apresentada uma revisão bibliográfica contendo informações sobre materiais do tipo hidrotalcita calcinada, suas propriedades ácido-básicas e texturais, reações e mecanismos estudados na literatura. Serão abordados também o método de preparação e sua influência nas propriedades do catalisador. Em seguida, a seção Materiais e Métodos apresenta os materiais e as condições experimentais escolhidos para a realização deste trabalho.

No capítulo seguinte, destacam-se Resultados e Discussões, em que são apresentadas as caracterizações dos materiais utilizados e os resultados dos ensaios catalíticos. Os resultados obtidos nesses ensaios serão discutidos, assim como os produtos obtidos na reação de conversão de etanol. Por fim, apresentam-se as conclusões do estudo.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Histórico

As reações de etanol sobre materiais catalíticos têm sido investigadas há mais de três décadas. Esses estudos têm sido motivados tanto pela importância do etanol, em muitos processos industriais, como pela sua utilidade para estudos fundamentais de óxidos e superfícies metálicas (Idriss et al 1993). De uma perspectiva de aplicações, o etanol pode, cataliticamente, produzir acetaldeído, etileno, éter etílico, n-butanol e outros. Dentre os vários catalisadores utilizados nesse processo, destacam-se os materiais do tipo hidrotalcita, que são hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio, pertencentes ao grupo das argilas aniônicas.

A decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita é interessante e importante, pois leva à formação de óxidos de interesse industrial para a catálise e demais aplicações, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Principais aplicações industriais de argilas aniônicas.

Catalisadores Hidrogenação Reforma de CH ₄ ou oxidação parcial	Suporte Ziegler Nata DeSO _x , DeNO _x
--	---

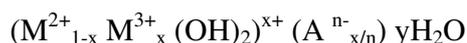
Argilas aniônicas tipo hidrotalcita

Indústria Retardante de chama Peneira molecular Trocador iônico	Medicina antiácido anti-peptídico estabilizador	Adsorventes Estabilizador de policloreto de vinila (PVC) Tratamento de efluentes
---	---	---

As hidrotalcitas também têm sido investigadas como grupos de materiais cataliticamente ativos, na obtenção seletiva de monoetoxilados. (Di Cosimo *et al.* 1998 e 2000) Hidrotalcitas são argilas com estrutura lamelar e com a composição $(Mg_{1-x} Al_x (OH)_2) ((CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O)$, que têm sido largamente utilizadas em pesquisas envolvendo etoxilação, por causa da acidez gerada por cátions de Al^{3+} isolados.

2.2. Aspectos estruturais de materiais do tipo hidrotalcita

Argilas aniônicas são hidróxidos mistos lamelares sintéticos ou naturais, com espaço interlamelar contendo ânions que podem ser trocados, e são definidas por sua composição química, espaçamento basal e seqüência de empacotamento. A fórmula geral que descreve a composição química desses compostos é:



onde **A** = ânion de compensação, **x** = relação $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$, **y** = quantidade de água interlamelar e **M** = cátion metálico. A fórmula acima reflete as quantidades atômicas para o elemento estrutural, indicando que é possível sintetizar compostos com diferentes estequiometrias. Nas hidrotalcitas naturais, o valor de x é geralmente igual a 0,25, e o ânion carbonato é o mais comum. É possível sintetizar hidrotalcitas com mais de dois cátions metálicos e diversos ânions.

Compostos tipo hidrotalcita apresentam estrutura similar à da brucita $Mg(OH)_2$, na qual os íons Mg^{2+} estão octaedricamente rodeados por seis hidroxilas e os diferentes octaedros compartilham lados para formar camadas infinitas, que são empilhadas umas sobre as outras e mantidas unidas por interações de hidrogênio (Cavani *et al.*, 1991). Quando alguns íons Mg^{2+} são substituídos por cátions com carga maior, mas raio iônico similar, as camadas tipo brucita tornam-se positivamente carregadas e a neutralidade elétrica é mantida por ânions de compensação localizados no espaço interlamelar, que também contém moléculas de água. O diagrama dessa estrutura é mostrado na Figura 1.

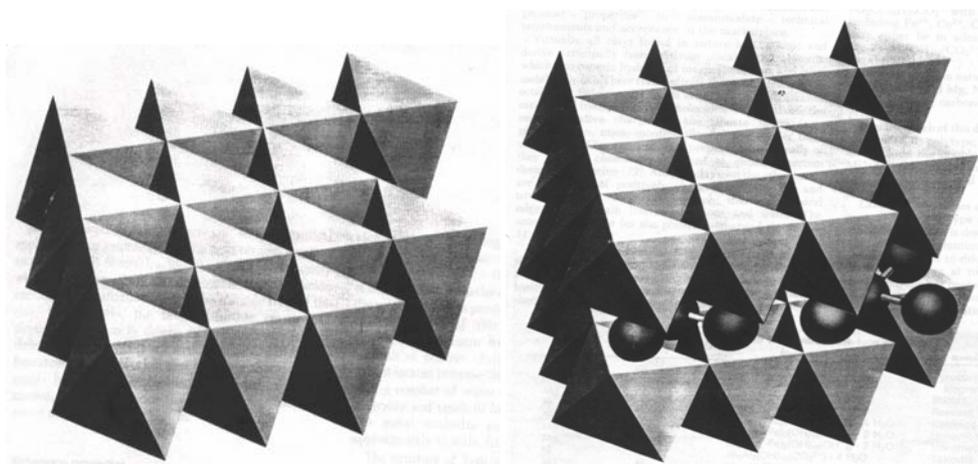


Figura 1. Estrutura da hidrotalcita de acordo com Reichle (1985).

Íons M^{2+} e M^{3+} podem ser acomodados no centro da configuração de grupos OH nas camadas tipo brucita, desde que tenham raio iônico similar ao do Mg^{2+} , para formar compostos do tipo hidrotalcita; caso contrário, espécies com diferentes simetrias podem ser formadas (Cavani et al, 1991).

Outro fator importante na composição da hidrotalcita é a razão molar x , que equivale à quantidade de íons M^{2+} substituídos por M^{3+} . Essa razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido.

Não obstante a afirmação de que hidrotalcitas possam existir para valores de x entre 0,1 e 0,5 (Di Cosimo et al, 1998), muitas indicações mostram que é possível obter hidrotalcitas puras somente para valores entre 0,2 e 0,33 (Cavani et al, 1991; Reichle, 1985). Hidróxidos simples de magnésio ou misturas com aluminato têm sido obtidos para valores fora desse intervalo.

A formação de hidrotalcita pura também foi reportada quando se opera com excesso de alumínio. Nesse caso, é provável que a formação de fases amorfas como gibsita $[Al(OH)_3]$ também ocorram (Pausch et al, 1986). Os íons Al^{3+} na camada tipo brucita permanecem distantes umas das outras, devido à repulsão de cargas positivas. Para valores de x menores que 0,33, o alumínio octaédrico não tem vizinhos, já para valores maiores de x , o aumento do número de vizinhos do alumínio leva à formação de $Al(OH)_3$. Do mesmo modo, baixos valores de x levam a uma alta densidade de magnésios octaédricos na camada tipo brucita, agindo como núcleos para a formação de $Mg(OH)_2$.

Segundo Allmann (1970), as moléculas de água e os ânions estão localizados na região interlamelar e as propriedades físicas e estruturais evidenciam a natureza desordenada dessa região. O teor de água depende da temperatura, pressão de vapor da água e da natureza dos ânions presentes. Por exemplo, argilas aniônicas contendo nitratos ou carbonatos podem perder aproximadamente um terço de sua água interlamelar a baixas temperaturas. Além disso, em sólidos microcristalinos, uma grande quantidade de água pode ser adsorvida na superfície dos cristalitos.

O espaçamento interlamelar observado com carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, este fato foi relacionado à forte ligação de hidrogênio que ocorre nas hidrotalcitas contendo carbonato (Bisch, 1980). Os baixos valores encontrados para o ânion hidroxila devem ser devidos ao fato de os seus raios atômicos e da água serem semelhantes, assim como pelas fortes pontes de hidrogênio existentes entre a água e as hidroxilas das camadas de brucita.

Quando se utiliza o nitrato, nota-se um espaçamento elevado, quando comparado com outros íons monovalentes, devido à necessidade de uma quantidade de íons monovalentes maior do que a de divalentes para compensar a carga positiva e, também, devido ao maior espaço ocupado pelo íon nitrato na intercamada quando comparado a outros íons.

2.3. Método de preparação

A síntese de materiais do tipo hidrotalcita pode ser influenciada por vários fatores, como pH, método de precipitação, concentração de reagentes, temperatura de envelhecimento e secagem as quais podem influenciar diretamente na formação e distribuição de micro, meso e macroporos e conseqüentemente em suas aplicações.

Muitos métodos para a preparação de hidrotalcitas são conhecidos na literatura. O mais comum deles consiste da mistura de uma solução contendo sais metálicos com uma solução básica, resultando numa rápida precipitação de hidrotalcita. As duas soluções aquosas podem ainda ser adicionadas lentamente em um terceiro béquer, onde a solução precipitada mantém-se a um pH constante; ou a solução de sais metálicos pode ser

adicionada a uma solução básica variando o pH. No último caso, deixa-se o precipitado cristalizar-se no líquido após a etapa de mistura ter sido completada (Olsbye et al, 2002).

Kelkar *et al.* (US Patent, 1996) descreveram um segundo método, em que uma boemita cristalina é dispersa em água, seguida pela adição de um ácido orgânico tal como ácido acético. Óxido de magnésio é então adicionado, e o gel permanece reagindo por algumas horas, rendendo, dessa forma, um produto com estrutura de hidrotalcita.

Diblitz *et al.* (WO Patent, 1996) descreveram um terceiro método, em que alumínio e magnésio metálicos são reagidos com 1-hexanol, e então hidrolisados por uma solução aquosa básica ou neutra, resultando em um produto tipo gel com uma estrutura de hidrotalcita. Esse método também é conhecido como rota alcóoxida.

No entanto, o método mais utilizado para síntese de materiais tipo hidrotalcita é o de co-precipitação. As condições mais utilizadas são: pH na faixa de 7 a 10, temperatura de 60° C a 80° C e concentrações baixas de reagentes. A lavagem é realizada com água quente e a secagem, a temperaturas menores que 120° C (Miyata, 1975).

2.4. Caracterização físico-química

Diversas técnicas podem ser utilizadas para determinar as características físicas e químicas de catalisadores, as propriedades texturais, como área superficial e distribuição de volume de poros, e as propriedades químicas por meio de análise química, estrutural e superficial. Dentre essas técnicas estão: difração de raios X, termogravimetria, adsorção de nitrogênio, adsorção-dessorção de moléculas-prova, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética.

2.4.1 Decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita

Os tratamentos térmicos de materiais do tipo hidrotalcita são caracterizados por transições endotérmicas, que dependem, qualitativa e quantitativamente, de muitos fatores, tais como natureza e quantidade relativa de cátions, tipo de ânion de compensação, além de cristalinidade. Além disso, o aquecimento desses materiais em atmosfera contendo ar ou

nitrogênio leva à formação de óxido misto. Na Figura 2, é apresentado o resultado da análise de uma hidrotalcita Mg-Al, e observa-se que o aquecimento leva a perda de massa em dois estágios. O primeiro é a perda de água fisicamente adsorvida, detectada quando a amostra é aquecida até 250° C. O aquecimento de 250° C a 500° C resulta na perda simultânea de grupos hidroxila e carbonato nas formas de H₂O e CO₂, respectivamente.

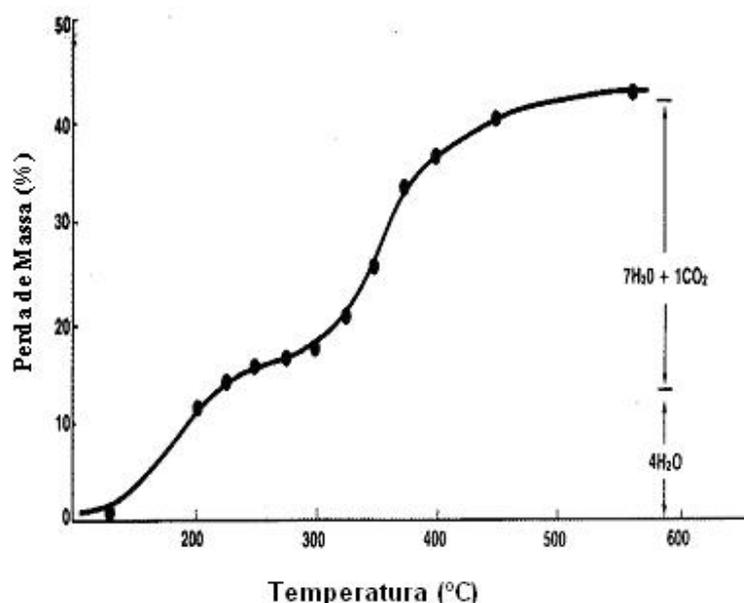


Figura 2. Decomposição de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al de acordo com Reichle (1985).

Béres *et al.* (1999) estudaram a decomposição térmica de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al, sintetizadas a partir de bases de Na. Observa-se, na Figura 3, um processo endotérmico próximo a 117° C, atribuído à perda de água adsorvida entre as camadas. A segunda e terceira perdas que ocorrem entre 410 e 520° C são resultado da combinação da decomposição de íons carbonato (com evolução de CO₂) com a desidroxilação profunda do material. Os dois processos endotérmicos levam ao colapso da estrutura lamelar. Esse rearranjo é indicado por um pico endotérmico na curva DTA (análise termo-diferencial) na região de 580° C. A estrutura lamelar é completamente destruída a 620° C.

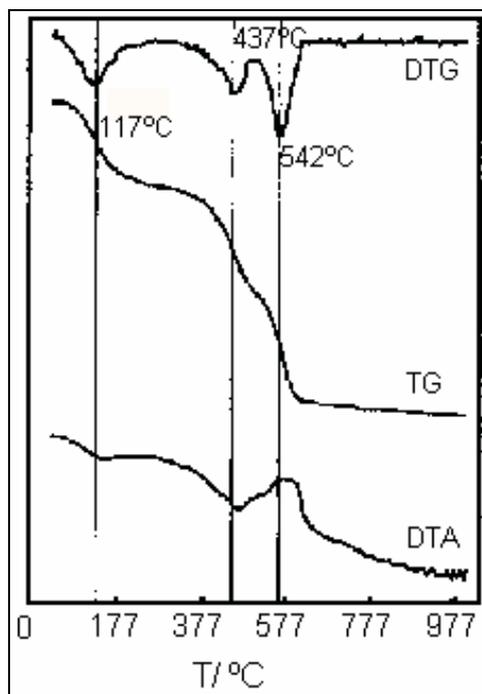


Figura 3. Características térmicas de hidrotalcitas Mg-Al-CO₃2- (taxa de aquecimento = 10°/min) de acordo com Béres et al. (1999).

Segundo Reichle (1986) a decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita é importante porque leva a óxidos metálicos ativos. No aquecimento de uma hidrotalcita Mg-Al-CO₃, a perda de massa ocorre em etapas, conforme apresentado na Figura 4. Inicialmente as moléculas de água são perdidas quando a hidrotalcita é aquecida até 250° C, enquanto as hidroxilas da estrutura e os íons carbonato das intercamedas são retidos. Essa perda de água é reversível, sugerindo que a hidrotalcita desidratada pode funcionar como um agente desidratante suave. Aquecendo acima de 250° C, ocorre a perda simultânea de grupos hidroxila e carbonato na forma de água e CO₂, respectivamente, com a formação do hidróxido (Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x). O aquecimento acima de 500° C resulta na perda de água pela condensação de hidroxilas residuais e formação do óxido duplo. Em temperaturas maiores que 800° C, tem-se a formação irreversível de duas fases: uma de MgO e outra, espinélio, de MgAl₂O₄, que são bem identificadas quando analisadas por difração de raios X.

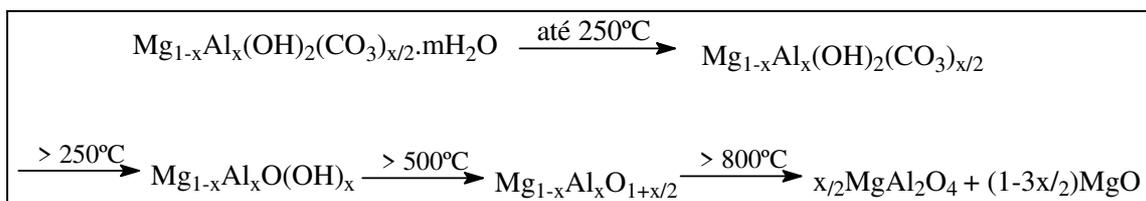


Figura 4. Esquema de decomposição de materiais do tipo hidrotalcita de acordo com Reichle (1986).

Kloprogge e Frost (1999), estudando hidrotalcitas de Mg, Ni e Co, verificaram comportamentos semelhantes na decomposição térmica, ou seja, foram detectadas, para as amostras calcinadas a 800° C, a presença de MgO e MgAl₂O₄ para hidrotalcitas Mg, NiO e Ni₂Al₂O₄ para hidrotalcita Ni e CoO e CoAl₂O₄ para hidrotalcita Co.

Rey e Fornés (1992) estudaram hidrotalcitas Mg-Al com razões Al/(Al + Mg) igual a 0,25 e 0,33 e dividiram a decomposição térmica desses materiais em três regiões: uma primeira de 27° C a 227° C; a segunda de 227° C a 527° C e a terceira de 527° C a 1.000° C. Na Figura 5, são apresentadas as análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (TD) das hidrotalcitas Mg-Al de razão molar 0,25 e 0,33. Na primeira região (27 a 227° C), a perda de massa é atribuída à remoção de água entre as lamelas, porém com o auxílio de outras técnicas como infravermelho e ressonância magnética detectou-se que, além da água interlamelar, uma desidroxilação parcial também ocorre, o que foi observado principalmente entre 100° C e 227° C. Essa desidroxilação não destrói a estrutura lamelar, apenas causa uma “desordem” no empacotamento das camadas.

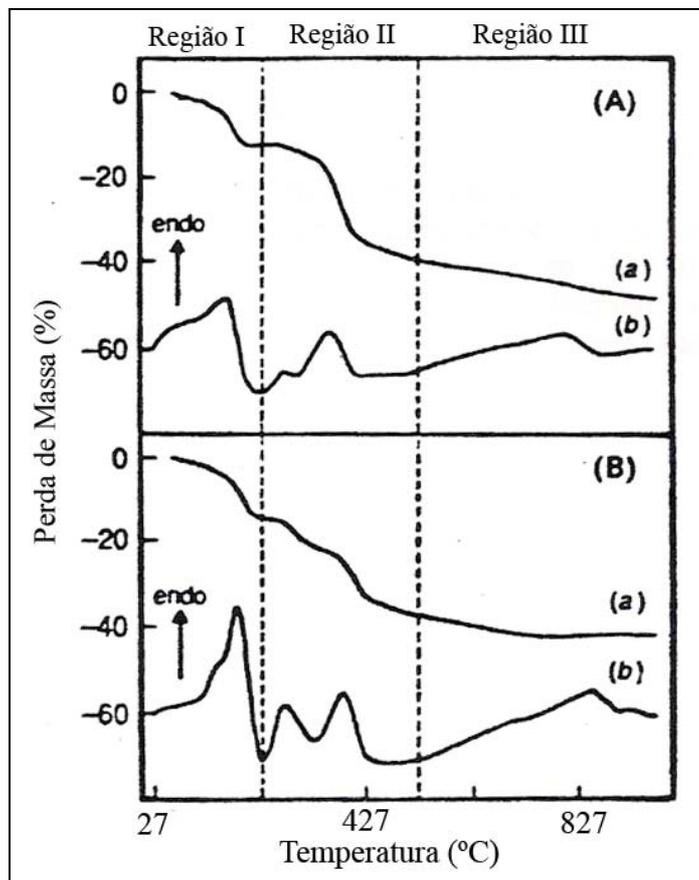


Figura 5. Análises termogravimétrica (a) e termodiferencial (b) das hidrotalcitas com razões molares Al/(Al + Mg) iguais a (A) 0,25 e (B) 0,33, realizadas por Rey e Fornés (1992).

As mudanças estruturais mais significativas são observadas na região II. Sato *et al.* (1986) observaram a presença de um único pico de perda de massa que foi atribuído à eliminação de CO₂ e H₂O. No entanto, Rey e Fornés (1992) observaram duas perdas nas hidrotalcitas de razão molar 0,25 e 0,33, o que sugere a presença de dois fenômenos. Em seguida, esses autores utilizaram o auxílio do infravermelho e da ressonância magnética e verificaram que, nessa região, ocorre uma desidroxilação progressiva até a completa eliminação dos grupos OH até 427° C. Acima dessa temperatura, os íons carbonato passam a ser eliminados, processo que pode estar associado ao segundo pico observado. Nessa região, a estrutura lamelar colapsa e se tem a formação do óxido misto de Mg e Al.

Na região entre 427° C e 1.000° C, os picos observados referem-se ainda à presença de grupos carbonato que estão sendo eliminados. Rey e Fornés (1992) verificaram

que o grupo carbonato é eliminado completamente da estrutura acima de 827° C e o óxido misto decompõe-se em MgO e MgAl₂O₄.

2.4.2. Difração de raios X

Sato *et al.* (1986) reportaram os difratogramas de raios X da Figura 6 para uma hidrotalcita de razão Al/(Al + Mg) igual a 0,30, antes e após o tratamento térmico a 500° C e 1.000° C. Observaram-se reflexões correspondentes a MgO e ambos MgO e MgAl₂O₄ para amostras calcinadas a 500° C e 1.000° C, respectivamente. As linhas de difração para MgO da amostra calcinada a 1.000° C estão de acordo com aquelas de MgO puro, embora as linhas de difração de amostras calcinadas a 500° C ajustem-se em ângulos 2θ um pouco maiores. Esse fato indica que a substituição de Al dentro da camada de brucita ocorreu para formar uma solução sólida do óxido misto a 500° C e uma transformação para MgO e MgAl₂O₄ a 1.000° C.

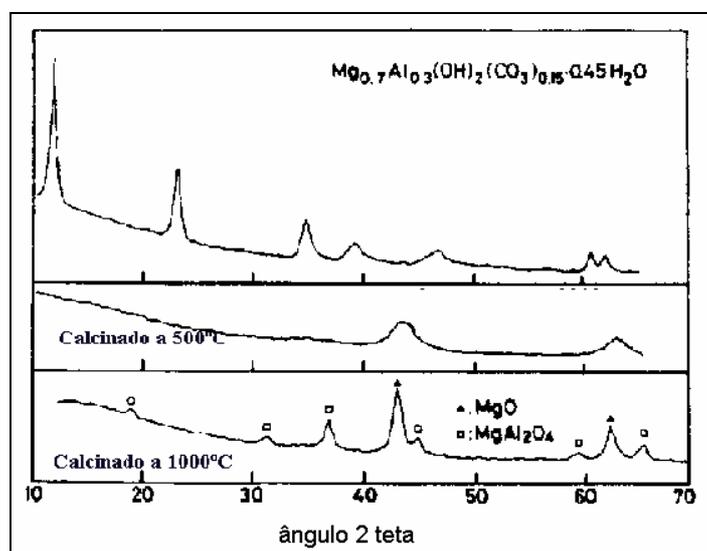


Figura 6. Difratograma de hidrotalcitas calcinadas apresentado por Sato *et al.* (1986).

Villanueva (2000) estudou hidrotalcitas Mg-Al com razões Al/(Al + Mg) 0,25 e 0,33. As amostras foram calcinadas a 500° C, 650° C, 800° C e 1.000° C. Conforme mostrado na Figura 7, observa-se um colapso da estrutura inicial com o desaparecimento de

ângulos menores que 30° C. O tratamento de 500° C a 800° C levou à formação de óxidos mistos com estrutura típica de óxido de magnésio. O aumento da temperatura levou à formação de uma fase espinélica que está totalmente formada a 1.000° C.

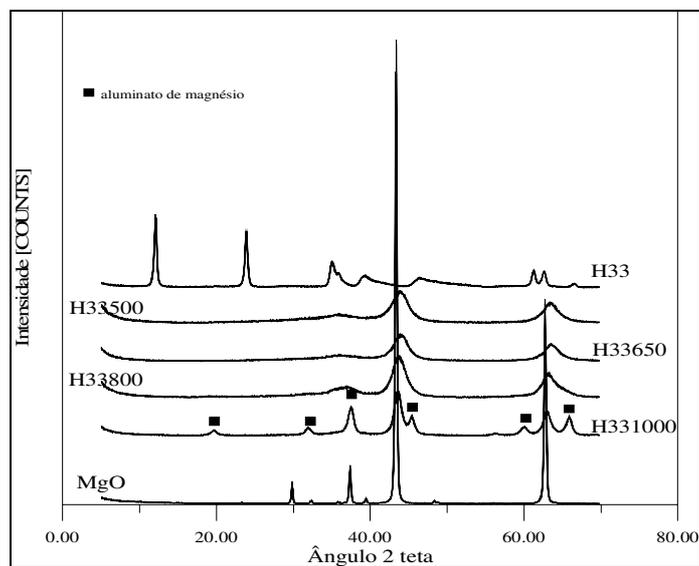


Figura 7. Difratomogramas de raios X para amostras da série H33 e MgO em estudo de Villanueva (2000).

Chen *et al.* (1999) prepararam hidrotalcitas Mg-Al com razões Mg/Al em uma faixa de 2 a 10, a baixa supersaturação, cujos difratogramas são mostrados na Figura 8. O material sintetizado apresentou características de difração típicas de hidrotalcitas Mg-Al; e as intensidades das reflexões diminuem com o aumento da razão Mg/Al. As amostras com menor relação Mg/Al exibiram maior área superficial após a calcinação.

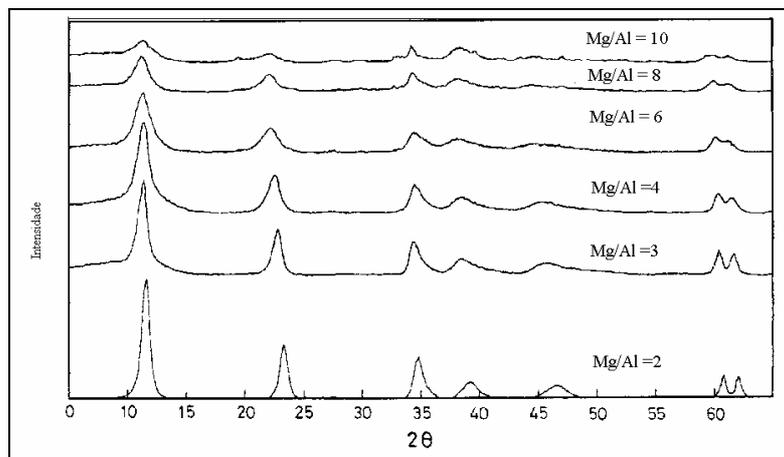


Figura 8. Difratogramas de hidrotalcitas não-calcinadas sintetizadas a diferentes razões Mg/Al em trabalho de Chen *et al.* (1999).

Shen *et al.* (1998) prepararam hidrotalcitas Mg-Al utilizando solução de hidróxido e carbonato de amônio em lugar da solução de hidróxidos e carbonatos alcalinos. Os materiais sintetizados foram tratados termicamente em ar a 400°C , 600°C e 800°C por 6 horas. Os difratogramas resultantes é apresentado na Figura 9, e observa-se, na amostra tratada a 400°C , somente a fase característica de MgO. Isso indica que os cátions Al^{3+} estão altamente dispersos na estrutura de MgO sem a formação de espécies espinélicas. O tratamento térmico a 600°C e 800°C resultou em linhas de difração intensas de MgO, levando a um aumento no tamanho das partículas e/ou melhorando a cristalinidade da amostra. Além disso, a fase espinélica, MgAl_2O_4 , aparece na amostra tratada a 600°C , e se intensifica a 800°C .

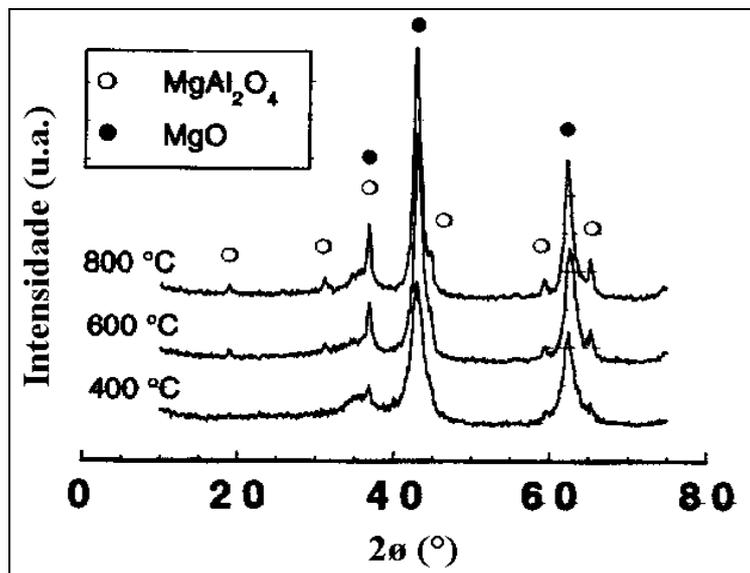


Figura 9. Difratogramas de raios X de hidrotalcitas sintetizadas utilizando amônio como agente precipitante. Efeito da temperatura de calcinação de acordo com Shen *et al.* (1998).

Ookubo *et al.* (1993) apresentaram uma representação da posição dos parâmetros a , b e c , mostrado na Figura 10. O tamanho da distância ao longo do eixo c é igual a três vezes o espaçamento basal, aumentando linearmente com o incremento do tempo de envelhecimento durante a preparação do material, os parâmetros a e b correspondem à face (110).

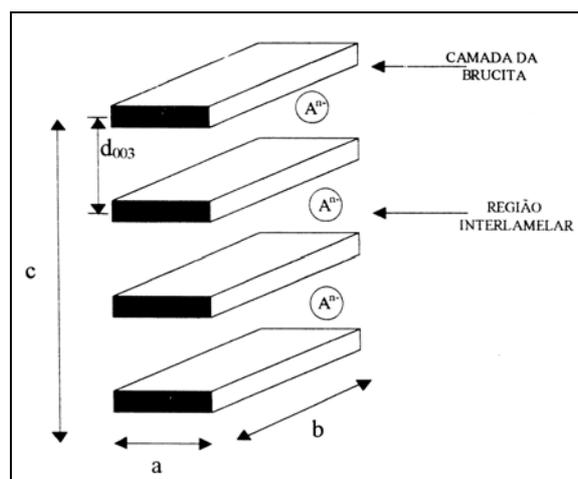


Figura 10. Esquema representativo para a determinação dos parâmetros a e c da cela unitária em trabalho de Ookubo *et al.* (1993).

Corma *et al.* (1994b), empregando análise de difração de raios X, determinaram o parâmetro cristalográfico de cela unitária a . Na Figura 11, é apresentado esse parâmetro de uma hidrotalcita *versus* sua quantidade de alumínio. Observa-se uma correlação linear entre as duas variáveis, como uma consequência do pequeno raio iônico de Al^{3+} quando comparado com o cátion Mg^{2+} , sendo esta uma forte evidência de que os cátions são isomorficamente substituídos por Al^{3+} na estrutura da hidrotalcita.

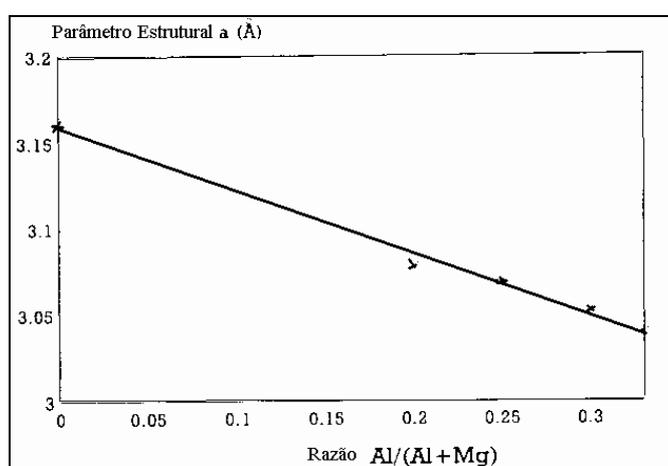


Figura 11. Parâmetro estrutural a como uma função da razão $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ de hidrotalcitas determinado por Corma *et al.* (1994b).

Di Cosimo *et al.* (1998), ao investigarem hidrotalcitas com razão $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ de 0,10 a 0,67, observaram que o parâmetro de cela unitária a diminuía linearmente com o aumento do teor de Al na hidrotalcita, conforme mostrado na Figura 12.

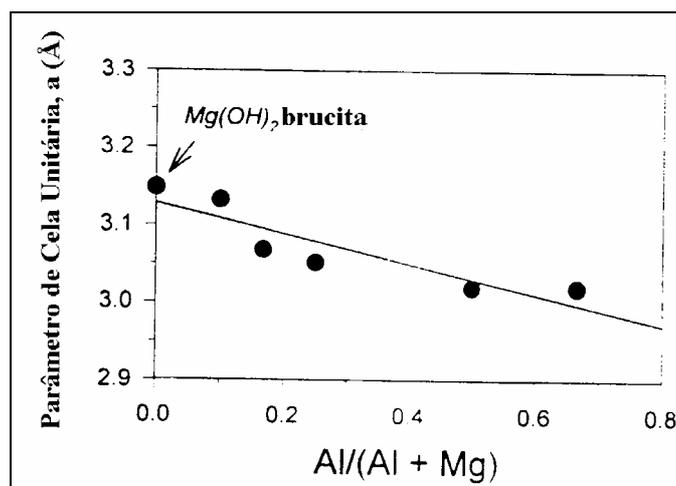


Figura 12. Parâmetro de célula unitária a , como função da composição química apresentado por Di Cosimo *et al.* (1998).

2.4.3 Reconstrução de hidrotalcita

Sychev *et al.* (2001), ao utilizarem material calcinado a 500° C, dissolvido com agitação em 100 ml de água destilada a 100° C por 40 minutos e secado a 110° C durante toda a noite, observou, através da reidratação, a regeneração da estrutura inicial da hidrotalcita, cuja reconstrução depende da temperatura de aquecimento assim como da decomposição química.

Segundo Rey e Fornés (1992), desidratação, desidroxilação e descarbonatação são processos reversíveis à temperatura ambiente, e essa reversibilidade está associada à temperatura de calcinação, ou seja, quanto maior a temperatura menor a reversibilidade. O comportamento reversível ocorre em poucas hidrotalcitas e o mecanismo de reconstrução depende de que o óxido residual obtido após a decomposição recupere no mínimo 95% da massa original quando reidratado e que os difratogramas de raios X exibam o reaparecimento das linhas referentes às reflexões 003.

2.4.4. Formação da fase espinélica

Schreyeck *et al.* (2001) estudaram a formação da estrutura espinélica $MgAl_2O_4$ proveniente da mistura de óxidos mistos de Mg-Al tratados a temperaturas de $100^\circ C$ a $1.600^\circ C$. A estrutura espinélica consiste em um arranjo cúbico de íons de O^{2-} na cela cristalográfica, em que a distribuição de cátions divalentes e trivalentes em sítios tetraédricos e octaédricos dependem do tipo de espinel formado. Quando os cátions divalentes estão localizados em um dos sítios tetraédricos e os cátions trivalentes ocupam a metade de interstícios octaédricos, o espinel formado é dado pela seguinte fórmula: $(M^{2+})(M^{3+})_2O_4$. Segundo Busca *et al.* (1993), a estrutura tipo espinel, que caracteriza muitos compostos, tem a fórmula



onde A = cátion divalente e M = cátion trivalente. De acordo com seu comportamento químico, esses materiais são de interesse industrial em muitos campos tecnológicos. Entre eles, os espinéis tipo aluminato são muito utilizados como suporte de catalisadores e os espinéis tipo ferrita têm propriedades magnéticas e também são ativos como catalisadores desidrogenantes e absorventes.

2.5. Morfologia de materiais do tipo hidrotalcita

O conhecimento de parâmetros morfológicos permite compreender a evolução do catalisador durante os procedimentos de preparação e dá um retorno importante para modificar o método com o objetivo de atingir resultados mais desejáveis.

Do mesmo modo, o conhecimento de parâmetros morfológicos é importante para compreender o comportamento catalítico no ambiente reacional. Como o processo catalítico ocorre na superfície do catalisador, sua área, por exemplo, afeta a atividade catalítica do mesmo.

Características morfológicas de interesse são: área superficial, volume de poros, distribuição do volume de poros e tamanho de poros. Uma das técnicas mais utilizadas na determinação dessas características é a adsorção de N₂ a 77K.

Rey e Fornés (1992) prepararam hidrotalcitas com razão Al/(Al + Mg) igual a 0,25 e, ao realizar adsorção de N₂, em amostras tratadas de 150° a 400° C, observaram que, acima de 250° C, há um aumento significativo de área superficial e na porosidade para raio de poro menor que 1,75 nm. Os volumes de poros referentes a dessorção cumulativa entre 1,75 nm e 30 nm aumentam levemente com a elevação da temperatura de pré-tratamento.

Medidas de adsorção de N₂ realizadas por Roelofs *et al.* (2000) para hidrotalcitas Mg-Al sintetizadas a temperatura de 120° C, calcinadas a 450° C e reidratadas a 30° C são reportadas na Tabela 2. Observa-se que o volume total de poros no material calcinado aumenta devido à formação de microporos e de mesoporos, enquanto que, durante a reidratação, observa-se a recuperação da estrutura lamelar sem formação de microporos.

Tabela 2. Medida de Adsção de N₂ a 77K em hidrotalcitas de acordo com Roelofs *et al.* (2000). Área BET medida de acordo com a proposição de Brunauer, Emmett e Teller.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume microporos (ml/g)	Volume total de poros (ml/g)
HT-Mg-Al	88	-	0,77
HT calcinada	7253	0,06	1,10
HT reidratada	57	-	0,66

Corma *et al.* (1994b) sintetizaram hidrotalcitas a diferentes temperaturas, a partir de métodos distintos, conforme apresentado na Tabela 3. Na Figura 13, são representadas as propriedades texturais de várias HT calcinadas a 450° C. Observa-se que a área superficial aumenta fortemente quando as hidrotalcitas são sintetizadas a baixa temperatura. Esse aumento de área é acompanhado, na distribuição de poros, por um aumento de mesoporosidade (50 Å a 150 Å). Nota-se também que, para uma mesma temperatura e pH de síntese, a redução no teor de Al provoca um leve aumento na área superficial.

Tabela 3. Condições de síntese e área superficial de hidrotalcitas sintetizadas por Corma *et al.* (1994b).

Amostra	razão Al/(Al + Mg)	pH de síntese	temperatura (° C)	área superficial (m ² g ⁻¹)
HT1	0,33	10	200	164
HT2	0,33	13	200	175
HT3	0,25	13	200	177
HT4	0,20	13	200	189
HT5	0,25	13	60	240

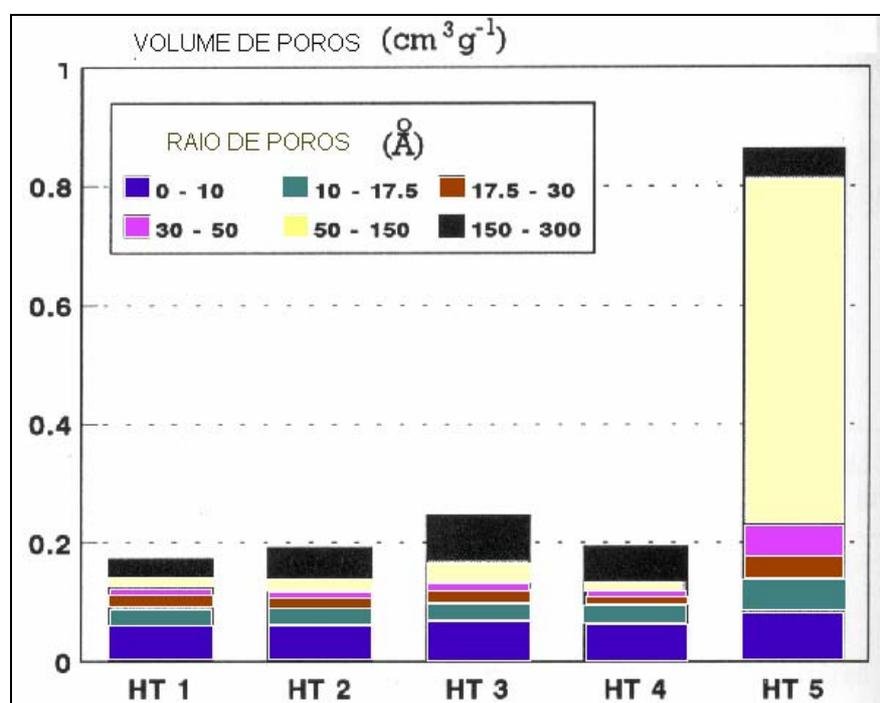


Figura 13. Distribuição do diâmetro de poros para amostras sintetizadas por diferentes métodos por Corma *et al.* (1994b).

Chen *et al.* (1999) sintetizaram hidrotalcitas com diferentes razões Mg/Al, por meio de amostras calcinadas a 550° C por 18 horas. Determinou-se a área superficial pelo método BET (de Brunauer, Emmett e Teller, que otimizaram a teoria de medida de superfície), conforme a Tabela 4. Uma leve redução de área com o aumento da relação Mg/Al de 2 para 4 foi observada nas amostras de hidrotalcita calcinada; para amostras com razão acima de

4, a área superficial diminui drasticamente, de cerca de 200m²/g para valores da ordem de 50 m²/g.

Tabela 4 Área superficial de hidrotalcitas calcinadas com várias razões Mg/Al, medida por Chen *et al.* (1999). BET medida de acordo com a proposição de Brunauer, Emmett e Teller.

Razão Mg/Al	Área BET (m ² g ⁻¹)
2	268
3	224
4	217
6	45,7
8	51,9
10	23,2

Tichit *et al.* (1997) sintetizaram hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação, como apresentado na Tabela 5. Observa-se que a hidrotalcita Mg/Al com ânion carbonato apresentou a maior área superficial. A introdução de íons nitrato e/ou substituição de magnésio por níquel resultou em áreas menores. Após a desidratação completa e decomposição dos ânions CO₃²⁻ e NO₃⁻ a CO₂ e NO, pela calcinação a 450° C, os óxidos mistos resultantes apresentaram áreas superficiais maiores que 200 m²g⁻¹.

Tabela 5. Composição e área superficial de hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação sintetizadas por Tichit *et al.* (1997).

Composição química	Área superficial (m ² g ⁻¹)
Ni _{2,82} Al(OH) _{7,64} (CO ₃ ²⁻) _{0,41} (NO ₃ ⁻) _{0,17} · 2,46H ₂ O	15
Mg _{0,74} Al _{0,26} (OH) ₂₇ (CO ₃ ²⁻) _{0,44} (NO ₃ ⁻) _{0,12} · 2,51H ₂ O	25
Ni _{2,4} Mg _{0,23} Al(OH) _{7,26} (CO ₃ ²⁻) _{0,42} (NO ₃ ⁻) _{0,15} · 2,36H ₂ O	15
Ni _{1,52} Mg _{1,56} Al(OH) ₈ (Cl ⁻) · nH ₂ O	25
Mg _{2,70} Al(OH) _{7,40} (CO ₃ ²⁻) _{0,60} · nH ₂ O	81

Medina *et al.* (1997) sintetizaram materiais tipo hidrotalcita com diferentes cátions e ânions de compensação, e realizaram análise de adsorção de nitrogênio em amostras calcinadas e não-calcinadas. Na Tabela 6, observa-se que os valores da área superficial encontram-se na faixa de 15-30 m²g⁻¹ para amostras não-calcinadas e de 200-240 m²g⁻¹ para amostras calcinadas. Esse aumento de área ocorre com um decréscimo do raio médio dos poros de 19 nm para 5 nm. Destaca-se, também, que a área específica e a estabilidade ao tratamento térmico no intervalo de temperatura de 623K a 973K aumentam com a quantidade de Mg na amostra. Quando calcinadas, as amostras apresentaram raio médio de poros de aproximadamente 5 nm.

Tabela 6. Propriedades texturais de materiais tipo hidrotalcita sintetizados por Medina *et al.* (1997). BET = método de Brunauer, Emmett e Teller.

Amostra	T calc (K)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio (nm)	Área BET (m ² g ⁻¹)
Ni _{2,82} Al ₁ (OH) _{7,64} (CO ₃) _{0,09} (NO ₃) _{0,82} 2,46 H ₂ O	-	0,075	19,51	15,47
	623	0,236	4,89	192,75
	773	0,243	5,69	171,04
	973		6,32	153,55
Mg _{0,42} Ni _{1,43} Al ₁ (OH) _{5,7} (CO ₃) _{0,19} (NO ₃) _{0,62} 2,5H ₂ O	-	0,109	17,19	25,48
	623	0,299	5,69	210,22
	773	0,354	6,66	212,26
	973	0,356	7,04	202,04
Mg _{1,56} Ni _{1,52} (OH) _{8,16} (CO ₃) _{0,5} 2,51 H ₂ O	-	0,109	16,59	31,40
	623	0,340	5,10	220,38
	773	0,365	5,25	240,32

Kustrowski *et al.* (2004) sintetizaram cinco hidrotalcitas Mg/Al de razão atômica igual a 2, com diferentes ânions de compensação, CO₃²⁻, SO₄²⁻, TA⁻ (tereftalato), Cl⁻, PO₄³⁻. Os sólidos resultantes foram calcinados a 600° C por 16 horas. Ao realizar a adsorção de N₂ a 77K, verificou-se que todas as isotermas eram do tipo IV (de acordo com a classificação IUPAC), ou seja, típicas de sólidos mesoporos. Observaram-se áreas superficiais que

variaram de 22 a 285 m^2g^{-1} , sendo a maior para hidrotalcita HT- CO_3 , o que pode ser explicado pela presença considerável de poros com diâmetro na faixa de 50 – 300 Å, conforme apresentado na Figura 14.

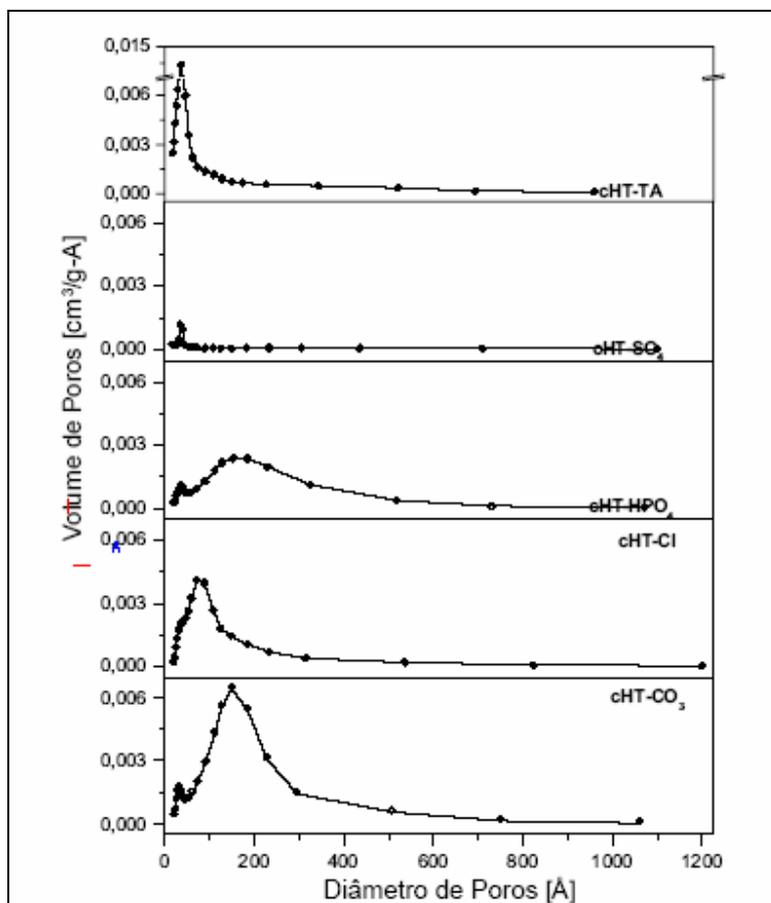


Figura 14. Perfis da distribuição do tamanho de poros em hidrotalcitas calcinadas sintetizadas por Kustrowski *et al.* (2004).

Díez *et al.* (2003) sintetizaram hidrotalcitas com razão molar Al/(Al + Mg) de 0,10 a 0,90, assim como Al_2O_3 e MgO, com o objetivo de verificar o efeito da composição química desses sólidos em reações de desidrogenação/desidratação de álcoois. A fase de hidrotalcita foi obtidas em materiais sintetizados com razão molar Al/(Al + Mg) 0,17 a 0,50. Ao realizarem a ressonância magnética nuclear (RMN) a partir dos resultados obtidos, determinaram uma razão molar entre $\text{Al}_{\text{octaédrico}}/\text{Al}_{\text{tetraédrico}}$ para cada óxido misto formado a partir da calcinação de hidrotalcitas. Observou-se que, em todas as amostras, os cátions

Al^{3+} localizaram-se preferencialmente na posição octaédrica, mas amostras ricas em Mg ou Al mostraram os maiores valores de $\text{Al}_{\text{octaédrico}}/\text{Al}_{\text{tetraédrico}}$, levando a uma curva de vulcano invertido (Figura 15), quando $\text{Al}_{\text{octaédrico}}/\text{Al}_{\text{tetraédrico}}$ é representado como uma função da razão molar $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$. As quantidades de $\text{Al}_{\text{octaédrico}}$ e $\text{Al}_{\text{tetraédrico}}$ foram calculadas pela combinação da razão $\text{Al}_{\text{oct}}/\text{Al}_{\text{td}}$ e a composição química do *bulk*. Observou-se que a quantidade de Al_{oct} aumenta monotonicamente com $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$, enquanto que o Al_{td} aumenta gradualmente até aproximadamente 11% ($x = 0,50$) e então permanece constante para amostras contendo maiores quantidades de Al ($x > 0,25$).

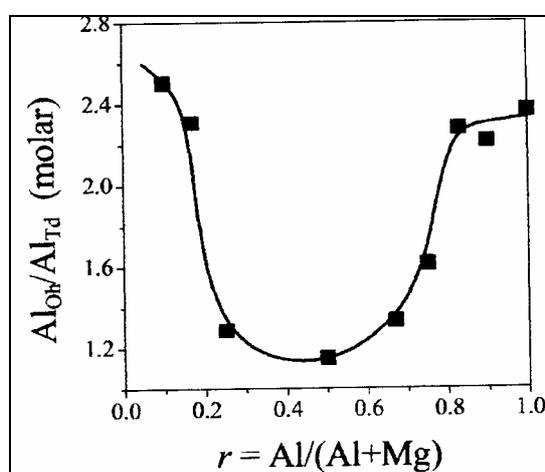


Figura 15. Ressonância magnética nuclear (RMN) de Mg_yAlO_x e Al_2O_3 . Efeito da composição química na razão molar $\text{Al}_{\text{oct}}/\text{Al}_{\text{td}}$ em espectrografia realizada por Díez *et al.* (2003).

Béres *et al.* (1999) observaram, em hidrotalcitas Mg-Al- CO_3 , que a calcinação leva a um rearranjo estrutural, isto é, uma grande porção de Al torna-se tetraédrico, como mostrado na Figura 16. No entanto, a coordenação octaédrica continua a ser predominante. A reconstrução leva a uma redução e correspondente aumento na área espectral para Al tetraédrico e octaédrico, respectivamente.

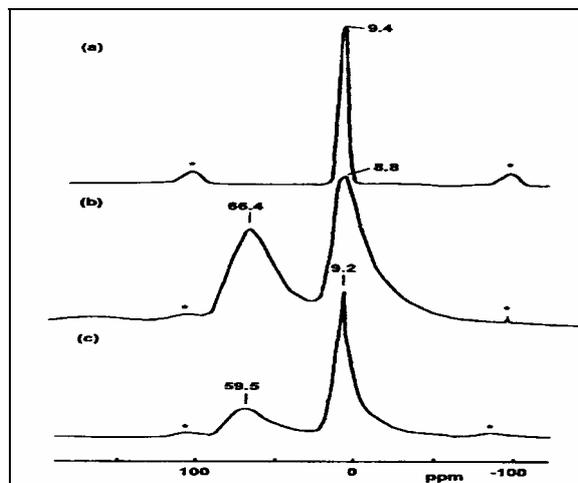


Figura 16. Espectro de Al em ressonância nuclear magnética (RNM) de hidrotalcitas Mg-Al: (a) sem tratamento (seca em ar), (b) calcinada (vácuo, 450° C, 3 h) e (c) reidratada (vapor de água, 24 h). Espectrografia realizada por Béres *et al.* (1999).

2.6. Basicidade e acidez superficial dos materiais do tipo hidrotalcita

A classificação de acidez e basicidade é comumente feita por meio dos modelos clássicos de Brønsted e de Lewis: sítios de Brønsted são aqueles que doam ou recebem prótons, ou seja, sítios ácidos e básicos, respectivamente; e os sítios de Lewis são doadores ou receptores de pares de elétrons, ou seja, sítios básicos e ácidos, respectivamente (March, 1992).

Segundo o conceito de acidez e basicidade de Lewis, toda reação ácido-base representa o compartilhamento de um par de elétrons entre uma base e um ácido. Frequentemente o resultado da reação é a formação de uma ligação covalente entre o ácido e a base (March, 1992). De acordo com March (1992), a facilidade com que uma reação ácido-base ocorre depende da força do ácido e da base e também de outra qualidade, chamada de “dureza” ou “maciez”. Essas classificações apresentam certas características:

- bases “macias”: o átomo doador de elétrons possui baixa eletronegatividade e alta capacidade de se polarizar e facilidade em sofrer oxidação;

- bases “duras”: o átomo doador de elétrons possui alta eletronegatividade e baixa capacidade de se polarizar, dificuldade de sofrer redução e dificuldade de sofrer oxidação;
- ácidos “macios”: os átomos receptores são grandes, têm carga positiva baixa e contêm pares de elétrons não-compartilhados em sua camada de valência; apresentam ainda elevada capacidade de polarização e baixa eletronegatividade;
- ácidos “duros”: os átomos receptores são pequenos, apresentam carga positiva elevada, e não possuem par de elétrons não-compartilhados em sua camada de valência; possuem baixa capacidade de polarização e alta eletronegatividade.

Segundo essas definições, os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e os ânions O^{2-} e OH^- , contidos na hidrotalcita, são classificados como ácidos e bases “duras”, respectivamente, porém não é possível identificar entre esses cátions e/ou ânions o grau de dureza.

Quando um átomo perde elétrons para formar um íon, observa-se uma redução significativa em seu raio, porque a nuvem eletrônica de um íon positivo consistirá em menos elétrons do que a existente no átomo original, e a carga nuclear, positiva, exercerá uma atração mais intensa sobre os elétrons restantes, atraindo-os para mais perto do núcleo. O átomo de Mg apresenta raio atômico de 1,57 Å; a perda de dois elétrons em sua camada de valência leva à formação do íon Mg^{2+} , cujo raio é de 0,65. Observa-se que o átomo de Al apresenta raio atômico igual a 1,25 Å e a perda de três elétrons em sua camada de valência leva à formação do íon Al^{3+} , de raio igual a 0,50 Å (Quagliano e Vallarino, 1973). Verifica-se, nesses dois casos, que o aumento do número de elétrons perdidos leva a uma redução do raio dos íons envolvidos. Portanto, observa-se que a força de atração entre a nuvem eletrônica e o núcleo é maior no íon Al^{3+} do que no íon Mg^{2+} . Associando esses conceitos às definições de ácidos de Lewis, verifica-se que o íon Al^{3+} é um ácido mais forte do que o Mg^{2+} , pois um íon menor incorpora um par de elétrons mais facilmente do que um íon de raio maior.

Segundo Quagliano e Vallarino (1973) a eletronegatividade de um elemento mede a tendência em atrair para si um par de elétrons compartilhado com um átomo parceiro diferente. O Mg apresenta eletronegatividade de 1,2 enquanto a do Al é igual a 1,5 e a do O

é 3,5. Em óxidos mistos, a diferença de eletronegatividade destes elementos interfere no caráter básico do material, pois quanto maior a diferença de eletronegatividade, maior será a basicidade do material.

Também de acordo com Quagliano e Vallarino (1973), o íon H^+ tem características singulares, porque não possui nuvem eletrônica; portanto, é extremamente pequeno (10^{-5} Å) e, conseqüentemente, apresenta elevada tendência de aceitar um par de elétrons. Se esse íon reagir com o átomo de oxigênio, uma ligação covalente será verificada, resultando na formação do íon OH, ou seja, quanto maior o número de par de elétrons disponíveis na camada de valência de um íon, maior será a tendência de doá-los. Segundo a teoria de Lewis, são consideradas bases todos os íons capazes de doar pares de elétrons e a classificação dessa basicidade estaria associada à maior ou menor capacidade de doar esses pares de elétrons. Portanto, em relação aos íons O^{2-} e OH^- , verifica-se que o primeiro é uma base mais forte que o segundo.

Barthomeuf (1984), comparando medidas de acidez e basicidade em zeólitas, verificou que estas apresentaram sítios ácido-básicos conjugados, sendo que a força de um aumentava quando a do outro diminuía. Em zeólitas, os sítios ácidos estão associados aos alumínio de coordenação tetraédrica e octaédrica, enquanto que os sítios básicos associam-se aos átomos de oxigênio da estrutura. Nos óxidos mistos, a carga localizada sobre os átomos que compõem sua estrutura tem sido relacionada com a força dos sítios representados por esses átomos, principalmente no estudo da força básica dos átomos de oxigênio da rede. O cálculo dessa carga pode ser baseado no princípio da equalização da eletronegatividade de Sanderson, permitindo relacionar quantitativamente as propriedades físicas e químicas do sólido, incluindo os efeitos dos cátions de compensação e de moléculas adsorvidas. Esse princípio estabelece que, quando dois ou mais átomos de eletronegatividades diferentes combinam-se quimicamente, o composto resultante apresentará uma eletronegatividade média que será resultado da combinação da eletronegatividade de cada átomo envolvido.

O cálculo da eletronegatividade intermediária de um composto e da carga que se localiza sobre os átomos que o formam pode ser realizado a partir da eletronegatividade dos átomos que compõem sua estrutura. No caso de uma hidrotalcita Mg-Al calcinada ($Mg_{1-x}Al_xO_y$), obtém-se:

$$S_{\text{int}} = (S_{\text{Mg}}^{1-X} \cdot S_{\text{Al}}^X \cdot S_{\text{O}}^y)^{\frac{1}{1x+y}},$$

onde S_i é o valor da eletronegatividade do átomo por Sanderson (March, 1992) e S_{int} é a eletronegatividade intermediária definida como a média geométrica das eletronegatividades dos átomos.

A acidez ou basicidade de um catalisador é importante para determinar sua atividade e seletividade. Para determinar o tipo, força e quantidade de sítios ácidos e básicos, podem ser utilizados diversos métodos, que podem ser classificados em titulométricos, espectroscópicos através de moléculas-prova e reações-teste. Muitas dessas técnicas requerem o uso de sofisticados equipamentos e técnicas de preparação de amostra.

Segundo Lauron-Pernot *et al.* (1991), alguns métodos, como espectroscopia vibracional, apresentam sensibilidade limitada e podem não detectar centros ativos na superfície presentes em quantidade de traços, freqüentemente responsáveis pela atividade catalítica do sólido. Outros tais, como titulações aquosas, podem levar a resultados equivocados, pois o estado da superfície de um catalisador sólido em suspensão aquosa é diferente do seu estado durante uma reação em fase gasosa. O uso de indicadores de Hammett é altamente controverso, especialmente quando utilizado para quantificar resultados (Fishel e Davis; 1994). Como não existe um método ideal universal, as reações-teste, as quais podem ser realizadas em condições reais, são de grande importância.

A reação de 2-propanol é usada para testar a reatividade da superfície de hidrotalcitas calcinadas. Geralmente, 2-propanol sofre desidrogenação formando propanona sobre catalisadores básicos e desidrata a propeno sobre catalisadores ácidos. Além disso, a seletividade dessa reação tem sido utilizada para medir a acidez e basicidade relativa dos óxidos mistos comparados aos óxidos simples.

Mckenzie *et al.* (1992) estudaram as propriedades básicas de hidrotalcitas calcinadas, sintetizadas por diferentes métodos e com diferentes razões Mg/Al, através da reação de decomposição de 2-propanol. Na Tabela 7, são apresentadas as seletividades à propanona para diferentes amostras. As hidrotalcitas foram sintetizadas utilizando bases de potássio e sódio. As reações de 2-propanol foram realizadas a 320° C com conversões típicas de 1-3%. Observa-se que a maior seletividade para a formação de propanona, 97%, foi sobre óxido de magnésio.

Tabela 7. Seletividade a propanona de hidrotalcitas calcinadas, preparadas a partir de diferentes métodos por Mckenzie *et al.* (1992).

Amostra	razão Al/(Al+Mg)	base de síntese	temperatura de calcinação (K)	seletividade (%)
MgO		-	723	97
HT	0,25	K	723	90
HT	0,33	K	723	85
HT	0,5	K	723	74
HT	0,25	K	823	94
HT	0,33	K	823	84
HT	0,5	K	823	70
HT	0,25	Na	823	58
HT	0,33	Na	823	66
HT	0,5	Na	823	51
Al ₂ O ₃	-	-	823	2,5

HT = hidrotalcita

A seletividade a propanona sobre hidrotalcitas calcinadas foi influenciada tanto pela quantidade de Al como pelo método de preparação. Para hidrotalcitas preparadas com precursores de K, a seletividade de propanona diminuiu com o aumento da quantidade de alumínio. No entanto, essa tendência não foi observada sobre hidrotalcitas calcinadas preparadas com sódio, cuja seletividade de propanona é menor do que a daquelas preparadas com base de K.

Fishel e Davis (1994) utilizaram a reação de 2-propanol para verificar as propriedades ácido-básicas de hidrotalcitas com diferentes razões molares preparadas por diferentes métodos. Assim como Mckenzie *et al.*, em 1992, Fischel e Davis (1994) também observaram que, em hidrotalcitas com potássio como cátion no agente precipitante, o aumento no teor de alumínio levou a um aumento na capacidade de adsorção de 2-

propanol, tendência também observada nas hidrotalcitas sintetizadas com cátion sódio, conforme mostrado na Tabela 8. Comparando esses resultados com os obtidos por McKenzie *et al.* (1992), verifica-se que um aumento da capacidade de adsorção do 2-propanol resulta em uma redução na seletividade à propanona.

Tabela 8. Capacidades de adsorção de hidrotalcitas, MgO e Al₂O₃ de acordo com Fishel e Davis (1994).

Amostras	Cátion no agente precipitante	Área superficial (m ² g ⁻¹)	2-propanol (10 ⁻⁵ mol m ⁻²)
MgO comercial	-	100	3,6
MgO	-	200	3,6
HT (x = 0.18)	K	230	2,3
HT (x = 0.25)	K	210	4,5
HT (x = 0.33)	K	230	5,3
HT (x = 0.18)	Na	200	2,3
HT (x = 0.33)	Na	240	3,0
HT (x = 0.33)	NH ₄	230	5,1
Al ₂ O ₃		290	3,5

Fishel e Davis (1994) ainda compararam as seletividades à propanona, determinadas pelo método de RTP (reação a temperatura programada) e por reações em regime permanente a 320° C, conforme apresentado na Tabela 9. Uma razão comum para as diferenças de seletividade é que, durante os experimentos no regime permanente, os óxidos são expostos a uma pressão contínua de 2-propanol durante todo o ciclo catalítico, enquanto na TPR (reação a temperatura programada) em regime transiente, um pulso de 2-propanol está presente. Além disso, as medidas em regime permanente são dependentes da temperatura de reação. Observam-se tendências em comum para os dois métodos. Ambos mostram que as hidrotalcitas calcinadas têm seletividade à propanona comparável às

obtidas com MgO e muito maiores do que as obtidas com Al₂O₃. No entanto, as hidrotalcitas feitas com reagentes contendo K são mais seletivas a propanona do que aquelas com reagentes contendo Na, confirmando a influência do método de preparação.

Tabela 9. Comparação das seletividades a propanona determinadas por diferentes métodos por Fishel e Davis (1994). HT = hidrotalcita.

Amostras	Seletividade determinada por TPR (%)	Seletividade determinada em regime permanente (%)
MgO	90	97
HT (x = 0,18)– K	92	94
HT (x = 0,25) K	94	84
HT (x = 0,33) K	85	70
HT (x = 0,18) Na	80	58
HT (x = 0,33) Na	68	53
Al ₂ O ₃	24	3

Aramendía *et al.* (1996) estudaram o comportamento do MgO obtido a partir da calcinação de diferentes precursores em ar (AR) e vácuo (VAC), na decomposição de 2-propanol. O primeiro precursor utilizado foi Mg₅(OH)₂(CO₃)₄ · 4H₂O, cuja calcinação produziu MgO(I); o segundo foi Mg(OH)₂ cuja calcinação gerou MgO(II). A Tabela 10 mostra as conversões à acetona (desidrogenação) e propeno (desidratação), obtidas em todos os catalisadores testados. As amostras MgO(II)AR e MgO(I)VAC exibiram virtualmente a mesma atividade de desidrogenação, especialmente abaixo de 400° C. Acima de 400° C, MgO(I)AR é levemente menos ativo do que os outros dois. Observa-se também o efeito da calcinação em vácuo, o qual apresenta uma atividade mais elevada, se comparada à amostra calcinada sob ar. Esse aumento de atividade pode ter sido originado pelo aumento da densidade de sítios básicos obtidos pela calcinação em vácuo. Uma comparação dos resultados de MgO(I)AR e MgO(II)AR revela a influência do precursor

sintético em procedimentos iguais de calcinação, pois o sólido feito a partir do hidróxido de magnésio, MgO(II)AR, exibiu um maior poder de desidrogenação.

Tabela 10. Conversões a acetona (Xa) e propeno (Xp) na decomposição de 2-propanol a 400° C obtidas por Aamendía *et al.* (1996).

Amostra	Temperatura de calcinação (° C)									
	200		300		400		450		500	
	Xa	Xp	Xa	Xp	Xa	Xp	Xa	Xp	Xa	Xp
MgO(II)AR	9,5	10,8	13,9	13,4	21,4	10,1	28,5	9,4	36,7	8,6
MgO(I)VAC	9,2	10,7	12,7	11,3	20,4	8,7	24,4	7,7	31,0	7,1
MgO(I)AR	5,3	5,9	6,4	6,2	12,3	7,2	17,5	6,6	22,1	5,9

A natureza, densidade e força de sítios básicos na superfície dependem da quantidade de Al. Em MgO puros, os sítios básicos fortes referem-se ao ânion O^{2-} , enquanto hidrotalcitas calcinadas contêm, em sua superfície, sítios de baixa (grupo OH), média (pares Mg-O) e forte (O^{2-}) basicidade. A abundância de sítios básicos de baixa e média basicidades está relacionada à quantidade de Al. A adição de pequenas quantidades de Al a MgO diminui consideravelmente a densidade de sítios básicos na superfície devido ao seu enriquecimento com Al (Di Cosimo *et al.*, 1998). Segundo Fishel e Davis (1994), o enriquecimento de alumínio na estrutura de hidrotalcitas leva a aumento da quantidade de ânions carbonato que se combinam com os ânions OH^- , sendo eliminados na forma de bicarbonato, representando sítios de baixa basicidade.

Dumitriu *et al.* (1999) utilizaram a reação de cicloexanol para caracterizar hidrotalcitas Mg-Al, Co-Al e Ni-Al, calcinadas a 450° C, devido à simplicidade da reação que forma cicloexeno por desidratação e cicloexanona por desidrogenação. Observou-se um aumento da seletividade de cicloexeno com o incremento da temperatura de reação e, levando-se em conta a seletividade, a cicloexanona identificou a hidrotalcita Mg-Al como sendo a mais básica.

Martin e Duprez (1997) verificaram que a atividade de desidratação (formação de cicloexeno) estaria relacionada à presença de sítios ácidos na superfície, enquanto que a razão entre a atividade de desidrogenação (formação de cicloexanona) e desidratação representaria a basicidade da superfície.

Bautista *et al.* (2003) observaram que, ao reagir cicloexanol em óxidos com sítios ácidos mais fortes, foi detectada a presença de metilciclopentano. Ao realizar essa reação sobre sólidos contendo fosfato, verificou-se que a formação de cicloexeno está relacionada ao número total de sítios ácidos e básicos, enquanto que a seletividade a cicloexanona estaria associada com o número de sítios básicos presentes na superfície.

Lauron-Pernout *et al.* (1991) sugeriram a utilização do 2-metil-3-butinol como reação-teste devido a sua sensibilidade quanto à presença de sítios ácidos, básicos e anfóteros. Na presença de sítios básicos (Brønsted ou Lewis), o 2-metil-3-butinol se decompõe em acetona e acetileno. Essa reação de decomposição é catalisada somente por sítios básicos, enquanto que sítios ácidos e anfotéricos levam a produtos de reação completamente diferentes, conforme mostrado na Figura 17.

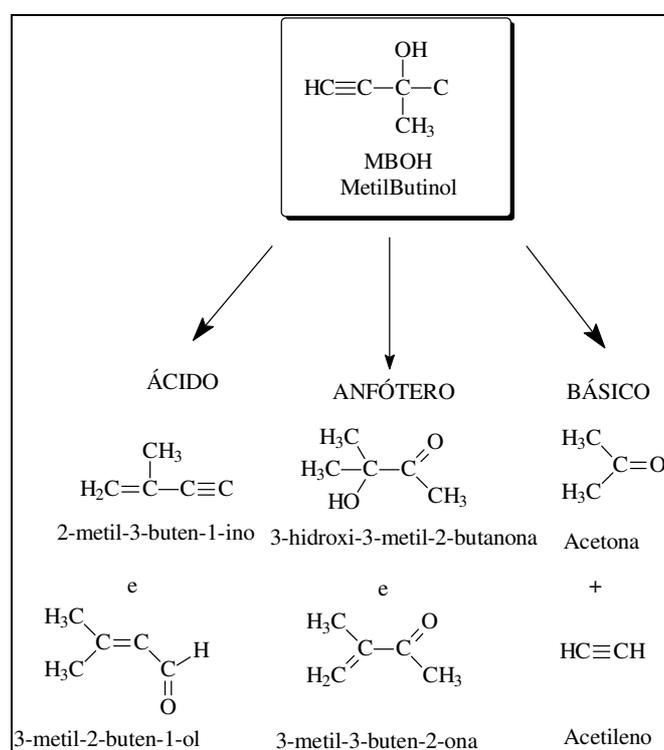


Figura 17. Esquema dos produtos obtidos na reação de 3-metil-2-butinol sugeridos por Lauron-Pernout *et al.* (1991).

A desvantagem dessa reação é que reações consecutivas dos produtos acetona e acetileno podem ser executados, pois se sabe que a polimerização da acetona via condensação aldólica ocorre sobre sítios básicos, com álcool diacetona e óxido de mesitila sendo os produtos esperados.

Segundo Zhang *et al.* (1988), a basicidade de catalisadores sólidos é freqüentemente determinada utilizando o CO₂ como molécula-prova, com o objetivo de medir a força e quantificar os sítios básicos presentes no material, por meio do acompanhamento da adsorção e dessorção à temperatura programada. A análise dos resultados ocorre de acordo com a temperatura de decomposição das espécies “carbonato” formado pela adsorção de CO₂, possibilitando a determinação da força e quantidade de sítios.

Análises de dessorção realizadas em amostras de hidrotalcitas calcinadas a 450° C por Noda (1997) (Figura 18) apresentaram picos largos de dessorção de CO₂ a temperaturas menores que 450° C, e também se observou a presença de dois picos, um a 620° C e outro a 900° C. A presença desses dois picos acima de 450° C sugere a decomposição de espécies carbonatadas mesmo depois da calcinação a 450° C.

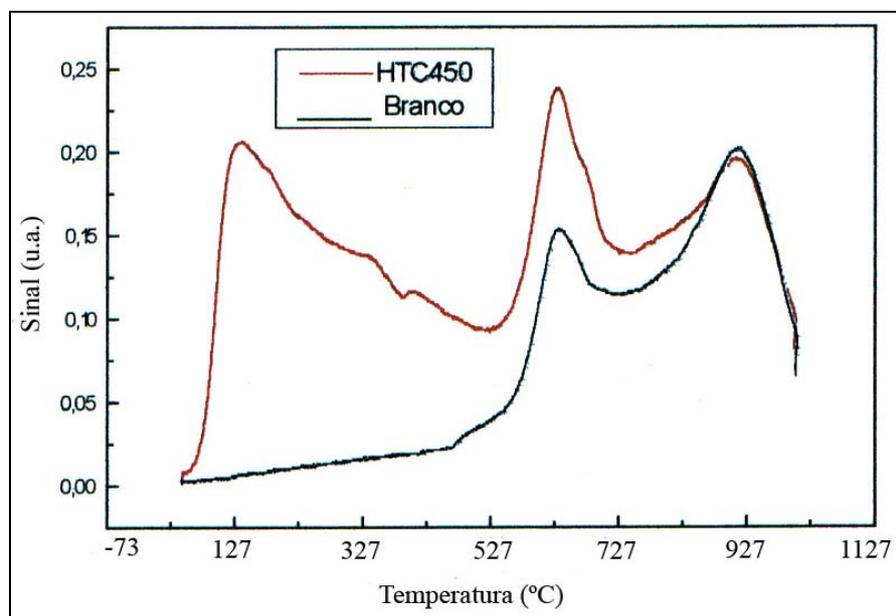
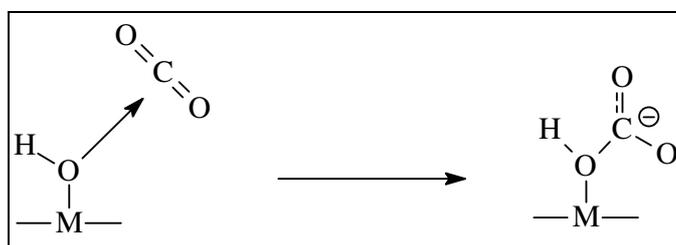


Figura 18. Perfil de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂ de hidrotalcita calcinada a 450° C (amostra e branco) obtido por Noda (1997).

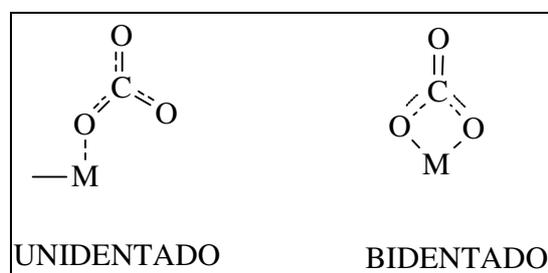
Bolognini *et al.* (2002) determinaram a densidade total de sítios básicos (μmolm^{-2}) através de dessorção de CO_2 a temperatura programada em hidrotalcitas calcinadas a 450°C por oito horas, com razões Mg/Al variando de 2 a 4. A presença de três sítios de forças diferentes foi identificada: (i) um pico a temperatura menor que 100°C , atribuído à interação com sítios de fraca basicidade; (ii) um pico de dessorção com um máximo entre 140°C e 170°C , relacionado à dessorção de CO_2 a partir de sítios de basicidade moderada e (iii) uma área de dessorção ampla, à qual englobam as temperaturas de 200°C a 400°C , atribuída a um sítio de basicidade forte.

Knozinger (1993) definiu os critérios para a seleção das moléculas-prova para medir a acidez de uma superfície. Devido ao caráter ácido da molécula de CO_2 , ela adsorve especificamente em sítios básicos de óxidos metálicos. Um grande número de espécies pode ser formado.

Segundo Turek e Wachs (1992), na presença de grupos hidroxila, ocorre a formação de espécies bicarbonatos HO-CO_2^- como segue:



Quando a adsorção ocorre sobre íons oxigênio básicos, pode ocorrer a formação de diferentes tipos de espécies carbonatadas, dependendo do tipo de participação dos íons metálicos na adsorção.



Além da frequência de adsorção da espécie, a estabilidade térmica também auxilia na determinação da estrutura das espécies formadas. Uma estrutura unidentada (íon

metálico interagindo com um átomo de oxigênio) deve ser mais estável sobre a superfície do que a estrutura bidentada (íon metálico interagindo com dois átomos de oxigênio) correspondente. Se as espécies mostram uma forte resistência à decomposição térmica, podem corresponder a uma estrutura polidentada, não muito diferente das espécies mássicas.

Philipp *et al.* (1992), ao realizarem estudos de adsorção e dessorção de CO₂ e CO em misturas MgO/CaO, verificaram o desaparecimento de uma banda em torno de 1630 cm⁻¹ após aquecimento a 100° C, mostrando a dessorção da espécie bicarbonato, o que confirma os estudos de Lercher *et al.* (1984), segundo os quais a espécie bicarbonato apresenta menor estabilidade térmica se comparado as demais.

A temperatura de dessorção da espécie unidentada é dependente da composição do catalisador. A dessorção do carbonato unidentado em MgO puro tem início em torno de 200° C. Em uma amostra contendo 85% MgO/CaO, o unidentado inicia sua dessorção somente após o aquecimento a 300° C. Acima de 500° C, a maioria das bandas de absorção desaparece.

Phillip *et al.* (1992) reportaram também que o aumento da temperatura e desidratação podem enfraquecer a basicidade dos oxigênios da superfície no caso de alumina e aluminato de magnésio. Isso leva à transformação do unidentado a uma espécie em que uma ligação adicional entre um átomo de oxigênio do CO₂ e um cátion metálico estabilizam a estrutura (formação da espécie bidentada).

Tsuji *et al.* (1993) e López-Salinas *et al.* (1997) também observaram resultados semelhantes em hidrotalcitas calcinadas e correlacionaram os resultados de TPD-CO₂ com espectros infravermelhos, verificando que os picos de dessorção a temperaturas menores que 100° C estavam associados às espécies bicarbonato. A presença de espécies carbonato bidentado foi associado aos picos de dessorção do TPD entre 140° C e 170° C e a espécie carbonato unidentado foi identificada em picos de dessorção acima de 200° C.

Tichit *et al.* (1997) e Shen *et al.* (1998) propuseram que os sítios básicos fracos em hidrotalcitas correspondem aos grupos OH⁻ da superfície. Os sítios de força moderada estão relacionados ao oxigênio nos pares Mg²⁺-O²⁻ e Al³⁺-O²⁻. A presença desses sítios é favorecida em óxidos mistos de Mg/Al devido à alta eletronegatividade do Al³⁺ em relação ao Mg²⁺, os quais diminuem a densidade de elétrons e, conseqüentemente, a

nucleofilicidade dos ânions oxigênicos vizinhos. Os ânions isolados O^{2-} são responsáveis pelos sítios básicos fortes dos óxidos simples e, em hidrotalcitas, correspondem aos íons O^{2-} associados às vacâncias catiônicas geradas pela introdução de Al^{3+} na estrutura do MgO.

Bolognini *et al.* (2002) observaram um grande número de sítios básicos fortes e uma pequena quantidade de sítios básicos fracos e moderados, conforme mostrado na Tabela 11. Observa-se que o MgO mostrou a maior densidade total de sítios básicos se comparados aos demais materiais. Nos óxidos mistos $2 \leq Mg/Al \leq 4$, a distribuição da basicidade é bastante diferente da observada nos óxidos puros (MgO e Al_2O_3). A razão atômica mostrou ter influência na basicidade de hidrotalcitas calcinadas no intervalo $2,5 \leq Mg/Al \leq 3,5$, para sítios de fraca (dessorção de CO_2 até $100^\circ C$) e forte (dessorção de $200^\circ C$ a $450^\circ C$) basicidade, enquanto para sítios de basicidade moderada (entre $140^\circ C$ e $170^\circ C$). nenhuma relação com a razão atômica foi verificada. Em todos os óxidos mistos, a quantidade de sítios de força moderada é predominante, seguida por pequenas quantidades de sítios de forte e fraca basicidade. A amostra com razão atômica Mg/Al igual a 4 foi claramente a menos básica, com densidade e força reduzidas.

Tabela 11. Distribuição da basicidade a partir de experimentos de dessorção a temperatura programada (TPD) e Adsção de CO_2 observada por Bolognini et al. (2002).

Amostra Mg/Al	Quantidade total adsorvida ($\mu mol/g$)	Quantidade total dessorvida ($\mu mol/g$)	Sítios fracos ($\mu mol/g$)	Sítios moderados ($\mu mol/g$)	Sítios fortes ($\mu mol/g$)
MgO	356	346	56	25	265
4,0	144	146	25	68	52
3,5	270	275	44	126	105
3,0	262	272	36	139	96
2,5	212	221	32	135	54
2,0	263	274	50	148	77
Al_2O_3	264	286	37	20	229

2.7. Atividade catalítica

Precusores tipo hidrotalcitas calcinadas, com propriedades ácidas e básicas, são muito estudados em reações de álcoois. A formação de produtos resultantes, quando utilizados esses materiais, envolve reações de desidratação, desidrogenação e condensação aldólica, que podem ser explicados através do seguinte esquema proposto na Figura 19 (Di Cosimo *et al.*; 2000).

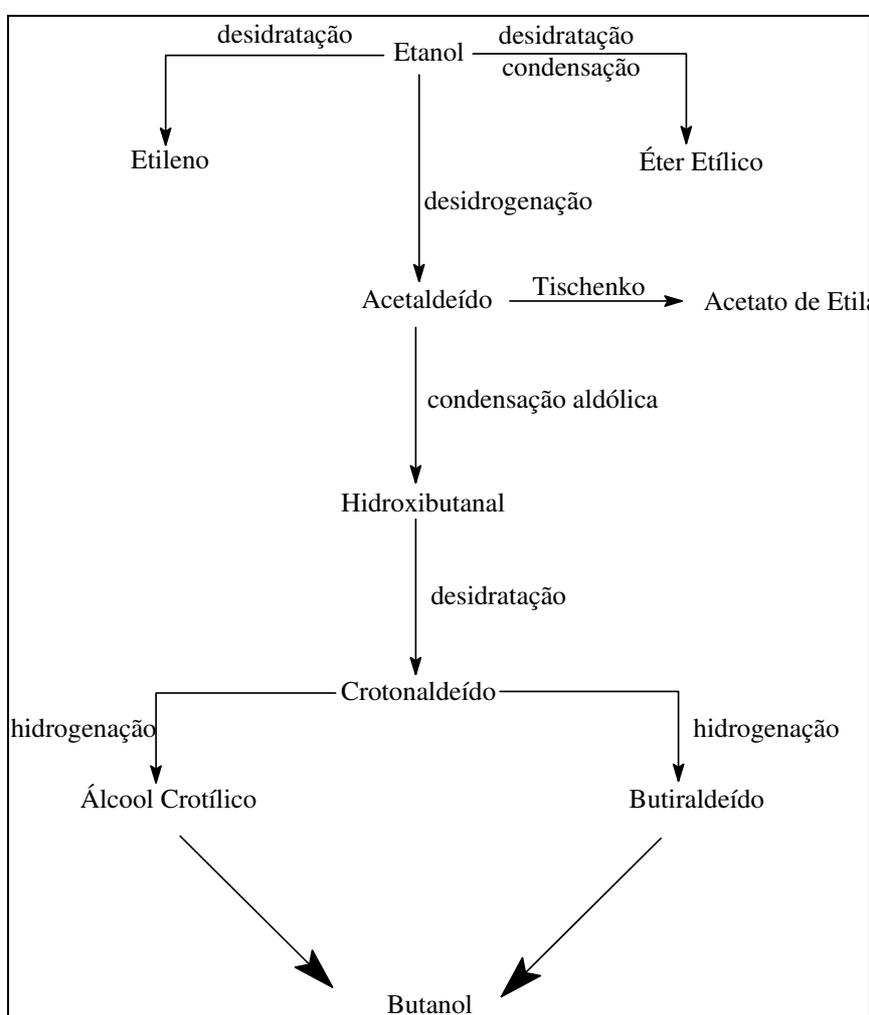
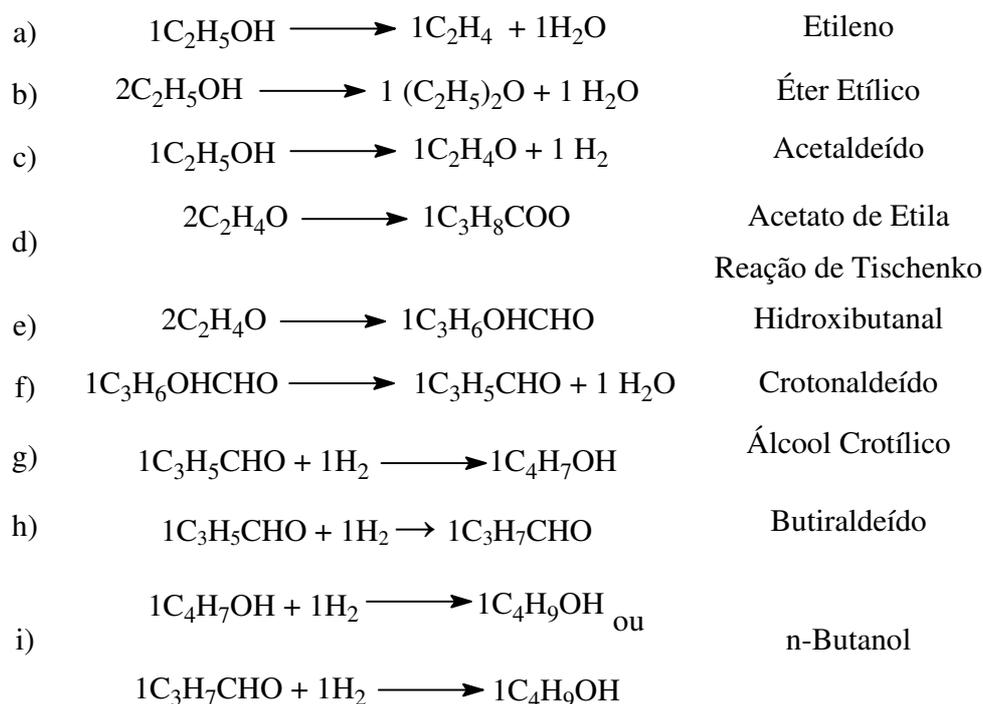


Figura 19. Rotas de formação de produtos da conversão de etanol proposta por Di Cosimo *et al.* (2000).

O esquema acima mostra que etileno e éter etílico são formados através da desidratação de etanol. A desidrogenação do etanol leva a formação de acetaldeído que através da reação de Tischenko pode formar acetato de etila ou por condensação aldólica, formar hidroxibutanol como produto; este último quando sofre desidratação dá origem ao crotonaldeído que hidrogenado pode formar tanto álcool crotilico como butiraldeído, ambos, se hidrogenados, levam à formação de n-butanol. As equações químicas a seguir representam estas reações.



Villanueva (2000) estudou a reação de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas Mg-Al a temperatura de 350° C e identificou éter etílico, n-butanol, acetaldeído e etileno como produtos de reação de amostras calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. Os rendimentos de etileno e éter como produtos de desidratação foram equivalentes a acetaldeído e n-butanol.

Dumitriu *et al.* (1999) propôs um mecanismo de cooperação ácido-base para a condensação aldólica entre acetaldeído e formaldeído a 300° C sobre hidrotalcitas calcinadas a 450° C. Sabe-se que, devido a cargas negativas bastante similares entre os oxigênios dos dois aldeídos, ocorre uma forte competição entre esses aldeídos por sítios catiônicos, conforme mostrado na Figura 20.

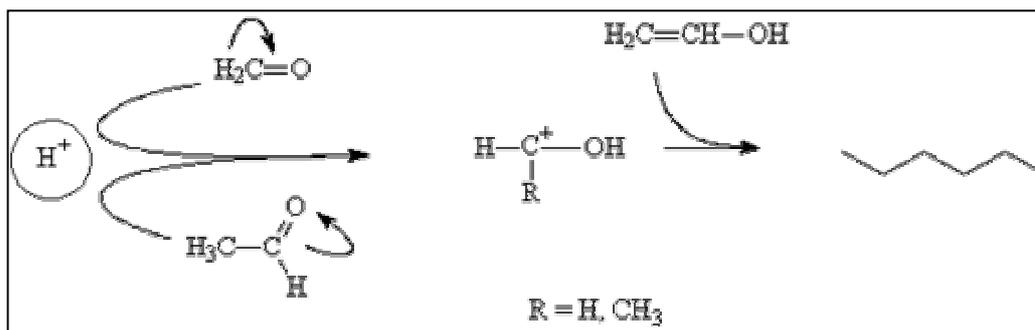


Figura 20. Mecanismo de condensação aldólica entre acetaldeído e formaldeído proposto por Dumitriu *et al.* (1999).

Dessa maneira, a condensação ocorre pela atração do grupo carbonila em sítios ácidos. Nesse caso, a ativação do acetaldeído é favorecida devido a sua densidade eletrônica de oxigênios ser levemente maior do que formaldeído, sendo assim a competição entre a auto-condensação e a cruzada é ajustada para auto-condensação.

Em sítios ácidos fracos, o acetaldeído é preferencialmente quimissorvido e, assim, a formação de crotonaldeído é favorecida.

Em sítios básicos, a condensação aldólica ocorre pela abstração de um átomo de H na posição α em relação à função carbonila do acetaldeído formando um carbânio, que, em seguida, reage com um grupo carbonila, conforme mostrado na Figura 21.

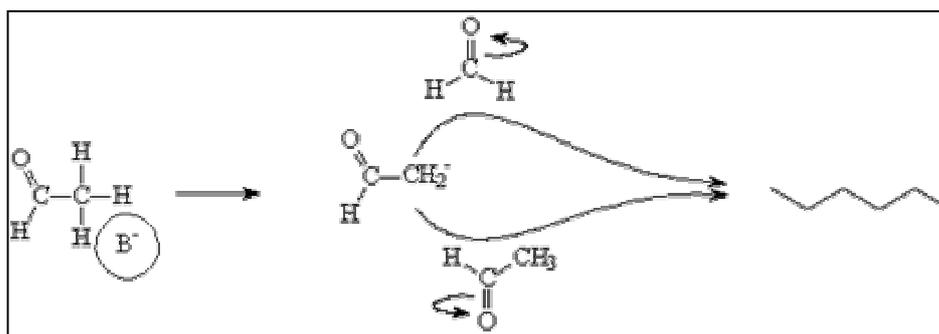


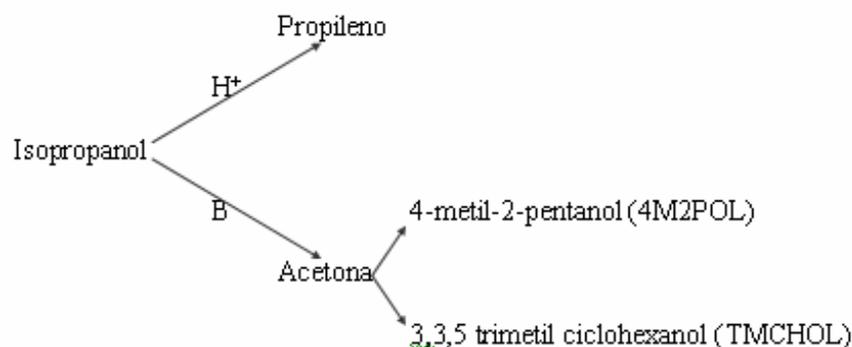
Figura 21. Representação da adsorção da molécula de acetaldeído em sítios básicos Dumitriu *et al.* (1999).

A condensação aldólica é utilizada para obter um número grande de produtos químicos, tais como óxido de mesitila, álcool diacetona, isoporona e 2-etil hexanal, que são

frequentemente hidrogenados, produzindo solventes de grande valor. Em escala industrial, as condensações aldólicas são mais frequentemente conduzidas na fase gasosa sobre catalisadores heterogêneos.

Zhang *et al.* (1988) estudaram a adição aldólica de acetona catalisada por BaO, SrO, CaO e MgO, e observaram que todos os sólidos possuíam sítios básicos em sua superfície e que, quanto maior a força dos sítios básicos, maior foi a atividade catalítica para a adição aldólica de acetona para formar álcool diacetona. Com óxido de magnésio, a seletividade com relação ao álcool diacetona diminui quando a temperatura de pré-tratamento excede 600° C, e um aumento da quantidade de óxido de mesitila é observado. A adição de água ao catalisador de óxido de magnésio não só aumenta a atividade, mas também a seletividade a álcool diacetona. A desidratação de álcool diacetona a óxido de mesitila é contida pela adição de água.

Corma *et al.* (1994a) estudou a conversão de isopropanol sobre hidrotalcita calcinada a 400° C, em um reator tubular a 350° C, obtendo os seguintes produtos:



A Figura 22 mostra o rendimento dos produtos obtidos em função da conversão total. Nota-se que os produtos das reações de desidrogenação e desidratação comportam-se como produtos primários e o 3,3,5-trimetilciclohexanol (TMCHOL), como um produto secundário. O 4-metil-2-pentanol (4M2POL) é obtido em concentrações muito baixas, o que torna difícil as afirmações sobre seu comportamento. Foi verificado que o propileno leva à formação de coque na superfície do catalisador por reações de polimerização, nos sítios ácidos presentes no sólido. Esses sítios ácidos estão relacionados aos íons Al^{3+} presentes na hidrotalcita calcinada. O esquema da reação anterior indica que hidrotalcitas

calcinadas possuem os sítios ácidos e básicos e que os sítios básicos são capazes de catalisar reações consecutivas da acetona, tais como condensação aldólica.

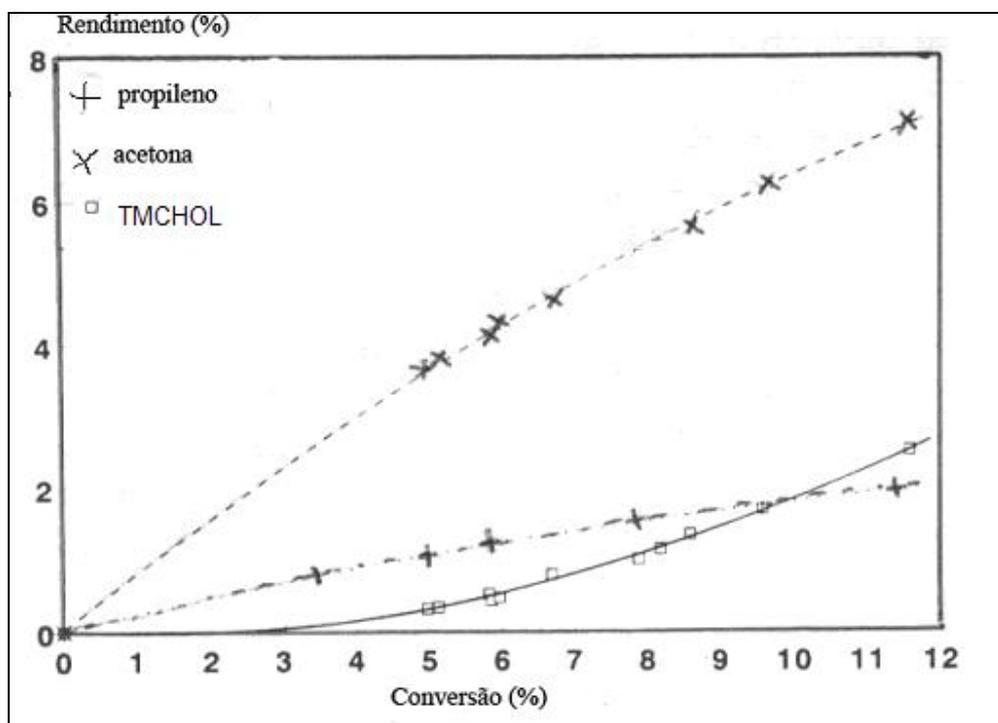


Figura 22. Seletividade na conversão de isopropanol sobre hidrotalcita calcinada *versus* conversão total obtida por Corma *et al.* (1994a).

Na condensação aldólica de acetona sobre MgO calcinada a 600° C por duas horas, obteve-se como produtos álcool diacetona e pequenas quantidades de óxido de mesitila. Observou-se também que a atividade de MgO foi maior com pré-tratamento da amostra a 300° C; que, acima dessa temperatura, há uma queda na atividade e que, aproximadamente a 600° C, ocorre uma estabilização dessa atividade (Zhang *et al.*, 1988).

Guida *et al.* (1997) utilizaram hidrotalcitas Mg-Al-CO₃ calcinadas a 450° C na reação de condensação de benzaldeído com acetona e de condensação intramolecular de acetilacetona a 110° C. Nessa reação, obteve-se como principais produtos: 4-hidroxi-4-fenil butan-2-ona (β aldol), com pequenas quantidades de benzalcetona formada pela desidratação. Conclui-se que, nos óxidos mistos obtidos a partir da calcinação da

hidrotalcita, o aumento da atividade ocorreu devido a reidroxilação e formação dos grupos hidroxila ativos.

Di Cosimo *et al.* (1998) utilizaram hidrotalcitas Mg-Al calcinadas a 400° C por 1 hora com diferentes proporções de Al para as reações de etanol na fase vapor, observando três grupos de reações: desidrogenação, condensação e desidratação. Em amostras com razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,50, observou-se a formação de acetaldeído como produto primário, seguido de condensação aldólica com formação de n-butanol. A reação de desidratação levou à formação de éter etílico e etileno. Foi observado, ainda, que a formação de acetaldeído é favorecida quando há pequenas quantidades de Al na estrutura, enquanto a taxa de formação de etileno e éter etílico é maior para amostras com alta quantidade de Al ($0,2 < x < 0,5$). Em amostras com 11% a 18% de cátions Mg substituídos por Al, foi possível detectar a formação de um intermediário parcialmente hidrogenado (n-butiraldeído).

O estudo da formação de citronil a partir de cianoacetato de etila e benzilacetona, utilizando catalisadores básicos tipo hidrotalcita, foi realizado com Ca, Mg e Zn, como íons bivalentes e Al como íon trivalente. Observou-se que a etapa de condensação do citronil é eficientemente realizada por hidrotalcitas, sendo a hidrotalcita cálcio-alumínio mais ativa, por unidade de área, do que a hidrotalcita magnésio-alumínio, que, por sua vez, é mais ativa do que a hidrotalcita zinco-alumínio (Corma *et al.*, 1994a).

Também foram realizados estudos de conversão de acetona sobre materiais tipo hidrotalcitas contendo cátions Ni, Co e Fe. Esses materiais se mostraram eficientes para essa reação; NiMgAl produziu seletivamente metil isobutil cetona, CoMgAl produziu metil isobutil carbinol e FeMgAl produziu óxido de mesitila. A formação de diferentes produtos está relacionada à natureza bifuncional envolvendo tanto a natureza ácido-básico quanto a natureza dos catalisadores (Unnikrishnam e Narayanan, 1999).

Suzuki e Ono (1988) estudaram as reações de condensação aldólica entre formaldeído e propanona em hidrotalcitas calcinadas com diferentes cátions e ânions, observando que a conversão de acetona variou de 2,7% a 21% e a seletividade de metil vinil cetona variou de 69% a 100%. Variando-se a temperatura de reação, observou-se um aumento na conversão de acetona e nenhuma mudança na seletividade de metil vinil cetona.

Materiais tipo hidrotalcita contendo Ni, Co e Fe, os quais apresentam propriedades ácido-básicas, mostraram-se catalisadores importantes na conversão seletiva de acetona a diferentes produtos, como metil isobutil cetona, metil isobutil carbinol e óxido de mesitila, dependendo da natureza do metal presente. Hidrotalcitas contendo Ni mostraram-se seletivas à formação de metil isobutil cetona em temperaturas inferiores a 100° C, enquanto a hidrotalcita contendo Fe e Co levou à produção de óxido de mesitila a 100° C e a 1 atm, tornando esse processo mais viável, uma vez que, usualmente, estes são produzidos a 200° C a 300° C e a 10 atm a 100 atm (Unnikrishnan e Narayanan, 1999).

Rao *et al.* (1998) estudaram a reação de condensação aldólica de benzaldeído e acetona sobre hidrotalcitas calcinadas a 450° C. Foram obtidos rendimentos maiores que 85% para os produtos de condensação, sugerindo que a aldolização na fase heterogênea é especificamente catalisada por íons hidroxila.

2.8. Mecanismo de reação

2.8.1. Reações de desidrogenação

Idriss et al (1993) estudou os mecanismos de reação de formação de acetaldeído, acetona e acetato de etila. A formação de acetaldeído por desidrogenação de etanol depende de como estão distribuídos os cátions na superfície de óxidos do metal formados. Nas figuras que serão apresentadas a seguir, as linhas que unem o cátion metálico (M) ao ânion oxigênio (O) na superfície, não representam ligações químicas apenas as espécies da superfície. O mecanismo é descrito em duas etapas:

- 1) formação na superfície de etóxidos;
- 2) formação de acetaldeído.

A dissociação do grupo hidroxila (O-H) do álcool produz um etóxi e um próton, conforme mostrado na Figura 23.

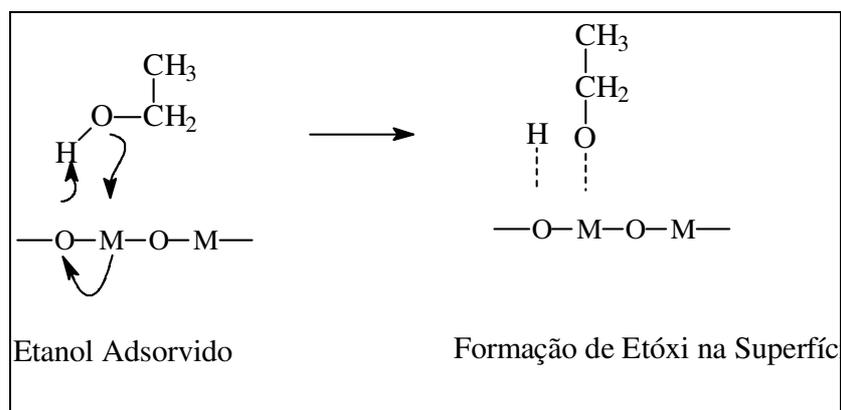


Figura 23. Representação da adsorção de uma molécula de etanol, formando um grupo etóxi na superfície. Idriss et al (1993)

A segunda etapa de formação de acetaldeído é produzida pela remoção de um hidreto através de um cátion metálico presente na superfície, mecanismo que pode ser observado na Figura 24.

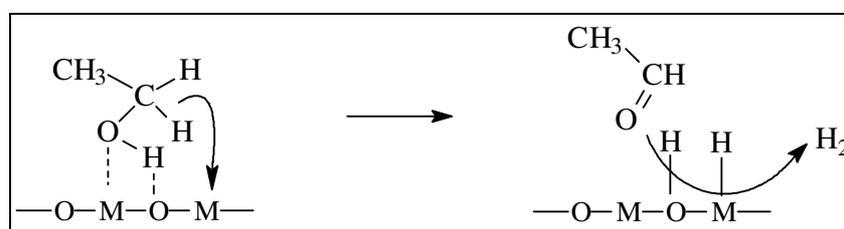


Figura 24. Formação de acetaldeído a partir da adsorção de uma molécula de etanol na superfície do sólido. Idriss et al (1993)

O hidrogênio residual do etanol geralmente desorve como H_2 . As espécies M-H e O-H, quando combinadas, formam a molécula de H_2 , através da combinação do cátion H^+ e do ânion hidreto (H^-).

Yee *et al.* (2000) observaram, durante a desidrogenação de etanol, que as moléculas de acetaldeído desorvem instantaneamente da superfície do sólido, pelo fato de

que a energia de ativação necessária para desidrogenar o etanol é mais elevada do que a utilizada para dessorver o acetaldeído sobre a superfície do catalisador.

2.8.2. Reações de desidratação

As reações características de etanol através do processo de desidratação consistem na formação de etileno e éter etílico, dependendo da temperatura e do tipo de desidratação intramolecular ou intermolecular que podem ser feitas por meio ácido ou catalisadores, entre eles alumina e/ou materiais do tipo hidrotalcita. A temperaturas elevadas (acima de 300° C), a desidratação intramolecular é favorecida, produzindo etileno, conforme mostrado na Figura 25.

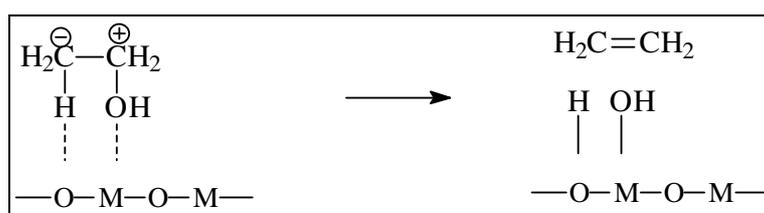


Figura 25. Formação de etileno a partir da adsorção de uma molécula de etanol sobre alumina conforme apresentado por Knozinger (1993), sendo M o cátion Al^{3+} .

Temperaturas mais baixas (< 300° C) favorecem a formação de éter etílico através da desidratação intermolecular, como mostrado na Figura 26.

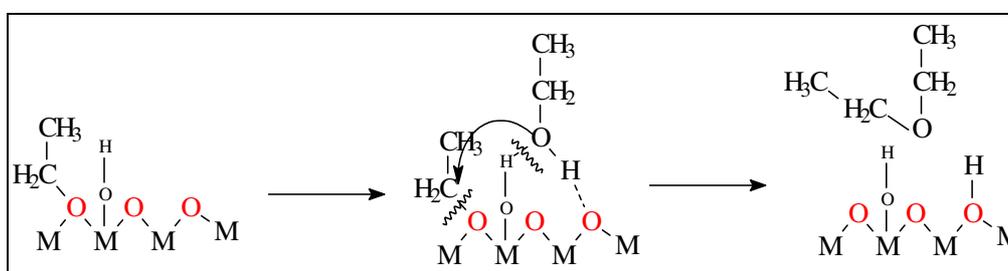


Figura 26. Formação de éter etílico a partir da adsorção de etanol conforme apresentado por Knozinger (1968), sendo M o cátion Al^{3+} .

2.8.3. Reações de condensação aldólica

As reações de condensação aldólica ocorrem pela associação de duas moléculas de acetaldeído, como mostrado na Figura 27. Após a adsorção das duas moléculas de acetaldeído, esta associa-se à superfície através da ligação do carbono α ao cátion metálico da superfície. Após essa ligação, observa-se a condensação destas duas moléculas resultando na formação do hidroxibutanal, que, após uma desidratação, leva à formação de crotonaldeído, que, após hidrogenações sequenciais, origina o n-butanol. Este mecanismo foi obtido a partir das análises de mecanismos de formação de outros compostos como acetaldeído, éter etílico e dos conceitos de reações de hidrogenação apresentados por March (1992).

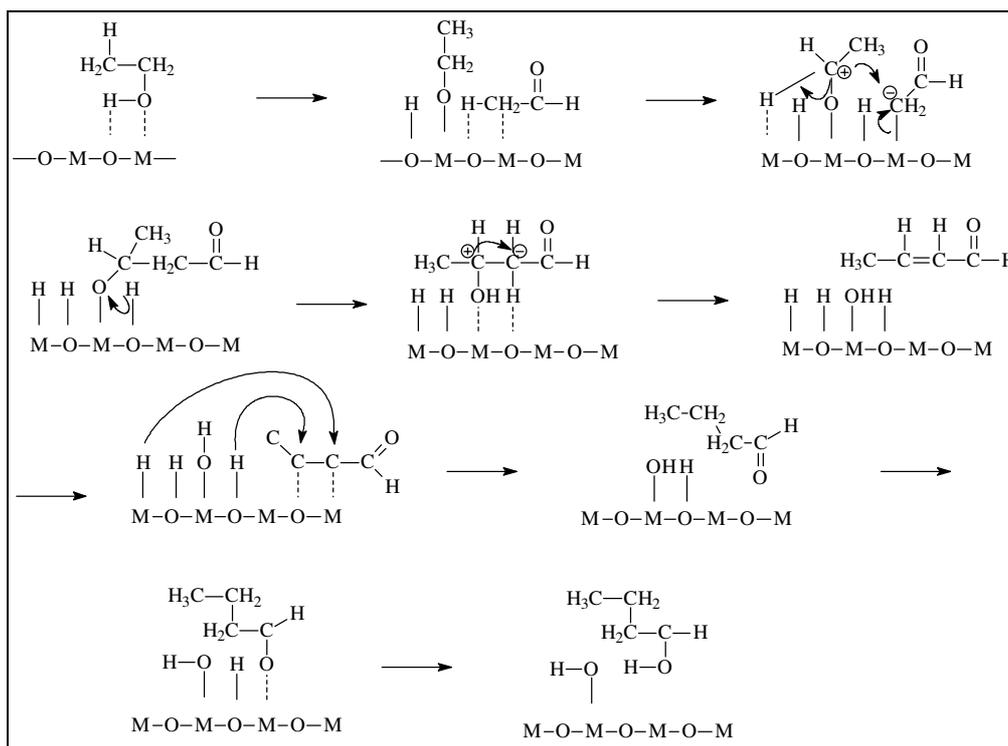


Figura 27. Esquema da formação de n-butanol a partir da adsorção de etanol na superfície de catalisadores óxidos.

O óxido de magnésio é um catalisador básico, que pode apresentar alteração em suas características com a substituição de parte do Mg por Al; essa substituição leva à criação de um excesso de cargas positivas, que deverá ser neutralizado com a adição de um ou mais ânions de compensação, levando à formação do óxido misto de Mg e Al. No trabalho em questão, será utilizada um óxido misto de Mg e Al oriundo da calcinação de hidrotalcitas Mg-Al.

3. Materiais e Métodos

Materiais do tipo hidrotalcita, hidróxidos de magnésio e alumínio calcinados foram utilizados e testados cataliticamente no tratamento de etanol em fase vapor a 300° C, 350° C e 400° C. Serão descritos, neste capítulo, as técnicas experimentais, materiais e equipamentos utilizados no presente trabalho. Serão apresentados os procedimentos de síntese, calcinação e caracterização físico-química dos catalisadores utilizados, assim como as condições operacionais para os testes catalíticos.

A partir deste capítulo, materiais tipo hidrotalcita Mg-Al-CO₃ serão nomeados apenas como hidrotalcita.

3.1. Preparação dos catalisadores

Foram realizadas sete sínteses: variou-se o agente precipitante utilizado e as quantidades relativas de Al e de Mg. Prepararam-se hidrotalcitas com razões Al/(Al + Mg) de 0,20, 0,25 e 0,33, utilizando-se agentes precipitantes contendo os cátions Na⁺, K⁺ e NH₄⁺, na forma de NaOH (Merck, 99%) e Na₂CO₃ (Merck, 99%), KOH (Merck, 99%) e K₂CO₃ (Merck, 99%), NH₄OH e (NH₄)₂CO₃ (Merck, 99%), respectivamente. As amostras de hidrotalcita serão classificadas utilizando o teor de Al, o agente precipitante e a temperatura de calcinação; por exemplo, HT20K500, hidrotalcita com 20% de magnésio substituído, agente precipitante K e temperatura de calcinação 500° C.

As sínteses dos materiais foram realizadas a partir de duas soluções A e B, baseando-se na sistemática descrita por Andradre (1997) e esquematizada na Figura 28.

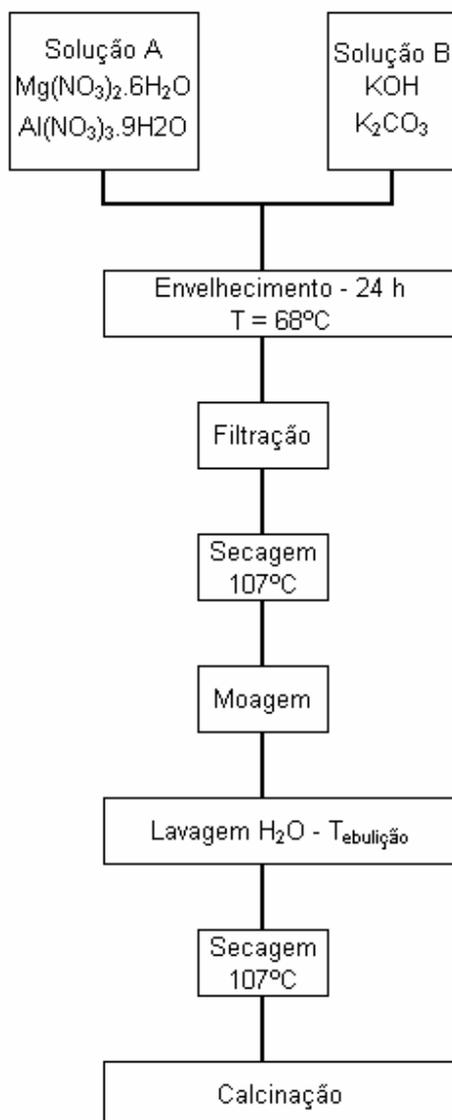


Figura 28. Representação esquemática da preparação de materiais tipo hidrotalcita.

Na síntese da hidrotalcita HT20Na, a solução A consiste de 205 g de nitrato de magnésio hexahidratado (Merck, com grau de pureza de 99%), 75 g de nitrato de alumínio nonaidratado (Merck, com grau de pureza de 98,5%) e 560 ml de água deionizada; e a solução B, de 80,1 g de hidróxido de sódio (Merck, com grau de pureza 99%), 112,1 g de carbonato de sódio anidro (Merck, com grau de pureza de 99,9%) e 910 ml de água deionizada. A dissolução do NaOH, sendo exotérmica, foi efetuada em banho de gelo.

A solução A dos sais de magnésio e alumínio foi colocada em uma bureta e adicionada à solução básica B, previamente preparada em um béquer de polipropileno. A adição foi realizada, sob vigorosa agitação mecânica, a uma vazão de aproximadamente 3 ml por minuto, ao longo de três horas. Ao final da adição, a mistura foi agitada por uma hora, mantida em repouso por mais uma hora e então transferida para um banho termostático a 68° C e agitada por 24 horas. A suspensão obtida foi então resfriada, filtrada e a torta foi secada em estufa, a 107°C, por 18 horas e o sólido moído foi lavado com alíquotas de 500 ml de água deionizada aquecida a temperatura de ebulição, até atingir um pH final de 7.

O sólido lavado foi secado novamente em estufa, a 107° C, por 18 horas, e classificado granulometricamente, utilizando classificador Produtest, da Artlab. Nos testes catalíticos, foram utilizadas frações de partículas retidas entre as peneiras de 100 Mesh e 50 Mesh, correspondentes a diâmetros nominais de 0,149 mm e 0,297 mm, respectivamente.

Na síntese dos demais materiais, as composições das soluções foram modificadas de acordo com o teor de alumínio e o agente precipitante utilizado. As quantidades utilizadas são apresentadas nas Tabelas 12 e 13, os volumes de água deionizada foram mantidos constantes.

Tabela 12. Quantidades de nitratos utilizados na preparação materiais tipo hidrotalcita.

Amostras	Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O
HT25Na	230,3	112,6
HT33Na	204,3	150,3
HT20K	205,3	75,4
HT25K	230,7	112,6
HT33K	204,1	150,2
HT33NH	204,3	150,1

Tabela 13. Quantidades de hidróxidos e carbonatos na preparação materiais tipo hidrotalcita.

Amostras	NaOH	Na ₂ CO ₃	KOH	K ₂ CO ₃	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ CO ₃
HT25Na	80,2	112,1	-	-	-	-
HT33Na	80,2	112,6	-	-	-	-
HT20K	-	-	112,3	145,9	-	-
HT25K	-	-	112,1	145,8	-	-
HT33K	-	-	112,3	146,3	-	-
HT33NH	-	-	-	-	116,3	73,0

Na preparação de hidróxido de magnésio, a solução A continha apenas 153,6 g de nitrato de magnésio hexaidratado e 560 ml de água deionizada; e a solução B, 56,1 g de hidróxido de potássio e 910 ml de água deionizada.

Na preparação de alumina, a solução continha 149,6 g de nitrato de alumínio nonaidratado e 560 ml de água deionizada; e a solução B, 112,3 g de hidróxido de potássio e 910 ml de água deionizada. A síntese foi realizada com a adição de alíquotas da solução de nitrato de alumínio com o objetivo de reduzir o pH da solução alcalina, inicialmente 12, até atingir um pH entre 7-9 evitando desta forma a solubilização completa dos cátions alumínio. Os cálculos da razão molar Al/(Al + Mg) para as duas sínteses são apresentados no anexo II e são baseados nas quantidades de Al e Mg utilizadas na preparação.

3.2. Tratamento térmico

Uma cápsula de porcelana limpa e seca foi pesada com certa quantidade de material sintetizado e levada a um forno mufla, onde foi efetuada a calcinação, de acordo com a seguinte programação:

- aquecimento da temperatura ambiente até 150° C, a uma taxa de 5° C/min, e manutenção da temperatura a 150° C por 60 minutos;

- aquecimento de 150° C até 300° C, a uma taxa de 10° C/min, e manutenção da temperatura a 300° C por 60 minutos;
- aquecimento de 300° C até a temperatura de calcinação desejada à taxa de 10° C/min, e manutenção da temperatura desejada por 120 minutos.
- materiais também foram calcinados por 24 horas.

Foram utilizadas três temperaturas de calcinação para cada amostra sintetizada: 500° C, 650° C e 800° C. Após o correspondente tratamento térmico, essas amostras foram pesadas e utilizadas em testes ou caracterizações.

3.3. Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X, análise termogravimétrica e adsorção de N₂.

3.3.1. Difração de raios X

As caracterizações das hidrotalcitas, Al(OH)₃ e Mg(OH)₂, em suas formas originais e calcinadas, por difração de raios X tipo pó, foram realizadas em um difratômetro de raios X marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050, no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ-Unicamp). Realizou-se uma varredura contínua do espectro, a uma velocidade de 0,020°/s, utilizando-se radiação Cuα-K de comprimento de onda 1,5406 Å. Os dados obtidos foram analisados e tratados no *software* fornecido pela Philips.

Algumas análises foram realizadas pelo Laboratório de Difração do Instituto de Física Gleb Wataglin (IFGW-Unicamp), utilizando um difratômetro para a análise de policristais da Philips PW 1710, que usa radiação Cuα-K, trabalha na geometria Bragg-Brentano (theta-2 theta), e conta com monocromador de grafite para feixe difratado. Realizou-se uma varredura contínua do espectro, a uma velocidade de 0,020°/s Os dados obtidos foram analisados e tratados no *software* fornecido pela Philips, porém a quantidade

de amostra utilizada para a análise foi menor do que a utilizada no laboratório da FEQ. A identificação da fase de hidrotalcita presente no material sintetizado foi realizada através da comparação dos resultados obtidos com as fichas JCPDS 22-700 e 41-0191. A partir de 1984 estas fichas foram substituídas pela ficha 14-1428, que apresenta indexação diferente daquelas observadas nas fichas anteriores. Como os dados obtidos serão comparados com resultados apresentados na literatura, utilizaremos a ficha 22-700 que apresenta uma indexação mais comum na literatura catalítica.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da largura a meia altura utilizando-se a fórmula de Debye-Sherrer, com a amostra de óxido de magnésio preparada neste trabalho como referência.

3.3.2. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas usando-se um Analisador Termogravimétrico marca Perkin-Elmer, modelo TGA7, localizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processo Catalíticos, e operado em uma faixa de temperatura de 50° C a 800° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em atmosfera de N₂. O objetivo dessa análise foi verificar o comportamento térmico das hidrotalcitas, ou seja, a sua perda de massa com o aumento da temperatura. Para isso, o equipamento foi inicialmente calibrado usando um sólido de referência, o oxalato de cálcio, que possui um perfil bem definido. As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico.

3.3.3. Adsorção de N₂

Isotermas de adsorção de N₂ a 77K dos materiais sintetizados, antes e após a calcinação, foram obtidas em um equipamento de adsorção volumétrica marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da FEQ-Unicamp. As amostras de aproximadamente 0,120 g das hidrotalcitas e 0,240 g de hidróxido de magnésio foram pré-tratadas no equipamento de adsorção a 100° C, sob vácuo de 2×10^{-1} mbar, por duas horas; amostras calcinadas e óxidos de magnésio e alumínio foram tratados a 150° C, sob vácuo.

A partir dos dados de adsorção, foram determinadas as áreas superficiais pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), a distribuição cumulativa do tamanho de poros pelo método BJH e o volume de microporos pelos gráficos t.

3.3.4. *Fluorescência de raios X*

As quantidades de alumínio e magnésio foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raios X, em um equipamento marca Philips, modelo PW 2404. Foram preparados vidros, das amostras pré-calcinadas, a 1.000° C, por 90 minutos, utilizando uma proporção de 1:7 (amostra: tetraborato de lítio). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Geoquímica Analítica, do Instituto de Geociência da Unicamp.

3.3.5. *Microanálise de raios X*

A designação de microanálise aplica-se à caracterização química de um microvolume de material. Uma das técnicas mais comumente utilizada é a análise local de materiais com base na caracterização do espectro de emissão de raios X, devido à elevada sensibilidade e rapidez da análise dos espectros de emissão de raios X pelo método de dispersão de energia (EDS, *energy dispersive spectrometry*). Nesse método, o espectômetro analisa simultaneamente todo o espectro de raios X emitido pela amostra. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Recursos Analíticos da Unicamp.

3.3.6. *Quimissorção de CO₂*

As análises de quimissorção dos materiais do tipo hidrotalcitas foram realizadas em amostras previamente calcinadas. A hidrotalcita HT33K650 foi analisada seguindo o procedimento em 42 etapas descrito a seguir:

- 1) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 2) Adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma de adsorção;

- 3) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 4) Adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma de adsorção;
- 5) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 6) Adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma de adsorção;
- 7) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 8) Adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma de adsorção;
- 9) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 10) Redução e estabilização da temperatura em 350° C e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg para a determinação da primeira isoterma;
- 11) Manutenção da temperatura a 350° C, sob vácuo, por 15 min;
- 12) Início da adsorção, a 350°C, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma de adsorção;
- 13) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 14) Repetição dos itens 6^o ao 9^o;
- 15) Redução e estabilização da temperatura em 300° C e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma;
- 16) Manutenção da temperatura a 300° C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 17) Início da adsorção, a 300°C, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma de adsorção;
- 18) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 19) Repetição dos itens 6^o ao 9^o;
- 20) Redução da temperatura para 250° C, estabilização da mesma e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma;

- 21) Manutenção da temperatura a 250°C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 22) Início da adsorção, a 250°C, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma;
- 23) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 24) Repetição dos itens 6^o ao 9^o;
- 25) Redução e estabilização da temperatura em 200° C e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma;
- 26) Manutenção da temperatura a 200°C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 27) Início da adsorção, a 200°C, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma;
- 28) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 29) Repetição dos itens 6^o ao 9^o;
- 30) Redução e estabilização da temperatura em 150° C e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma;
- 31) Manutenção da temperatura a 150°C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 32) Início da adsorção, a 150°C, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma;
- 33) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 34) Repetição dos itens 6^o ao 9^o;
- 35) Redução e estabilização da temperatura em 100° C e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da primeira isoterma;
- 36) Manutenção da temperatura a 100° C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 37) Início da adsorção, à 100°C, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma;
- 38) Tratamento térmico a 400° C, sob vácuo, por 60 minutos;
- 39) Repetição dos itens 6^o a 9^o;

- 40) Redução e estabilização da temperatura em 50° C e início da adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação de primeira isoterma;
- 41) Manutenção da temperatura a 50° C, sob vácuo, por 15 minutos;
- 42) Início da adsorção, de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg, para a determinação da segunda isoterma;

Nas demais amostras, a quimissorção foi realizada de acordo com o procedimento acima, eliminando-se as etapas 14, 19, 24, 29, 34 e 39.

3.4. Testes catalíticos

3.4.1. Instalação experimental

O fluxograma da instalação é apresentado na Figura 29 e consiste basicamente em um sistema de alimentação de gases e reagentes líquidos, controlador de temperatura, reator, forno de aquecimento do reator, sistema de aquecimento das linhas de saída do reator e sistema de análise da massa reagente. Todas as tubulações e válvulas usadas na interligação dos equipamentos principais são de aço inoxidável AISI 304. A linha de saída do reator é aquecida por resistências elétricas comerciais de Ni-Cr (Pan Eletric), cobertas por uma camada de silicone e outra de lã de vidro, isoladas termicamente com fita de fibra de amianto e papel alumínio, e ligadas a um variador de tensão que permite variar a potência fornecida às resistências. Termopares do tipo Fe-Constantan, instalados nas paredes do reator, no bloco de aquecimento e nas linhas aquecidas, e ligados a uma chave seletora, são usados para medir a temperatura.

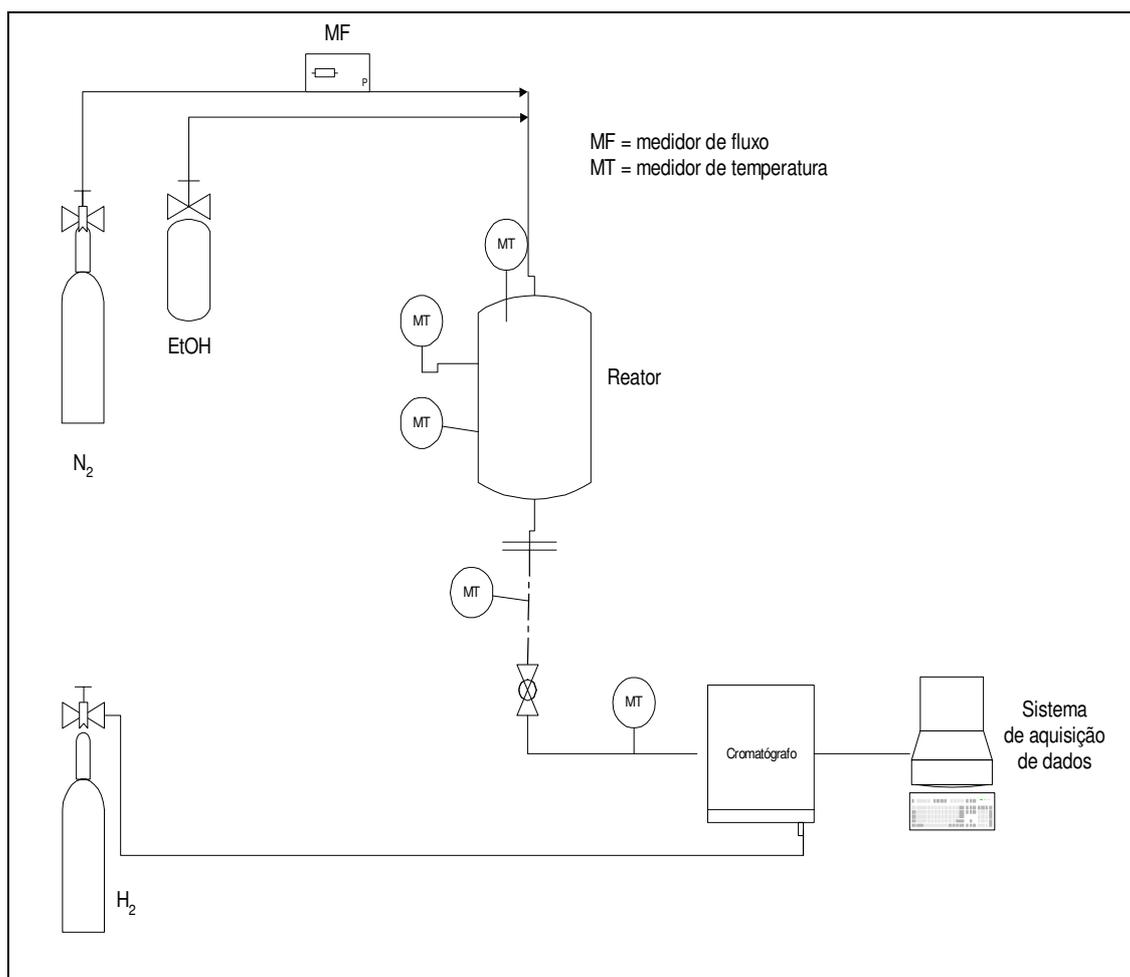


Figura 29. Fluxograma operacional.

Etanol é injetado por meio de uma bomba de infusão previamente calibrada, provida de cilindro de aço inoxidável com êmbolo de politetrafluoroetileno (Teflon[®]). O nitrogênio é alimentado ao sistema por meio de um cilindro com válvula redutora de pressão e a sua vazão é controlada indiretamente pela deflexão de um manômetro capilar. As vazões de nitrogênio foram medidas antes de cada teste, na saída do sistema, por meio de um bolhometro.

O reator consiste em um tubo de aço inoxidável, com diâmetro nominal de ¼", comprimento de 420 mm e diâmetro interno de 4,5 mm. Opera na posição vertical, com fluxo descendente. As medidas de temperatura, ao longo do reator, são realizadas na parede externa do reator. O reator é mantido em um forno constituído de um bloco de alumínio

aquecido por resistências elétricas. A temperatura é regulada por um controlador proporcional-integral derivativo (PID), que comanda as resistências elétricas do forno.

A massa reagente que deixa o reator é enviada para análise em linha aquecida a 150° C, a um cromatógrafo a gás (CG-CT). Os resultados obtidos das análises são coletados e tratados através do *software* fornecido pela Borwin.

3.4.2. Sistema de reação

O leito catalítico foi montado com 0,4 g de partículas do sólido a ser testado com diâmetro na faixa de 0,149 a 0,297 mm. O leito de catalisador foi suportado em uma camada de lã de quartzo. Acima do leito, separado por outra camada de lã de quartzo, o tubo foi preenchido com 12 g de carbetto de silício, o que evita a formação de caminhos preferenciais e facilita a vaporização do etanol e o pré-aquecimento da mistura reagente.

Os testes dos materiais na catálise das reações de etanol foram efetuados a 300° C, 350° C e 400° C. Inicialmente realiza-se um pré-aquecimento do catalisador a 400° C, por uma hora, em corrente de nitrogênio, então se reduz à temperatura de reação. Atingida a temperatura de operação, inicia-se a alimentação de etanol (considerado tempo zero da reação) e, 15 minutos depois, as análises cromatográficas são iniciadas. As análises foram efetuadas por um período de três horas.

Etanol (Merck, com grau de pureza 99,8%) foi injetado à vazão de 2,3 g/h, por meio de uma bomba de infusão, e diluído por uma corrente de N₂. (White Martins, grau de pureza 99,999%) para obter razão molar N₂/etanol igual a 2:1, na entrada do reator.

O teste em branco foi realizado preenchendo toda a extensão do tubo do reator apenas com carbetto de silício, reproduzindo assim o leito catalítico. As mesmas condições do sistema reacional em estudo foram aplicadas nesse teste.

Testes de reação foram realizados com cicloexanol, sobre 0,8 g de hidrotalcitas calcinadas a diversas temperaturas. As condições de operação do reator foram idênticas às utilizadas no sistema contendo etanol.

3.4.3. Análise por cromatografia gasosa

Na Tabela 14 abaixo são apresentadas as condições operacionais do cromatógrafo utilizados na análise em linha dos produtos de reação na fase gasosa. Nessas condições, a separação dos componentes é nítida e os picos dos componentes são bem definidos.

Tabela 14. Características operacionais do cromatógrafo a gás usado.

Coluna cromatográfica	Porapak Q
Gás de arraste	H ₂
Temperatura da coluna	172° C
Temperatura do vaporizador	180° C
Temperatura do detector	210° C

Com base em testes preliminares de reação, a coluna Porapak Q foi utilizada para separar e quantificar os produtos como demonstra a Figura 30.

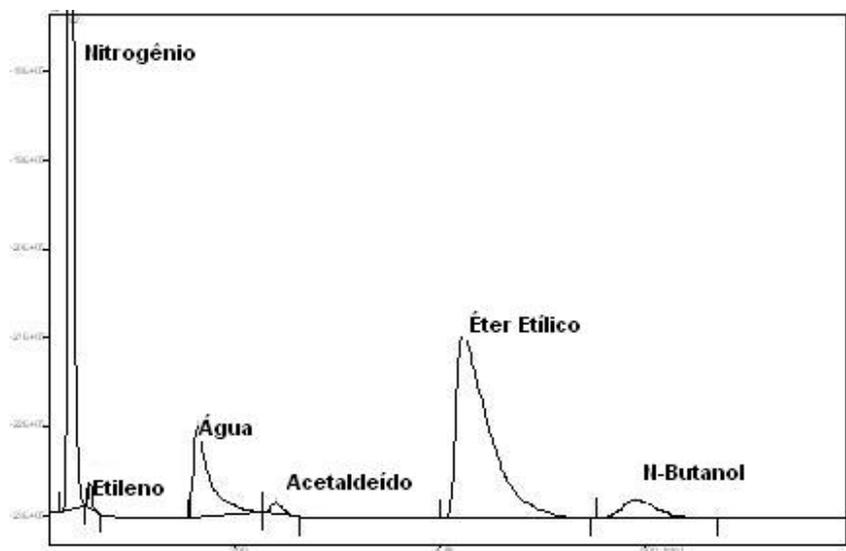
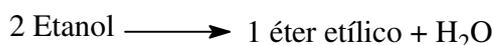
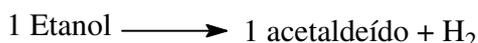


Figura 30. Cromatograma típico de coluna Porapak Q.

O tratamento dos dados fornecidos pelo cromatógrafo foi realizado com o auxílio de computador, através de um programa fornecido pela Borwin. A quantificação dos diversos componentes identificados foi feita com base em fatores de resposta tabelados.

As áreas obtidas pelo tratamento acima levaram à determinação das conversões e rendimentos dos produtos obtidos. As conversões foram determinadas levando em conta o seguinte sistema:



As conversões totais foram determinadas levando em conta a razão entre a quantidade total de etanol consumido na reação e a quantidade total de etanol alimentada no reator, enquanto que as conversões parciais correspondem à razão entre a quantidade de etanol consumida para formar um certo produto (levando em conta a estequiometria do sistema anterior) e a quantidade total de etanol alimentada, conforme apresentado na equações a seguir.

$$X_{\text{total}} = \frac{\text{qtde total de EtOH consumida}}{\text{qtde total de EtOH alimentada}} \quad \text{Conversão Total}$$

$$X_i = \frac{\text{qtde total de EtOH consumida para formar o produto } i}{\text{qtde total de EtOH alimentada}} \quad \text{Conversão Parcial}$$

A determinação das taxas de reação leva em consideração a massa de catalisador utilizada na reação, assim como a vazão molar de reagente (etanol) e a área superficial do sólido utilizado, conforme a equação abaixo, sendo 0,125 a razão entre a vazão molar de etanol e a massa do catalisador.

$$\text{Taxa global} \quad r = 0,125 \cdot \frac{X_{\text{total}}}{A_{\text{BET}}} \quad [\text{mol/m}^2\text{h}]$$

Taxa de conversão em produtos $r_i = 0,125 \frac{X_{\text{total}}}{A_{\text{BET}}} \text{ [mol/m}^2\text{h]}$

O rendimento global do produto *i* corresponde à razão entre a quantidade de etanol consumida para formar o produto *i* e a quantidade total de etanol consumido no sistema (equação abaixo). Essas sistemáticas foram aplicadas a todos os sistemas reacionais utilizados neste trabalho.

$$\eta_i = \frac{\text{Qtde de EtOH consumida para formar o produto } i}{\text{Qtde total de EtOH consumido}}$$

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentam-se a síntese e o tratamento térmico das hidrotalcitas sintetizadas, assim como hidróxidos de magnésio e alumina, que foram utilizados com fins comparativos. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados da caracterização físico-química dos materiais, obtidos através de análise termogravimétrica, difração de raios X, adsorção de nitrogênio e quimissorção de CO₂. Finalmente serão discutidos os resultados dos testes reacionais.

4.1. Síntese dos materiais

Na síntese, desde o início da adição da solução de sais de alumínio e magnésio ao meio básico, verificou-se a formação local de um precipitado branco. Com o aumento da quantidade de precipitado formado durante o processo, obteve-se uma suspensão densa que se assemelhava a um gel. O pH antes e após o processo de envelhecimento das suspensões manteve-se em torno de 12, à exceção da amostra sintetizada a partir de NH₄, que apresentou pH de 8. O processo de lavagem desses materiais foi realizado com água deionizada (cerca de 2.000 ml), à temperatura aproximada de 100° C. O processo de filtração ocorreu relativamente rápido com o auxílio apenas de uma trompa de vácuo. A utilização de água quente no processo de lavagem pode ter contribuído na rapidez da filtração, uma vez que Andrade (1997), ao sintetizar materiais do tipo hidrotalcita utilizando a mesma sistemática, porém realizando a lavagem com água fria, encontrou maior dificuldade na realização desse processo.

Ao serem submetidos a tratamento térmicos de calcinação, os sólidos sofreram perdas de massa total de 42% a 47%, comparáveis àquelas relativas aos tratamentos térmicos reportados na literatura por Berés *et al.* (1999) e Villanueva (2000). Após o tratamento térmico das amostras, não foi observada qualquer alteração na coloração do sólido.

Na síntese de Mg(OH)_2 , verificou-se a formação local de um precipitado branco. Durante o processo, obteve-se uma suspensão densa assemelhando-se a um gel. O processo de lavagem e secagem foi semelhante àqueles utilizados na preparação das hidrotalcitas. Na preparação de Al(OH)_3 , verificou-se também a formação de precipitado, porém houve a necessidade de controlar o pH entre 7 e 9 para não haver a solubilização completa da amostra.

4.2. Caracterização estrutural de materiais do tipo hidrotalcita

A seguir serão apresentados os difratogramas de raios X dos óxidos simples de magnésio e alumínio, hidrotalcitas sintetizadas antes e após a calcinação, bem como os efeitos do tempo de calcinação e teor de alumínio em suas estruturas.

4.2.1. Hidrotalcitas e óxidos simples não-calcinados

Os difratogramas dos hidróxidos simples de magnésio e alumínio sintetizados são apresentados na Figura 31. O hidróxido de magnésio apresenta uma estrutura bastante cristalina representada pelos picos bem definidos observados em todos os ângulos, já o hidróxido de alumínio apresenta uma estrutura menos cristalina (menor intensidade dos picos). Ambos os difratogramas foram comparados aos dados fornecidos pelas fichas do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard), apresentadas no Anexo I.

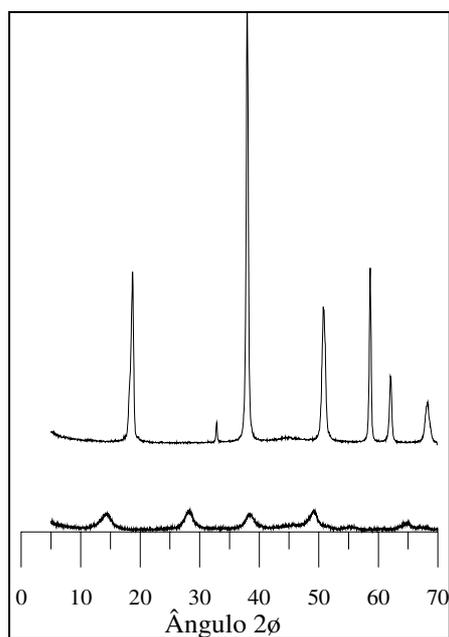


Figura 31. Difratomogramas dos hidróxidos simples de (a) magnésio e (b) alumínio.

Na Figura 32, são apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados, utilizando sódio como agente precipitante com razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 a 0,33, e, de fato, materiais do tipo hidrotalcita foram obtidos através da comparação das reflexões apresentadas na base JCPDS (22-7000). Inicialmente, observa-se que o aumento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% leva a um aumento na intensidade da reflexão referente ao plano (003). Quando o teor de magnésio substituído é aumentado de 25% para 33%, verifica-se uma redução da intensidade da reflexão (003), já a proporção entre os planos (003) e (006) apresentam comportamento oposto, ou seja, o aumento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% leva a uma redução na proporção deste planos que é aumentada com o incremento de alumínio para 33%. Verifica-se, ainda que o incremento do teor de magnésio substituído na hidrotalcita de 20% até 33% provoca um aumento no ângulo 2-theta referente aos planos (003) e (006) levando a uma redução do espaçamento entre as lamelas. O ordenamento da estrutura está relacionado com a intensidade dos picos, e, portanto se verifica que a hidrotalcita com razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,25 apresenta uma estrutura menos ordenada do que estrutura observada nas hidrotalcitas com razão molar 0,20 e 0,33. McKenzie *et al.* (1992), ao realizarem análises de difração em hidrotalcitas Mg-Al com razão molar Al/(Al + Mg) de 0,20 a 0,33, observaram que o

aumento da razão molar leva a uma redução do espaçamento interlamelar, o que está em concordância com os resultados obtidos nas hidrotalcitas sintetizadas. O deslocamento dos picos ocorre devido a maior interação eletrostática existente na amostra com maior teor de alumínio.

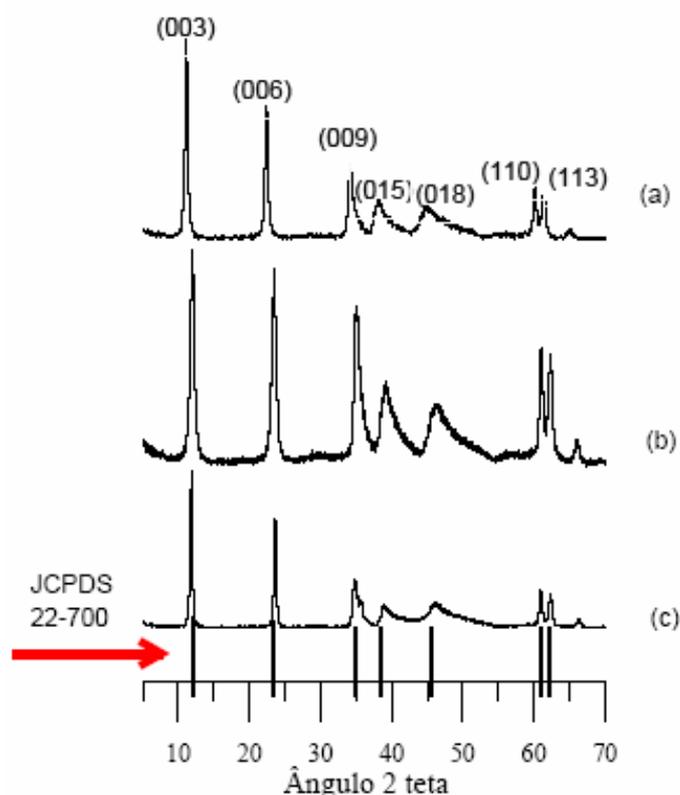


Figura 32. Difratogramas de hidrotalcitas não-calcinadas sintetizadas, utilizando agente precipitante contendo sódio. (a) HT20Na, (b) HT25Na e (c) HT33Na.

Na Figura 33, são apresentados os difratogramas de hidrotalcitas não-calcinadas, sintetizadas com diferentes agentes precipitantes, cuja razão molar Al/(Al + Mg) equivale a 0,33. Nas hidrotalcitas HT33K e HT33Na, sintetizadas com potássio e sódio, respectivamente, observa-se que as intensidades das reflexões referentes ao plano 003 são bastante semelhantes e localizadas na mesma posição ($2\theta = 12^\circ$). Observa-se, ainda, que a reflexão localizada em $2\theta = 23^\circ$ é menor na amostra HT33Na se comparada a HT33K, tornando-se mais evidente quando se observam as reflexões referentes ao plano (006), ou seja, a proporção relativa desse pico é maior na amostra contendo sódio como agente precipitante; o mesmo é observado na hidrotalcita HT33NH.

A análise de difração de raios X da amostra HT33NH, foi realizada no laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física Gleb Wataglin da UNICAMP. Nesta análise foram utilizadas quantidades menores do que aquelas utilizadas nas demais amostras. A análise da amostra HT33NH permite verificar a presença do ânion nitrato devido a um deslocamento dos picos referentes ao plano (003) e (006). A espessura da região interlamelar (c) determinada a partir da primeira reflexão basal (003) é maior para hidrotalcitas contendo o ânion nitrato, cerca de 8,79 Å. Segundo Cavani et al (1991), que relaciona este fato à necessidade de uma grande quantidade de ânions monovalentes para compensar as cargas positivas, ocupando assim um maior espaço interlamelar forçando a adotar um rearranjo que favoreça um melhor empacotamento fechado.

As pequenas diferenças de valores obtidos experimentalmente para as séries Na e K, comparadas aos dados tabelados nas fichas JCPDS (linhas indicadas seta na Figura 33), podem ser atribuídas às diferenças entre as razões molares $x = 0,32$, utilizadas na síntese desses materiais, e ao fato de a base de dados reportar valores referentes à hidrotalcita natural $x = 0,25$.

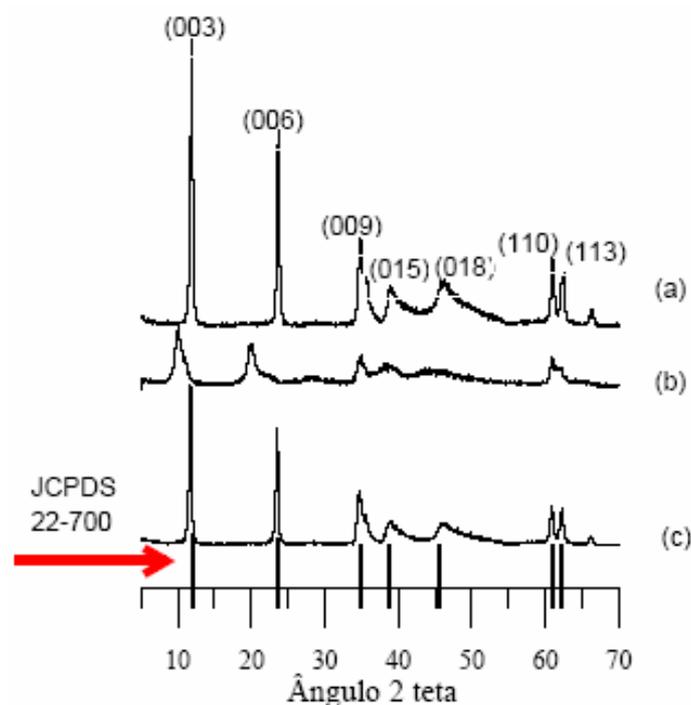


Figura 33. Difractogramas de hidrotalcitas sintetizadas e não-calcinadas. (a) HT33Na, (b) HT33NH e (c) HT33K, (—) JCPDS.

Na Figura 34, são apresentados os difratogramas dos materiais não-calcinados da série K, com razões $Al/(Al + Mg)$ de 0,20 a 0,33. Observa-se que a amostra contendo 20% de magnésio substituído apresenta uma proporção do plano (003) muito maior do que a observada no plano (006), a qual diminui significativamente quando a amostra apresenta 25% de magnésio substituído; o incremento de magnésio substituído para 33% provoca um leve aumento da proporção entre esses dois planos. A hidrotalcita HT20K mostrou-se mais cristalina que as demais pois apresentou os picos (003) e (006) mais intensos que as demais amostras o que representa uma estrutura mais ordenada. Verifica-se, também um deslocamento do ângulo 2-theta, referente ao plano (003) este deslocamento está associado ao espaçamento interlamelar, ou seja o aumento do teor de alumínio leva a um aumento do ângulo 2-theta e conseqüente a redução do espaçamento lamelar, como já observado por McKenzie *et al.* (1992). As linhas indicadas pela seta na Figura 34 representam a hidrotalcita natural, cujos dados foram obtidos a partir da base de dados JCPDS. Verifica-se, em todas as hidrotalcitas sintetizadas, um deslocamento das reflexões em relação à hidrotalcita original, sendo que a hidrotalcita com razão molar $x = 0,20$ apresenta ângulo 2θ levemente menor do que o observado na hidrotalcita natural. Os demais sólidos sintetizados apresentam ângulos 2θ levemente maiores.

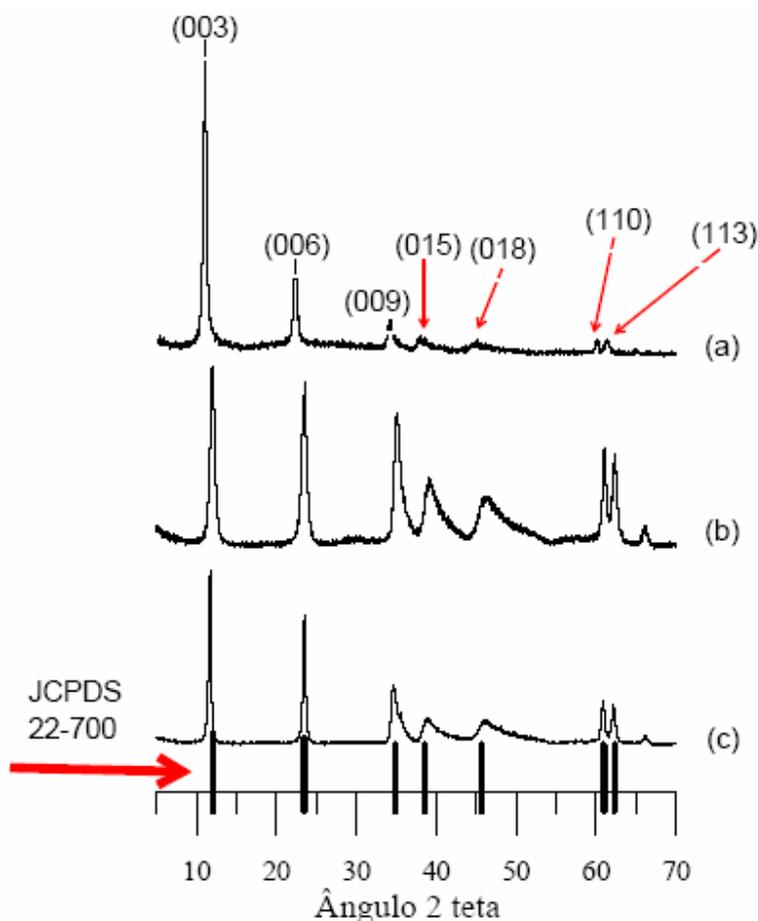


Figura 34. Difratogramas de raios X de hidrotalcitas não-calcinadas série K. (a) HT20K, (b) HT25K e (c) HT33K, (—) JCPDS.

Na Figura 35, são apresentadas as variações do parâmetro de cela unitária a em função da razão molar $Al/(Al+Mg)$, para amostras sintetizadas utilizando Na como agente precipitante. Como resultado da substituição, observa-se uma redução do parâmetro com o aumento do teor de alumínio, estando esse resultado em concordância com o apresentado por Cavani *et al.* (1991). Segundo Corma *et al.* (1994a), essa redução ocorre como consequência do pequeno raio iônico do cátion Al, se comparado ao cátion Mg. A redução desse parâmetro é uma forte evidência de que o Mg é isomorficamente substituído pelo Al. Utilizaram-se as reflexões dos ângulos $2\theta = 60,634^\circ \pm 0,005^\circ$ (110) as quais permitem calcular o valor do parâmetro a da cela unitária do cristal. Os raios iônicos considerados foram: Mg = 0,64 Å e Al = 0,51 Å (Quagliano e Vallarino, 1973).

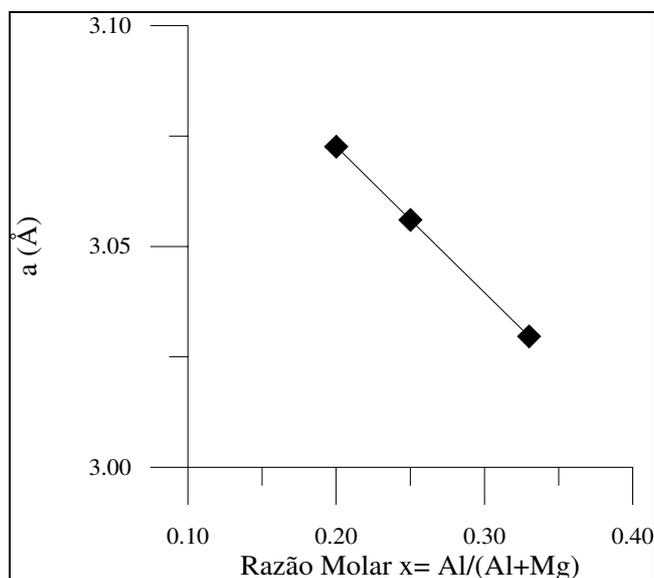


Figura 35. Variação do parâmetro a em função do teor de alumínio, para amostras sintetizadas com Na.

A Tabela 15 apresenta os valores do tamanho de cristalitos calculados a partir da reflexão (003) dos materiais tipo hidrotalcita, utilizando o óxido de magnésio como padrão de comparação. Observa-se que, na série Na, o aumento do de magnésio substituído de 20% para 25% leva a uma redução no tamanho de cristalito de 213Å para 138Å; o aumento desse teor para 33% leva a um aumento do tamanho de cristalito. Na série K, o aumento do tamanho de cristalito é observado apenas quando o de magnésio substituído aumenta de 25% para 33%. Entre as amostras contendo 33% de magnésio substituído, a série sódio é a que apresenta o maior tamanho de cristalito, 290Å; a substituição do agente precipitante leva a uma redução nesse tamanho, que se torna mais significativa quando se utiliza amônio, o qual leva a um tamanho de cristalito de 59Å.

Todos os compostos sintetizados levaram a materiais tipo hidrotalcita, os quais foram confirmados através de seus difratogramas de raios X e cujos dados estão de acordo com o banco de dados de difração pelo método do pó da JCPDS, cujos valores são apresentados no Anexo I.

Tabela 15. Tamanho de cristalitos dos materiais do tipo hidrotalcita sintetizados.

Material	Tamanho de cristalito (Å)
HT20Na	213
HT25Na	138
HT33Na	290
HT20K	114
HT25K	116
HT33K	275
HT33NH	59

4.2.2. Hidrotalcitas calcinadas e óxidos simples

Os hidróxidos de magnésio e alumínio foram calcinados a 650° C, resultando nos óxidos simples de magnésio e alumínio, respectivamente. A análise de difração desses materiais é apresentada na Figura 36 e se observa que o óxido de magnésio apresenta reflexões intensas e picos bem definidos característicos de uma estrutura ordenada. O óxido de alumínio apresenta picos mais largos e de menor intensidade, semelhantes àqueles observados na γ -alumina.

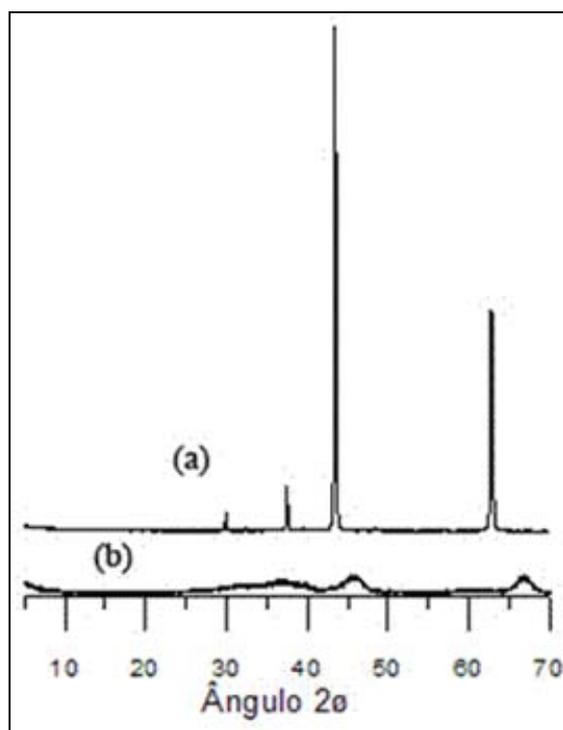


Figura 36. Difratograma dos óxidos simples de (a) magnésio e (b) alumínio, oriundos da calcinação a 650° C dos respectivos hidróxidos.

Materiais do tipo hidrotalcita Mg-Al, quando calcinados, perdem sua estrutura lamelar através da eliminação de água e dióxido de carbono, dando origem a um óxido misto de Mg-Al de estrutura similar à do óxido de magnésio. A calcinação desses materiais em temperaturas elevadas (acima de 800° C) provoca a segregação de fases, ou seja, o surgimento de uma fase pura de óxido de magnésio e outra de aluminato de magnésio (Cavani *et al.*, 1991).

Na Figura 37, são apresentados os difratogramas das amostras da série HT25Na, calcinadas a temperaturas de 500° C, 650° C e 800° C, que representa uma hidrotalcita sintetizada utilizando Na como agente precipitante e teor de magnésio substituído de 25%. Observa-se inicialmente que a calcinação provoca a ruptura da estrutura lamelar, com conseqüente formação de um óxido de estrutura similar ao do óxido de magnésio. Todas as amostras, independente da temperatura de calcinação, apresentaram a mesma estrutura. Com o aumento da temperatura de calcinação de 500° C até 800° C, nota-se apenas um leve aumento na intensidade dos picos em 2θ igual a 42 e 62°. Nesses materiais, somente a fase referente ao óxido misto de magnésio e alumínio foi detectada.

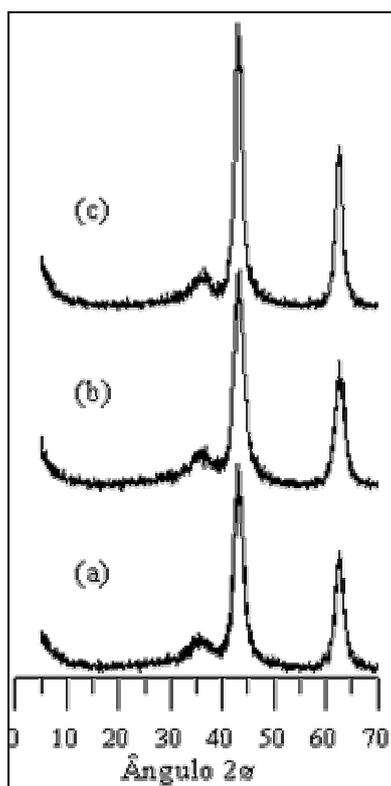


Figura 37. Difratoograma de hidrotalcitas série HT25Na, calcinadas (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C.

Na Figura 38, apresentam-se hidrotalcitas das séries HT25K e HT25Na, calcinadas a 650° C. No difratograma, é possível observar que não há diferenças visíveis entre as duas amostras quanto aos seus difratogramas, fato que é observado nas duas séries em todas as temperaturas de calcinação. As linhas pretas do difratograma representam o óxido de magnésio sintetizado em laboratório, e observa-se que as hidrotalcitas sintetizadas, quando calcinadas, apresentam reflexões bastante próximas das obtidas no óxido de magnésio; os deslocamentos observados são provenientes da substituição de parte do magnésio por alumínio. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Difração do IFGW-Unicamp, e o surgimento dos picos observados entre 10° C e 12° C, não pode ser explicado uma vez que a realização da análise de difração de algumas dessas amostras no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da FEQ-Unicamp imediatamente após a calcinação, nas mesmas condições utilizadas no IFGW, não apresentou o surgimento destas reflexões.

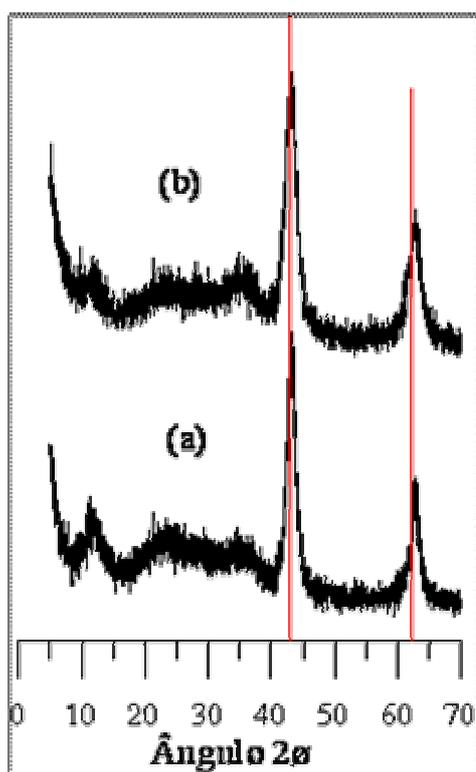


Figura 38. Difratograma de hidrotalcitas calcinadas a 650° C. (a) HT25Na650 e (b) HT25K650.

Com o objetivo de verificar o efeito do tempo de calcinação na estrutura desses materiais, calcinaram-se algumas amostras por 24 horas. Na Figura 39, observam-se os difratogramas referentes às amostras HT33NH500, hidrotalcita sintetizada a partir de álcalis de amônio, calcinadas a 500° C, por 2 e 24 horas. A análise de difração da amostra HT33NH500 calcinada, por 24 horas, foi realizada no IFGW/Unicamp. Não foram notadas diferenças de estrutura dessa amostra com o tempo de calcinação; a fase obtida corresponde a um óxido misto de estrutura similar ao do óxido de magnésio. Esse comportamento foi observado nas amostras das séries HT25Na, HT33K e HT33Na, calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. Nas amostras da série HT33NH, quando calcinadas a 650° C, por 2 e 24 horas, também não foi detectada a presença de outras fases que não a do óxido misto.

Villanueva (2000) observou, em hidrotalcitas Mg-Al com razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,33, que a calcinação a 800° C dava início à formação de uma fase espinélio ($MgAl_2O_4$) e o aumento da temperatura para 1.000° C levava à completa formação dessa fase. Quando a amostra foi calcinada a 800° C, por 20 horas, também foi possível identificar a formação do aluminato de alumínio (espinel).

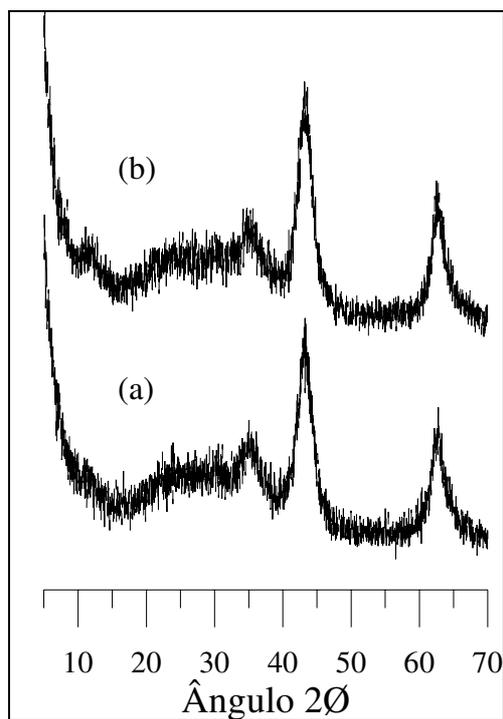


Figura 39. Difratoograma de hidrotalcitas série HT33NH, calcinadas a 500° C por (a) 2 horas e (b) 24 horas.

Nos difratogramas das hidrotalcitas da série HT33NH (Figura 40), quando calcinadas a 800° C, por duas horas, é possível observar o início da segregação de fases com a identificação de aluminato de magnésio (identificada pelas linhas horizontais), além da fase de óxido de magnésio já existente. O aumento do tempo de calcinação leva à segregação completa das fases, ou seja, é possível identificar tanto a fase de óxido de magnésio como a de aluminato de magnésio (espinélio).

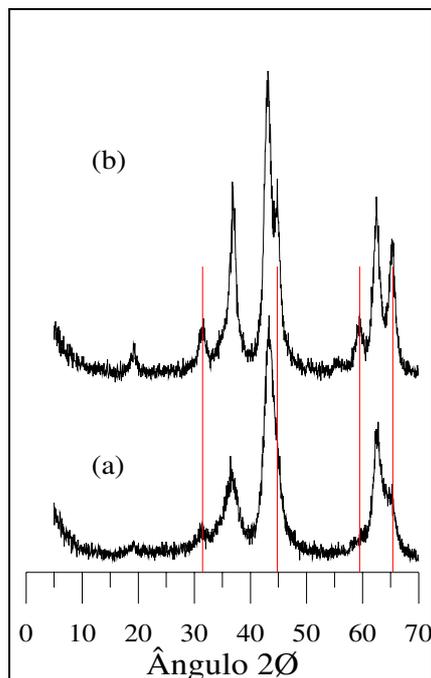


Figura 40. Hidrotalcitas série HT33NH, calcinadas a 800° C, por (a) 2 horas e (b) 24 horas.

4.3. Teores metálicos de materiais do tipo hidrotalcita

Os teores metálicos de hidrotalcitas sintetizadas foram determinados através de análise de fluorescência de raios X. A Tabela 16 apresenta os resultados dessa análise para três amostras de hidrotalcitas de composição nominal $x = 0,33$. Resultados da análise indicaram que a razão molar para as hidrotalcitas sintetizadas foi da ordem de 0,32; no entanto as amostras serão referenciadas por sua composição nominal. Os cálculos das composições e das frações molares são apresentados no Anexo II.

Observa-se que os resultados das amostras sintetizadas na presença de Na e K apresentaram uma proporção molar de metais bastante próxima daquela utilizada na suspensão de síntese, cerca de 0,33. Na presença de NH_4 , no entanto, o composto sintetizado possui maior proporção de Al do que aquele presente na suspensão de síntese, cerca de 0,36 comparado ao de 0,33, comportamento que pode estar associado a uma maior solubilização do magnésio e/ou menor efeito de solubilização do alumínio em soluções com

pH menores que oito. Foi detectado 0,01% de potássio na amostra HT33K e ausência de sódio na amostra HT33Na.

Tabela 16. Composição química de materiais tipo hidrotalcita série 33, pela técnica de fluorescência de raios X.

Amostra	Mg (%)	Al (%)	$x = Al/(Al + Mg)$
HT33Na	20,5	10,6	0,32
HT33K	20,3	10,6	0,32
HT33NH	17,0	10,9	0,36

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de emissão de raios X (EDX) para determinar os teores metálicos de amostras com razões molares x igual a 0,20 e 0,25. A Tabela 17 apresenta os resultados dessa análise. Observa-se que as quantidades obtidas são muito próximas da utilizada na suspensão de síntese, cerca de 0,20 e 0,25. Não foi detectada a presença de sódio ou potássio nessas amostras.

Tabela 17. Composição química de materiais tipo hidrotalcita pela técnica de EDX.

Amostra	Mg (%)	Al (%)	$x = Al/(Al + Mg)$
HT20K	20,1	5,0	0,20
HT20Na	29,0	7,3	0,20
HT25K	26,3	9,0	0,25
HT25Na	29,5	9,5	0,24

4.4. Análise termogravimétrica

Na Figura 41, são apresentadas as análises termogravimétricas dos materiais tipo hidrotalcita não-calcinados. De modo geral, materiais sofreram perda de massa em dois

estágios quando aquecidos, comportamento semelhante ao observado por Berés *et al.* (1999).

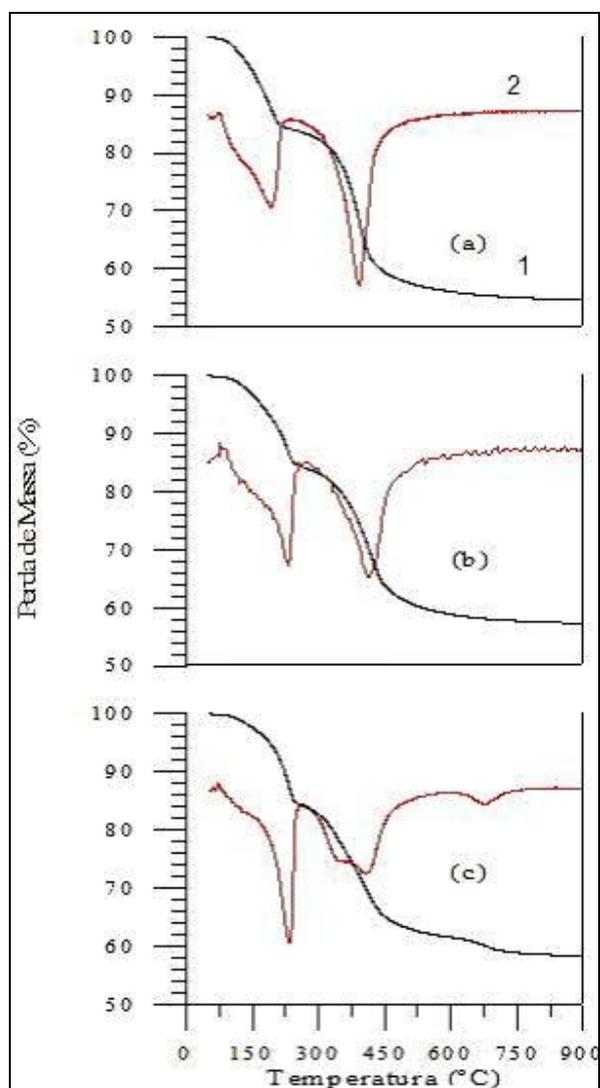


Figura 41. Efeito da razão molar $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ em termogramas de hidrotalcitas sintetizadas, utilizando agente precipitante K. (a) HT20K ($x = 0,20$), (b) HT25K ($x = 0,25$) e (c) HT33K ($x = 0,33$). (1) ATG e (2) DTG

Rey e Fornés (1992) observaram, em amostras contendo razão $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ igual a 0,20, analisadas sob vácuo uma primeira perda de massa de cerca de 15%, observada até 210° C, atribuída tanto à perda de água fisicamente adsorvida como a parte dos grupos hidroxilas existentes na estrutura, e uma segunda perda de cerca de 27% acima de 210° C,

associada à perda do restante dos grupos hidroxila e do grupo carbonato na forma de H₂O e CO₂, respectivamente. No material sintetizado HT20K [razão Al/(Al + Mg) = 0,20], esta segunda perda de massa ocorre até uma temperatura de cerca de 500° C, resultando na formação do óxido misto de Mg-Al, identificado por difração de raios X. Observa-se, ainda, que, com o aumento da temperatura, o material segue perdendo massa.

A amostra HT25K apresentou uma primeira perda de massa de 14%, associada à perda de água fisicamente adsorvida e grupos hidroxila, que ocorrem até a uma temperatura de cerca de 250° C. A perda de ânions CO₃²⁻ e OH⁻, na forma de CO₂ e H₂O, respectivamente, é observada acima de 250° C e equivale a 26%, como mostrado na Figura 41b. O aumento da razão molar Al/(Al+Mg) $x = 0,33$ não provoca mudanças significativas na primeira etapa de perda de massa, que, assim como nas amostras com razão Al/(Al + Mg) menores, é da ordem de 15%. A segunda etapa de perda de massa, observada entre 250° C e 500° C, é de cerca de 24%. Uma terceira etapa de perda de massa, de cerca de 2%, foi observada a 600° C. Noda (1997) e Rey e Fornés (1992) observaram que hidrotalcitas com razão molar $x = 0,33$ apresentavam uma pequena perda de massa acima de 500° C, associando essa perda à eliminação de grupos carbonato na forma de CO₂.

Analisando as curvas diferenciais, observa-se que o aumento do teor de alumínio provoca um aumento da perda de massa no intervalo de temperatura de 100° C a 250° C. Cavani *et al.* (1991) relataram que o aumento da substituição de Mg por Al, na estrutura da hidrotalcita, leva a uma redução da distância entre as lamelas, que torna as interações das ligações da água com a estrutura mais fortes, sendo necessárias temperaturas mais elevadas para eliminá-lo. A amostra contendo 20% de Mg substituído apresenta um ombro em aproximadamente 100° C, que estaria associado à perda de água interlamelar, e o pico observado a aproximadamente 200° C estaria associado à eliminação do grupo OH⁻ assim como parte do grupo carbonato nas formas de H₂O e HCO₃⁻, respectivamente. Os autores verificaram ainda que a completa desidroxilação ocorre até 530° C, porém, a 300° C, o grupo carbonato começa a ser eliminado na forma de CO₂, o que pode explicar a existência dos dois picos na hidrotalcita série HT33K, que não são observados nas amostras contendo menor teor de alumínio. Uma sobreposição dos picos referentes aos grupos hidroxila e carbonato pode estar ocorrendo.

A Figura 42 apresenta a análise termogravimétrica da hidrotalcita HT33NH, amostra sintetizada a partir de sais de amônio. Observa-se que a perda de massa dessa

amostra também ocorre em duas etapas, sendo que a primeira representa uma perda de cerca de 11%, associada à eliminação de água fisicamente adsorvida e água interlamelar que é mais facilmente eliminada nestes materiais, pelo fato de o ânion nitrato apresentar maior tamanho o que resulta em um maior espaçamento entre lamelas e conseqüente redução da força de interação das moléculas de água com estas lamelas. Observa-se também uma segunda perda, de cerca de 36%, associada à decomposição dos ânions de compensação e à desidroxilação da estrutura, resultando na formação do óxido misto. Aparentemente a decomposição dos ânions nitrato dá-se a temperaturas mais elevadas que a dos ânions carbonato, pois, ao se observar o DTG (diferencial termogravimétrico) dessa amostra, verifica-se que, no segundo estágio de perda de massa, o seu pico está em torno de 450° C. Nesse material, não se observa um “ombro” em torno de 100° C, como verificado na amostra HT33K; pois, em materiais sintetizados com o cátion amônio, o ânion predominante é o nitrato.

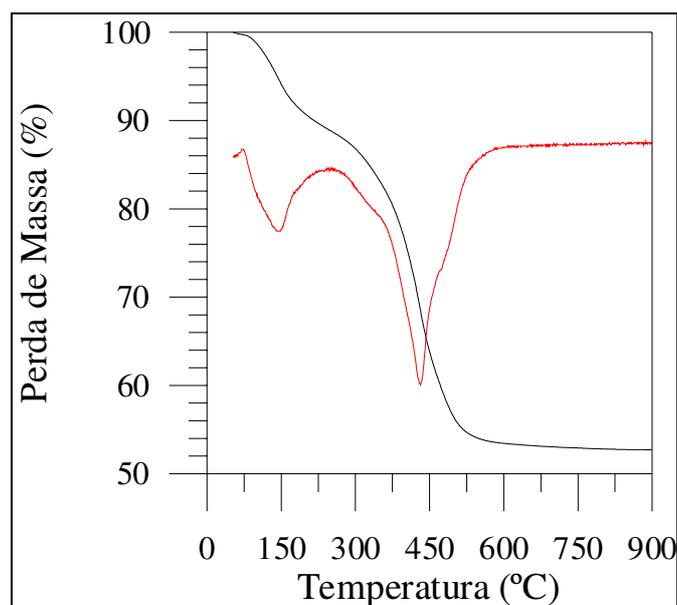


Figura 42. Termograma de hidrotalcita sintetizada, utilizando amônio como agente precipitante.

A Tabela 18 apresenta o resumo das perdas de massa de todas as hidrotalcitas sintetizadas, as quais são semelhantes às observadas na literatura, por Villanueva (2000) e Dumitriu *et al.* (1999). Apresentam-se também as perdas teóricas acima de 250° C, em cuja determinação considera-se que, em até 250° C, somente a água interlamelar e a fisicamente adsorvida foi eliminada (Reichle, 1985); não é levada em conta a possibilidade da

eliminação de água através da condensação dos grupos OH. Portanto as diferenças observadas entre as séries Na e K, nesse intervalo podem estar associadas à eliminação de parte dos grupos carbonato na forma de ânion bicarbonato. Isto pode ser comprovado ao se analisar os resultados obtidos para a hidrotalcita série NH, onde não a presença de íons carbonato em sua estrutura. Na determinação da perda de massa teórica de hidrotalcitas HT33NH, verificou-se uma correspondência entre a perda de massa teórica (na qual todos ânions de compensação foram eliminados) e a real. No entanto, as amostras das séries HT33K e HT33Na apresentaram discrepâncias entre estes resultados, ou seja, a perda de massa real (acima de 205°C) foi menor do que a perda teórica.

Tabela 18. Resumo das perdas de massa de materiais hidrotalcitas sintetizados.

Amostra	Perda de massa (%)			Perda de massa total (%)
	Até 250° C	> 250° C (real)	> 250° C (teórica)	
HT20K	15	31	34,7	46
HT25K	15	30	35,5	45
HT33K	15	27	36,7	42
HT20Na	15	28	34,7	43
HT25Na	15	29	35,5	44
HT33Na	16	26	36,7	42
HT33NH	11	36	36,7	47

Estudos realizados por Reichle (1986), que combinaram a análise termogravimétrica e por difração de raios X, permitiram propor a decomposição de hidrotalcitas de razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,25, conforme mostrado na Figura 43. De acordo com esse esquema, apenas a água interlamelar é eliminada até 250° C; acima dessa temperatura, ocorre a completa desidroxilação e descarbonatação do material. No entanto, resultados obtidos por Rey e Fornés (1992), em hidrotalcitas sintetizadas, demonstraram que parte dos grupos OH⁻ é eliminada a até 250° C e que parte dos grupos CO₃²⁻ é eliminada a temperatura acima de 500° C.

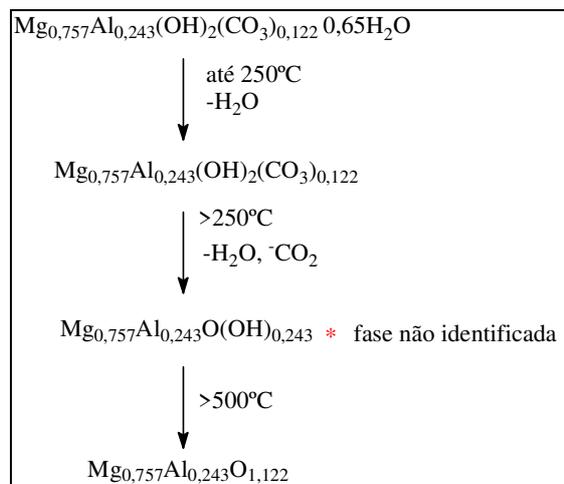


Figura 43. Esquema de decomposição de hidrotalcita HT25Na, sintetizada com razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,25.

4.5. Morfologia de materiais do tipo hidrotalcita

As propriedades texturais dos materiais sintetizados e calcinados foram determinadas através da técnica de adsorção física de nitrogênio gasoso, com a finalidade de determinar, a partir de isotermas, a área superficial, o volume e tamanho de mesoporos e a existência de microporos. Utilizou-se também a técnica de absorção de água, com a finalidade de determinar a densidade do sólido obtido e o volume total de poros.

A Figura 44 apresenta as isotermas de adsorção, para diversos teores de alumínio, de hidrotalcitas sintetizadas com bases de potássio antes e após a calcinação a 650° C. Observa-se que todas as isotermas são do tipo IV, indicando a presença de mesoporos. A calcinação desses materiais leva a aumento do volume adsorvido em toda a faixa de P/P° e se verifica que o aumento do teor de magnésios substituído de 20% para 25% leva a uma redução na adsorção do gás, tanto em materiais calcinados quanto em não-calcinados. Observa-se também que o ciclo de histerese dos materiais calcinados ocorre em intervalos de P/P° diferentes; para hidrotalcitas contendo 20% e 25% de magnésio substituído, o ciclo de histerese está no intervalo de $0,4 < P/P^\circ < 1,0$ e, para a hidrotalcita com 33% de Mg substituído, esse ciclo está entre $0,6 < P/P^\circ < 1,0$. Hidrotalcitas sintetizadas, utilizando sódio como agente precipitante, apresentaram comportamento semelhante.

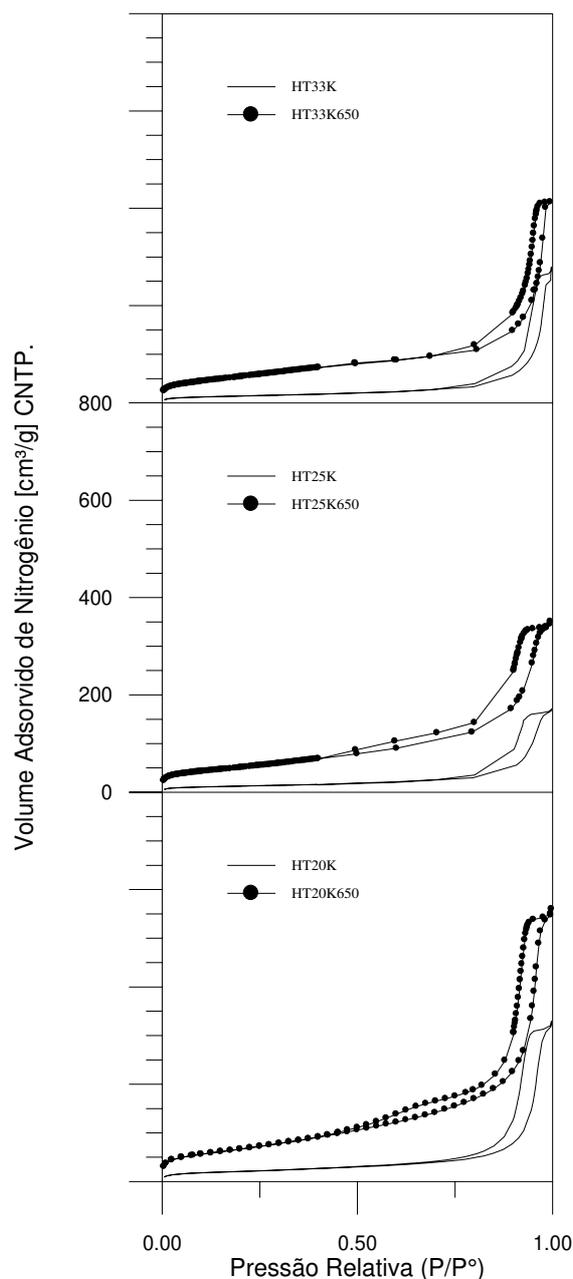


Figura 44. Efeito do teor de alumínio e da calcinação em isothermas de adsorção de nitrogênio em hidrotalcitas sintetizadas com bases de potássio.

Na Figura 45, são apresentadas isothermas de adsorção de N_2 de hidrotalcitas com razão molar $x = 0,33$, sintetizadas com bases de sódio e amônio. Observa-se que, comparativamente, a amostra HT33Na apresenta um volume adsorvido muito maior do que a amostra HT33NH; essa diferença significativa também é observada no tamanho de cristalitos determinados por difração de raios X, no qual a hidrotalcita HT33Na apresentou cristalitos de cerca de 290\AA , enquanto que a hidrotalcita HT33NH apresentou cristalitos de cerca de 59\AA . Porém, sólidos com cristalitos menores deveriam apresentar maior adsorção,

o que não é observado neste caso. O fato de a hidrotalcita HT33NH apresentar pequena adsorção de N_2 pode estar relacionado à presença de água, no interior de seus poros, que não foi totalmente removida pelo pré-tratamento realizado durante a análise.

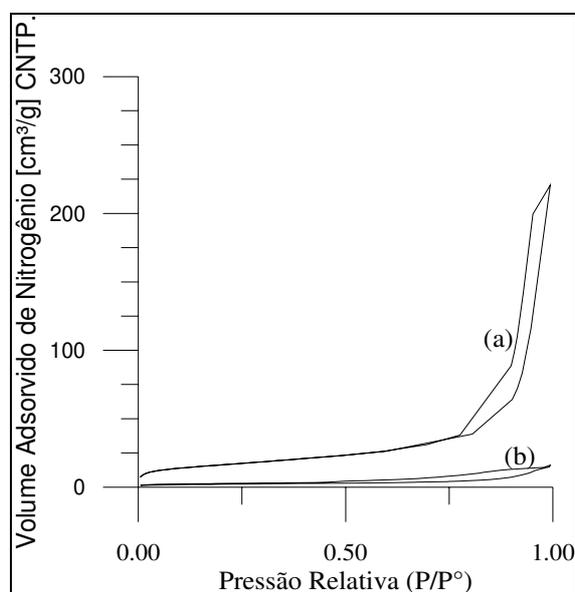


Figura 45. Efeito do agente precipitante nas isotermas de hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído. Agentes precipitantes: (a) Na e (b) NH_4 .

Na Figura 46, apresentam-se as isotermas de adsorção da hidrotalcita sintetizada com agente precipitante contendo amônio nas formas original e calcinada a $500^\circ C$. Observa-se que há um aumento significativo do volume adsorvido, variando de $16 \text{ cm}^3/\text{g}$ na amostra original para $250 \text{ cm}^3/\text{g}$, a P/P° igual a 1. O ciclo de histerese desse material ocorre entre $0,4 < P/P^\circ < 1,0$ e elevados volumes de N_2 adsorvidos são observados em P/P° igual a 0,5; esses volumes são maiores do que aqueles observados no material não-calcinado e em hidrotalcitas sintetizadas com outros agentes precipitantes.

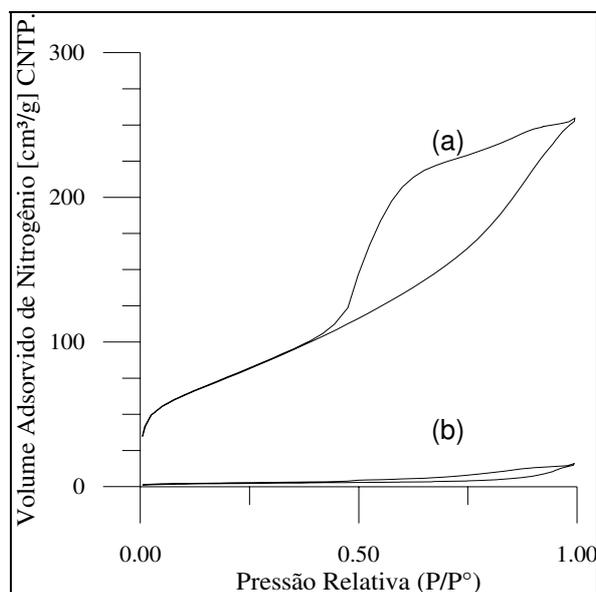


Figura 46. Efeito da calcinação nas isotermas de hidrotalcitas sintetizadas com NH_4 como agente precipitante. (a) calcinada a 500°C e (b) não-calcinada.

Utilizando os volumes obtidos nas isotermas de adsorção, é possível calcular as áreas superficiais pelo método BET. Na Figura 47, observa-se que, independentemente da temperatura de calcinação, a hidrotalcita contendo razão molar $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ igual a 0,20 apresentou as maiores áreas superficiais. A calcinação levou a um aumento significativo da área superficial. Verifica-se, na amostra com razão molar 0,20, que o material não-calcinado ($T = \text{NC}$) apresenta uma área superficial de cerca de $72,5 \text{ m}^2/\text{g}$; a calcinação a 500°C aumenta a área superficial para $256 \text{ m}^2/\text{g}$ e o aumento da temperatura de calcinação para 650°C leva a uma redução da área superficial para cerca de $240 \text{ m}^2/\text{g}$; finalmente, o incremento da temperatura de calcinação para 800°C reduz a área superficial para cerca de $215 \text{ m}^2/\text{g}$. O mesmo comportamento é observado em amostras de razões molares 0,25 e 0,33, com uma redução da área superficial mais acentuada, entre 650°C e 800°C . Verifica-se também que o aumento da razão molar de 0,20 para 0,25 leva a uma redução da área superficial de cerca de 24%, quando calcinadas a 500°C e 650°C , e de 34%, quando calcinada a 800°C . O aumento da razão molar de 0,25 para 0,33 provoca elevação de 6% a 8%, quando as amostras são calcinadas de 500°C a 800°C . Não houve uma correspondência entre as áreas superficiais dos materiais não calcinados e o tamanho de

crystalitos, pois como há uma redução de área superficial quando a razão molar molar é aumentada de 0,20 para 0,25, esperava-se um aumento no tamanho de cristalito o que não foi observado. O mesmo ocorre com o aumento da razão molar molar para 0,33, onde um aumento significativo da área superficial é verificado, assim como o tamanho do cristalito.

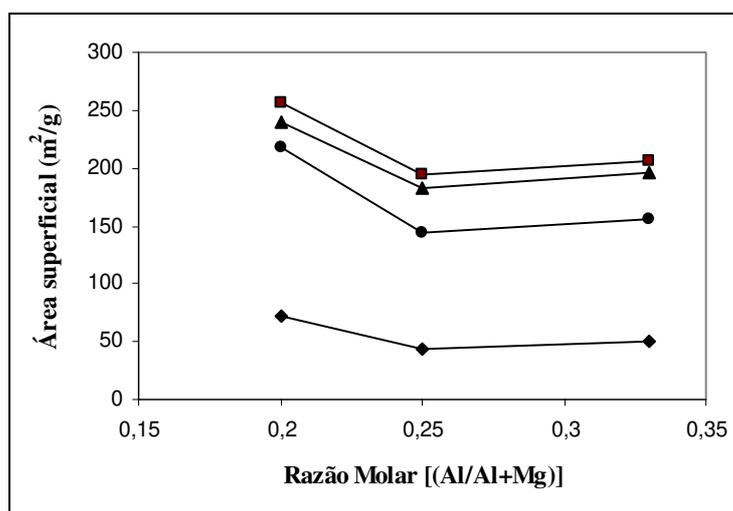


Figura 47. Efeito do teor de alumínio nas áreas superficiais de hidrotalcitas da série K; calcinaldas a: (◆) NC, (■) 500°C, (▲) 650°C e (●) 800°C.

Hidrotalcitas da série Na apresentaram comportamento semelhante quanto à temperatura de calcinação, conforme apresentado na Figura 48, ou seja, a calcinação dos materiais levou a um aumento significativo das áreas superficiais, porém as maiores áreas superficiais foram observadas no material com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25. No material contendo 20% de alumínio, a amostra não-calcinada (T = NC) apresenta uma área superficial de cerca de 50 m²/g e a calcinação a 500° C eleva essa área para cerca de 250 m²/g; o incremento da temperatura de calcinação de 500° C até 800° C leva a uma redução gradativa da área superficial. O teor de alumínio apresenta uma influência distinta daquela observada em materiais sintetizados com potássio, pois o aumento da razão molar de 0,20 para 0,25 provoca um aumento na área superficial de cerca de 11%, quando os materiais são calcinados a 500° C e 650° C, e de 5%, quando calcinados a 800° C. Já o aumento da razão molar para 0,33 provoca uma redução de cerca de 27%, quando os materiais são calcinados a 500° C, e de 21%, quando calcinados a 650° C e 800° C. Nestes materiais foram observados um aumento do tamanho de cristalitos com o incremento da razão molar

de 0,20 para 0,25, consistente com a redução da área superficial. O aumento da razão molar de 0,25 para 0,33 levou a um aumento significativo do tamanho de cristalitos que é acompanhado de uma redução também significativa da área superficial.

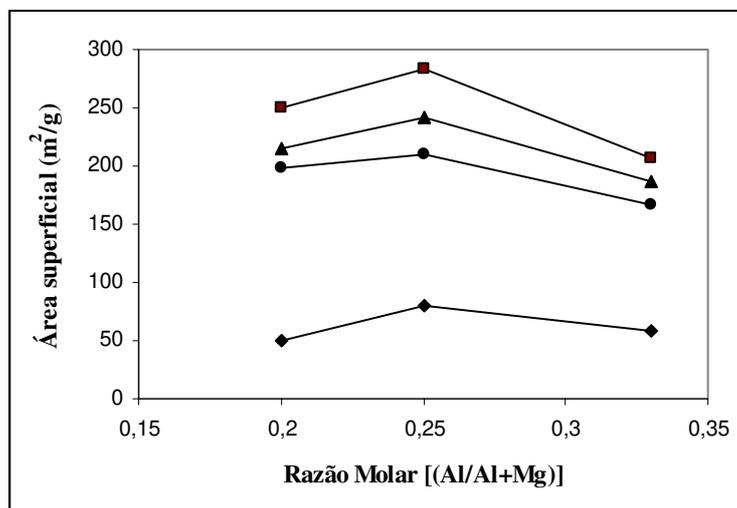


Figura 48. Efeito do teor de alumínio nas áreas superficiais de hidrotalcitas da série Na; calcinaldas a: (◆) NC, (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.

Na Figura 49, são apresentadas as áreas superficiais das hidrotalcitas com razão molar igual a 0,33 e sintetizadas com diferentes agentes precipitantes. Observa-se que o material sintetizado com amônio apresenta uma área superficial de cerca de 7 m²/g quando não-calcinada (NC) muito menor do que a observada nos materiais sintetizados com sódio e potássio, que apresentaram áreas de 57 m²/g e 50 m²/g, respectivamente. A calcinação a 500° C leva a um aumento de área que é mais significativo na amostra HT33NH, cerca de 276 m²/g; como visto nas amostras anteriores, o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução das áreas superficiais. Os materiais calcinados sintetizados com sódio e potássio apresentaram áreas superficiais equivalentes e cerca de 25% menores do que a observada na hidrotalcita sintetizada com amônio. O aumento da temperatura de calcinação de 650°C para 800° C provoca uma redução de cerca de 20% da área na série HT33K e de 13%, na série HT33Na. Os materiais da série sódio e potássio, quando analisados por difração de raios X, apresentaram tamanho de cristalito de cerca de 290Å e 275Å, respectivamente, o que é muito maior do que aquele observado na hidrotalcita sintetizada com amônio cerca de 59Å. Materiais com tamanho de cristalitos pequenos deveriam

apresentar maior área superficial, o que não é verificado no material da série HT33NH, pois, quando não calcinado, esse material apresentou área superficial muito baixa. Esse fato pode estar associado à presença de água no interior dos poros, não totalmente removida com o pré-tratamento a 100° C, pois a calcinação desses materiais gerou sólidos de elevada área superficial quando comparados aos materiais das séries Na e K.

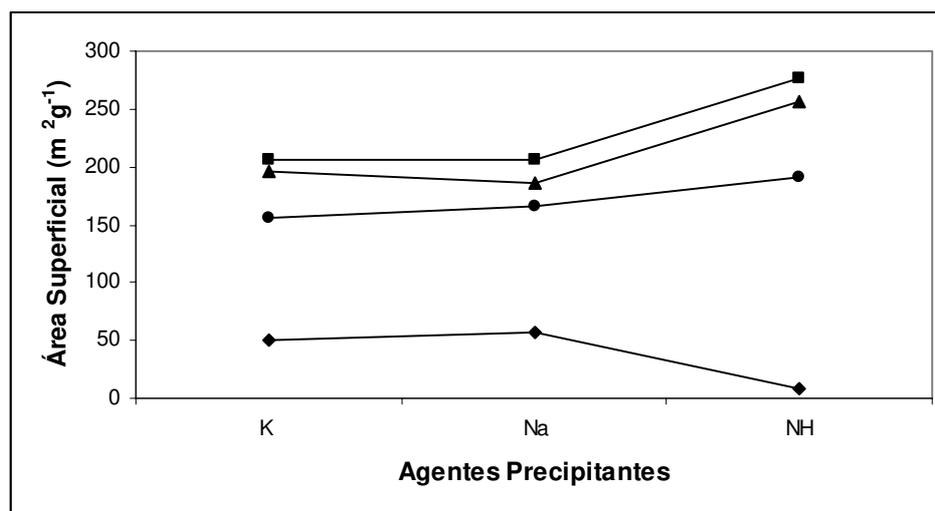


Figura 49. Área superficial de materiais do tipo hidrotalcitas com razão molar $x = 0,33$, sintetizadas com diferentes agentes precipitantes e calcinadas a: (◆) NC, (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.

Utilizando os dados das isotermas de adsorção, calculou-se o volume cumulativo de mesoporos para a série HT33Na, conforme apresentado na Figura 50. Observa-se que a calcinação leva a um incremento do volume total de poros. No entanto, novos poros são criados, na faixa de 20Å a 30Å, com a calcinação. Isso contribui para o aumento significativo da área BET. O material não-calcinado apresenta um volume de mesoporos de cerca de 0,3 cm³/g, que é aumentado para cerca de 0,68 cm³/g quando calcinado a 500° C. Esse aumento está associado à perda de massa do material quando calcinado e à criação dos poros na região, de 20Å a 30Å. O volume de poros aumenta quando a temperatura de calcinação é elevada de 500° C para 650° C e sofre uma leve redução com o incremento da temperatura para 800° C. Quanto aos poros acima de 100Å, apenas um aumento no volume adsorvido, que está associado à perda de massa durante a calcinação, é observado. A calcinação a 500° C leva a um aumento significativo do volume adsorvido de N₂, que é consequência do aumento de área superficial. No entanto, o aumento da temperatura de

calcinação de 500° C para 650° C reduz gradativamente a área superficial, enquanto um aumento do volume cumulativo de poros é observado. Estudos anteriores (Rey e Fornés, 1992) observaram a eliminação de CO₂ ainda a 600° C e portanto esse aumento da capacidade de adsorção da amostra calcinada a 650° C pode estar associado à completa eliminação de CO₂. Quando o material foi calcinado a 800° C, uma redução da capacidade de adsorção foi observada. Como já visto na literatura, a essa temperatura tem início a segregação de fases, ou seja, o surgimento de uma fase espinélio e outra de óxido de magnésio, as quais apresentam menor área superficial e volume cumulativo de poros. Não foi possível identificar o início dessa segregação nas análises de difração realizadas nesse material.

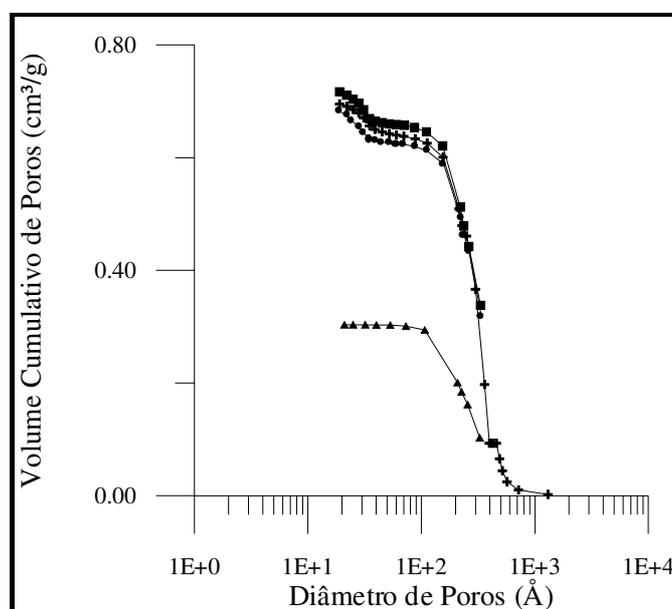


Figura 50. Volume cumulativo de mesoporos de amostras HT33Na (▲) não-calcinada, (●) calcinada a 500° C, (■) calcinada a 650° C e (⊕) calcinada a 800° C.

Na Figura 51 é apresentado o volume cumulativo de poros de hidrotalcitas da série K em função da razão molar Al/(Al+Mg) presente em sua estrutura. Quando as hidrotalcitas estavam em seu estado original verificou-se que o aumento da razão molar de 0,20 para 0,25 levou a uma redução do volume total de mesoporos, o incremento desta razão para 0,33 leva a um aumento do volume total de mesoporos. A região acima de 100 Å apresenta a maior contribuição do volume total de mesoporos, para todas as amostras. O aumento da

razão molar de 0,20 para 0,25 leva a uma redução no volume de poros entre 100 Å e 200 Å. O incremento da razão molar para 0,33 leva a um aumento do volume total de poros nesta região. O aumento do diâmetro dos poros está associado ao incremento do tamanho dos cristalitos, que não é observado quando a razão molar é aumentada de 0,20 para 0,25, mas que fica evidente com o incremento da razão molar Al/(Al+Mg) para 0,33.

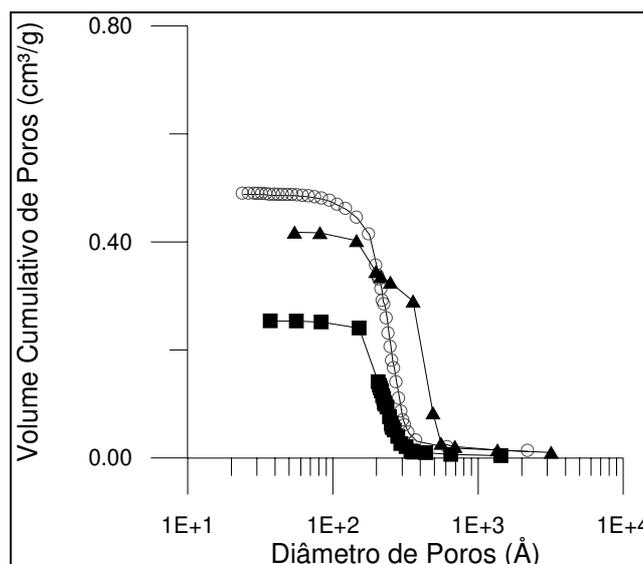


Figura 51. Volume cumulativo de mesoporos de hidrotalcitas não calcinadas série potássio de razão Al/(Al+Mg) (○) 0,20, (■) 0,25 e (▲) 0,33.

Na Figura 52 são apresentados os volumes cumulativos de poros de hidrotalcitas calcinadas a 650°C em função da razão molar $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ da amostra. Verifica-se em todas as amostras que a maior contribuição do volume encontra-se em poros acima de 150 Å. Observa-se nesta região que o aumento da razão molar de 0,20 para 0,25 provoca uma redução significativa no volume de poros que é aumentado com o incremento da razão para 0,33. A criação de poros na região de 20 e 40 Å é a responsável pela elevada área superficial do material com razão molar 0,20. A hidrotalcita contendo $x = 0,20$ apresentou uma elevada área superficial que se reduziu significativamente quando a razão molar foi aumentada para 0,25. O incremento da razão molar para 0,33 provocou um leve aumento na área superficial que também foi observado no volume cumulativo de poros nesta região.

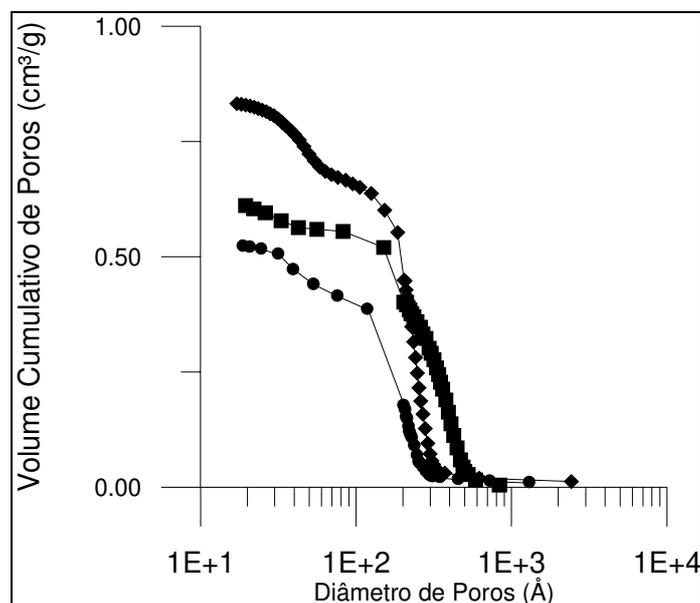


Figura 52. Volume cumulativo de mesoporos de hidrotalcitas calcinadas a 650°C série potássio de razão Al/(Al+Mg) (♦) 0,20, (●) 0,25 e (■) 0,33.

Hidrotalcitas da série NH apresentam volumes de poros da ordem de 0,4 cm³/g quando calcinados, como mostrado na Figura 53. Observa-se que, na amostra não-calcinada, o volume de mesoporos é da ordem de 0,02 cm³/g; esse volume tão baixo pode estar associado à presença de água nos poros que não foi removida com o tratamento realizado antes da análise, uma vez que esse material apresentou cristalitas da ordem de 60Å. O aumento da temperatura de calcinação provoca um aumento significativo nesse volume, que pode estar associado tanto à perda de massa durante a calcinação como à liberação dos poros também obtida com a calcinação. Observa-se ainda que, abaixo de 130Å, o aumento da temperatura de 500° C para 650° C leva a um aumento do volume total de poros, que se reduz com o incremento da temperatura de calcinação para 800° C. Verificou-se acima de 40 Å um aumento contínuo do tamanho dos poros com a temperatura de calcinação, que é acompanhado por uma redução contínua da área superficial. Assim como na série HT33Na, o aumento da temperatura de 500° C para 650° C provoca um aumento no volume total de poros. Em materiais calcinados a 800°C este aumento está associado ao início da segregação de fases, que, para essa amostra, foi identificado por difração de raios X, principalmente quando se aumentou o tempo de calcinação.

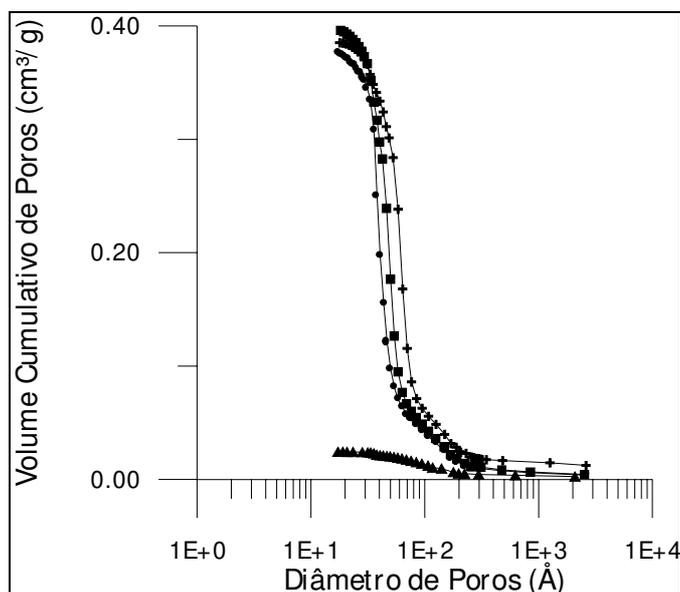


Figura 53. Efeito da calcinação no volume cumulativo de poros para amostras da série NH: (▲) não-calcinada, (●) calcinada a 500° C, (■) calcinada a 650° C e (⊕) calcinada a 800° C.

A Figura 54 mostra o gráfico t para a amostra da série HT33Na. As tangentes às curvas para valores baixos de t passam pela origem, indicando a ausência de microporos. A partir dessas tangentes, foram calculadas as áreas totais correspondentes, que estão muito próximas dos valores obtidos pelo método BET. O comportamento das amostras da série K é semelhante ao da série Na. A Figura ainda mostra a intensificação da adsorção decorrente da condensação capilar em mesoporos, que ocorre primeiramente a partir de valores de t de cerca de 4,5Å, e uma segunda intensificação a partir de t de aproximadamente 10Å, correspondendo à região de 20Å e 100Å, respectivamente.

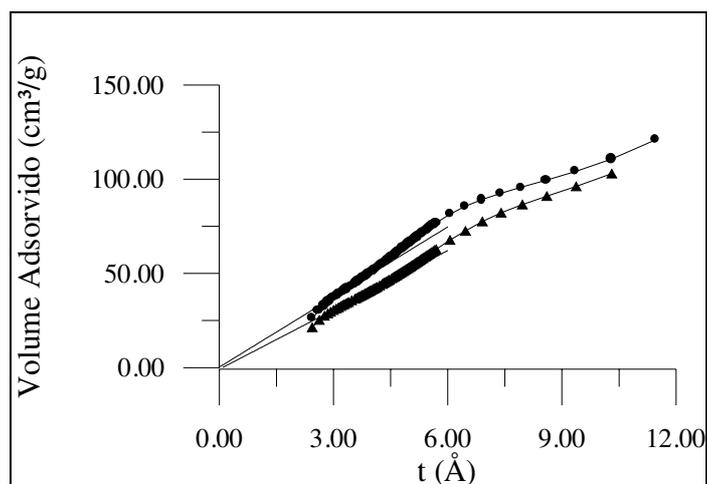


Figura 54. Gráfico t de materiais tipo hidrotalcita série HT33Na: efeito da temperatura de calcinação (●) 500° C e (▲) 800° C.

A Figura 55 apresenta o gráfico t para as amostras calcinadas da série NH. As tangentes às curvas para valores baixos de t também passam pela origem, indicando a ausência de microporos. A área calculada pela tangente à curva do material calcinado a 500°C é de 285 m²/g, enquanto a área BET é de 276 m²/g. Verifica-se que o material calcinado a 500° C apresenta um comportamento semelhante àquele observado nas amostras da série HT33Na, enquanto que o material calcinado a 800° C apresenta um comportamento distinto daquele observado nas demais amostras, pois este apresenta uma única intensificação de poros para valores de t de cerca de 4,5 Å, que pode estar associado ao aumento do tamanho de poros.

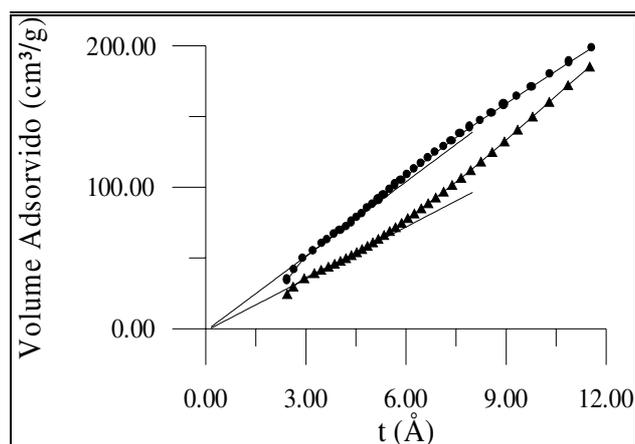


Figura 55. Gráfico t de materiais tipo hidrotalcita série NH: efeito da temperatura de calcinação (●) 500° C e (▲) 800° C.

A Figura 56 mostra a distribuição de tamanho dos mesoporos dos materiais da série NH. Observa-se que os materiais calcinados apresentam mesoporos menores que 100Å; o tamanho desses mesoporos aumenta de cerca de 40Å para 60Å com o aumento da temperatura de calcinação de 500° C a 800° C. Esses resultados são consistentes com as características dos gráficos t. A Figura 54 mostra também que os materiais não-calcinados possuem uma pequena quantidade de poros entre 30Å e 40Å, que aumenta significativamente quando o material é calcinado a 500° C. O aumento da temperatura de calcinação para 800° C reduz a quantidade de poros nesse intervalo e surgem poros entre 40Å e 80Å.

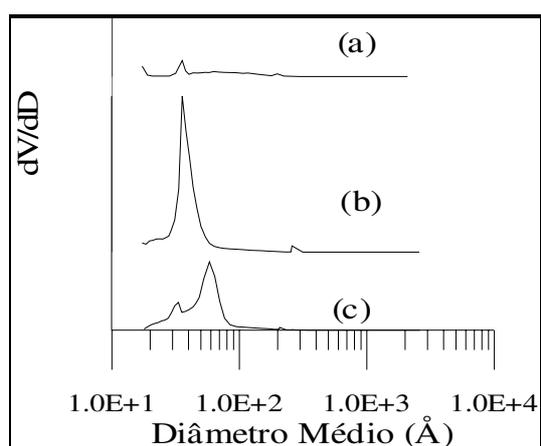


Figura 56. Efeito da temperatura de calcinação na distribuição do tamanho de poros em hidrotalcitas da série NH. (a) não-calcinados, e (b) calcinados a 500° C ou (c) calcinados a 800° C.

Na Figura 57, são apresentadas as distribuições de tamanho de poros das amostras da série HT20K. Observa-se que, assim como nas amostras com razão molar 0,33, estas também apresentaram, com a calcinação, novos poros criados na região de 20Å a 40Å.

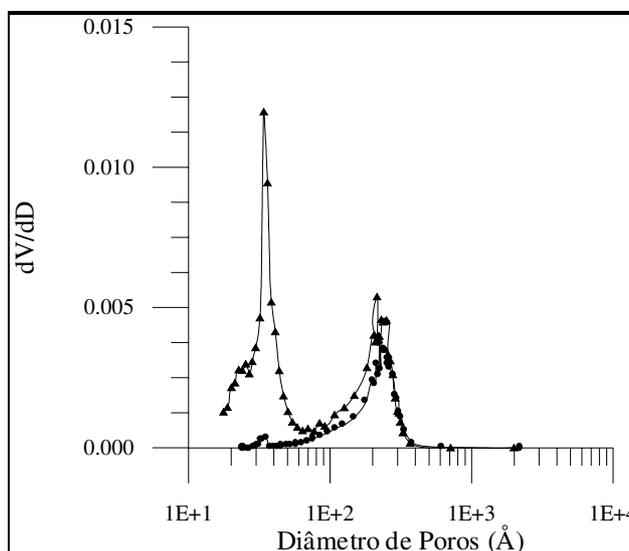


Figura 57. Distribuição de tamanho de poros em hidrotalcitas com razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,20, utilizando K como agente precipitante. (●) não-calcinado e (▲) calcinado a 500° C.

A Figura 58 reporta o efeito da substituição de magnésio por alumínio no volume total de mesoporos, para amostras da série potássio. Observa-se, em todos os casos, um aumento do volume total de mesoporos quando o material é calcinado a 500° C, aumento que também foi observado na área superficial desses materiais, ou seja, o aumento da temperatura de calcinação para 500° C também leva a um aumento da área superficial. Materiais contendo 20% e 25% de magnésio substituído apresentam aumento do volume de mesoporos com o incremento da temperatura de calcinação, e, em materiais contendo 33% de alumínio, um volume máximo de mesoporos é observado a 500° C, que se reduz com o incremento da temperatura. Esse efeito também é observado em amostras da série sódio. A partir desses resultados, verifica-se que a substituição de parte do magnésio por alumínio apresenta um “ponto mínimo” (HT25K), ou seja, uma condição na qual o menor volume de mesoporos é observado.

Observou-se que nos materiais da série potássio o incremento do teor de magnésio substituído levou a um aumento do tamanho de cristalitos que foi mais significativo quando este teor foi aumentado de 25% para 33%. O incremento do teor de magnésio substituído de

20% para 25% resultou em um leve aumento do tamanho dos cristalitos, que foi acompanhado por uma redução significativa do volume total de mesoporos, o incremento deste teor para 33% resultou em um aumento significativo do volume de mesoporos, como era esperado.

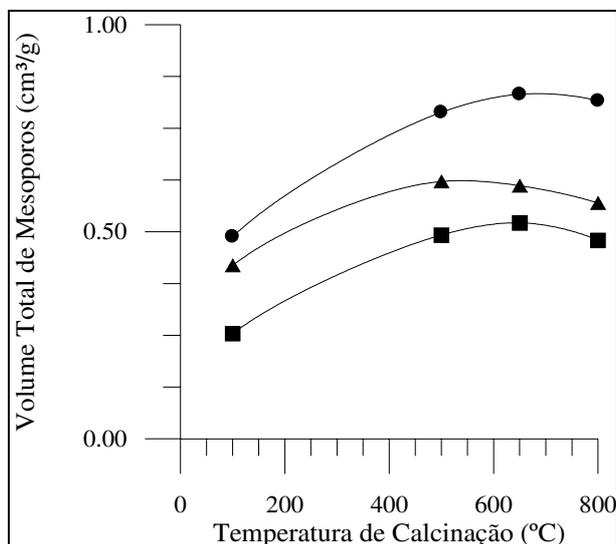


Figura 58. Volume total de mesoporos em hidrotalcitas da série K: efeitos da temperatura de calcinação e teor de magnésio substituído. (●) 20%, (■) 25% e (▲) 33%.

A Figura 59 apresenta o efeito do agente precipitante no volume total de mesoporos e se observa que a substituição de sódio por potássio como agente precipitante provoca um aumento no volume total de mesoporos quando os sólidos são calcinados a partir de 500° C. Essa substituição não provocou alterações na área superficial dos sólidos, cuja maior contribuição corresponde aos poros na região entre 20Å e 30Å. Por outro lado, a substituição do agente precipitante por amônio levou a uma redução significativa do volume total de poros do material não-calcinado, e o tratamento térmico a 500° C eleva para cerca de 0,40cm³/g esse volume, que se mantém praticamente constante com o incremento da temperatura para 650° C e 800° C. Assim, o comportamento observado por essa amostra está de acordo com os resultados apresentados anteriormente, nos quais a hidrotalcita série NH apresenta baixa área superficial quando em sua forma original e uma área elevada quando calcinada, cuja elevação pode estar associada ao fato de o pré-tratamento utilizado não ter eliminado a água presente nos poros no material não calcinado.

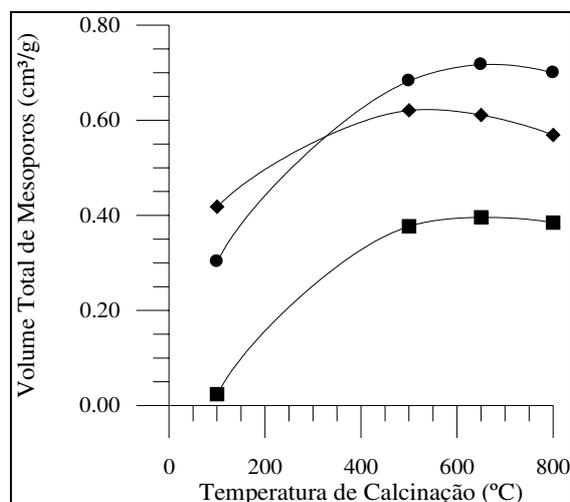


Figura 59. Volume total de mesoporos em hidrotalcitas com razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,33, sintetizadas com agentes precipitantes contendo (♦) potássio, (●) sódio e (■) amônio.

O método de absorção de água foi utilizado na determinação do volume total de poros e da densidade do sólido, e seus resultados são apresentados na Tabela 19. Materiais com o mesmo teor de alumínio e sintetizados a partir de agentes precipitantes distintos apresentaram diferenças em relação às suas densidades e conseqüentemente volumes de poros. Hidrotalcitas da série Na, quando calcinadas a 800° C e submetidas a absorção de água, apresentaram um volume de poros de cerca de 0,90cm³/g. A hidrotalcita da série NH apresentou o menor volume de poros, de cerca de 0,42 cm³/g. Os volumes totais de poros determinados pelo método de absorção são bastante próximos dos volumes determinados pelo método de adsorção de N₂.

Tabela 19. Volume total e densidade de poros determinados pelo método de absorção de água em materiais calcinados a 800° C.

Amostra	volume total de poros (cm ³ /g)	densidade do sólido (g/cm ³)
HT33Na	0,904	1,106
HT33K	0,770	1,298
HT33NH	0,424	1,432

4.6. Quimissorção de CO₂

Com o objetivo de quantificar a basicidade dos materiais do tipo hidrotalcita calcinada, e também de verificar a existência de uma relação entre o teor metálico, o método de síntese e a temperatura de calcinação e a basicidade das amostras, realizou-se a quimissorção de CO₂.

A sistemática de análise descrita no item 3.3.6 apresentou nove adsorções a temperatura de 400° C, intercaladas às adsorções realizadas às demais temperaturas, com o objetivo de verificar se o sólido mantinha as mesmas condições em cada temperatura de análise, ou seja, de assegurar-se de que a amostra analisada a 300° C encontrava-se inicialmente nas mesmas condições daquela analisada a 100° C. Com base nessa sistemática, realizou-se uma primeira análise a 400° C, a qual foi repetida, e, a partir de então, se alternaram as análises em cada temperatura com uma análise a 400° C.

A Figura 60 apresenta as isotermas totais de adsorção de CO₂ da hidrotalcita HT33K650, determinadas à temperatura de 400° C. Verifica-se que, no intervalo de 5 mmHg a 400 mmHg, a primeira análise a 400° C apresentou a maior quantidade de CO₂ adsorvida. A segunda análise, a 400° C, apresentou uma redução no volume de CO₂, adsorvido no intervalo de 5 mmHg a 400 mmHg, a qual está associada ao CO₂ que permanece adsorvido fortemente e não conseguiu ser desorvido com o tratamento térmico sob vácuo. Nas demais isotermas a 400° C, não foram observadas diferenças nas quantidades de CO₂ adsorvidas.

A partir de agora, para facilitar a compreensão do texto, a primeira análise a 400° C, realizada na amostra recém-calcinada, será chamada de AN1, enquanto que a segunda, a 400° C, será classificada como AN2.

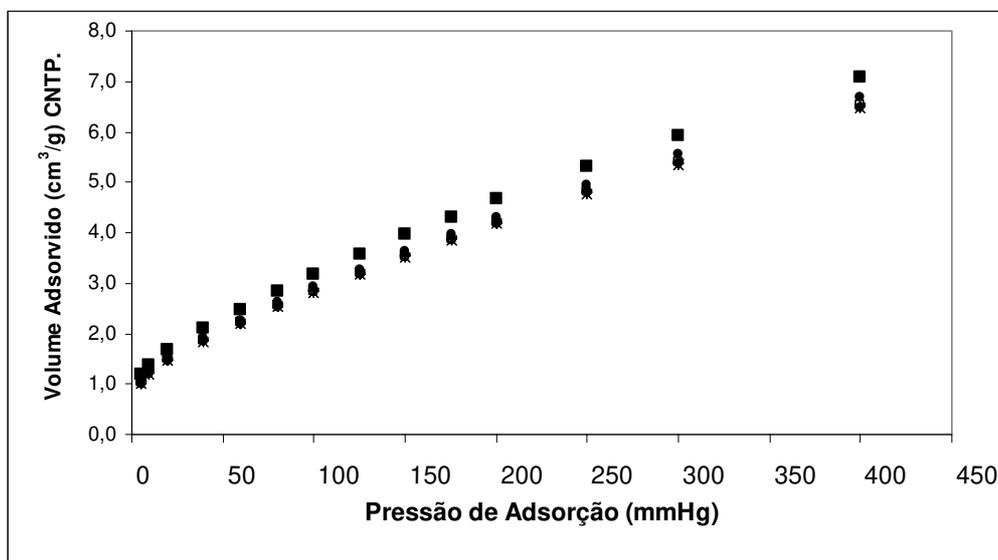


Figura 60. Adsorção química de CO₂ em hidrotalcita HT33K650. Efeito do número de adsorções realizadas a 400° C na amostra. Número de adsorções: (■) 1^o; (●) 2^o; (+) 3^o; (*) 4^o; (◇) 5^o; (○) 6^o; (—) 7^o; (∩) 8^o e (□) 9^o.

A Figura 61 apresenta o efeito da temperatura de calcinação nas análises de CO₂ a 400° C, para hidrotalcitas da série HT20K, calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. No material calcinado a 500° C, observa-se um volume total de CO₂ adsorvido de cerca de 12 cm³/g (a 400 mmHg) na isoterma AN1. Ao realizar a AN2, observa-se uma redução significativa no volume total de CO₂ adsorvido, para cerca de 8,5 cm³/g (a 400 mmHg).

O aumento da temperatura de calcinação para 650° C reduz significativamente o volume de CO₂ adsorvido na AN1 e a realização de uma segunda adsorção a 400° C (AN2) provoca uma leve redução no volume total de CO₂ adsorvida. Uma pequena redução no volume total de CO₂ adsorvido é observada quando a temperatura de calcinação é elevada para 800° C na AN1, e esse volume adsorvido mantém-se constante quando se realiza a AN2.

Ao compararmos as isotermas totais obtidas na AN1 e AN2, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução na diferença de CO₂ adsorvido

entre essas isotermas. Essa redução significativa está associada à presença de sítios básicos muito fortes, ou seja, grupos O^{2-} expostos na superfície, que são reduzidos com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que esse aumento leva à eliminação das imperfeições existentes na superfície. Esse comportamento foi observado nas séries HT33NH, HT33K, HT33Na e HT25K. Baseado nos resultados apresentados acima, é possível determinar a quantidade de CO_2 que permanece retida nos sítios das hidrotalcitas série HT20K, através da diferença do CO_2 adsorvido nas isotermas totais das AN1 e AN2, que será aqui classificada como adsorção permanente, e refere-se à quantidade de CO_2 que permaneceu retida no sólido após o tratamento a $400^\circ C$ sob vácuo por uma hora.

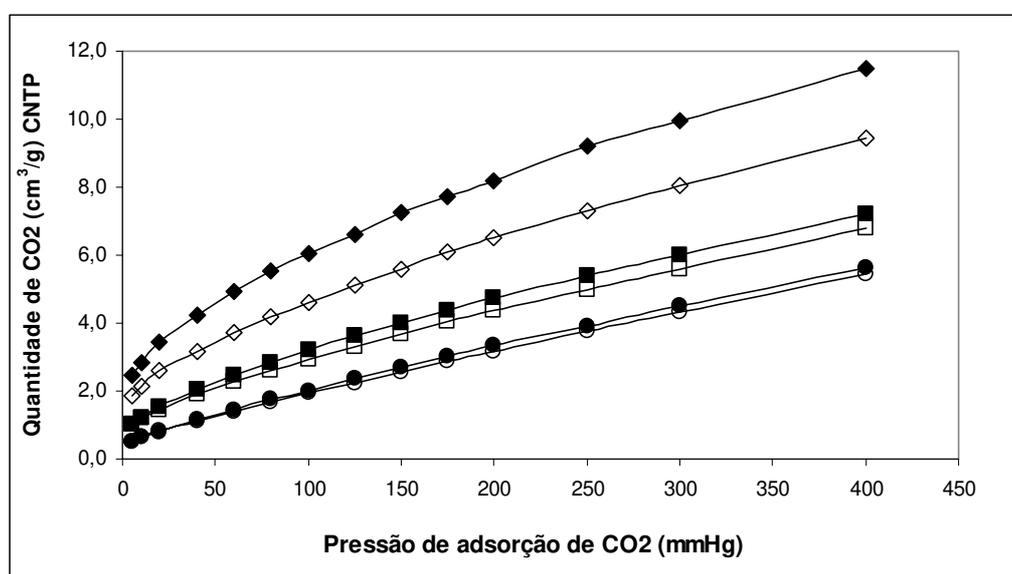


Figura 61. Isotermas de adsorção total de hidrotalcitas série HT20K calcinadas a: (♦) $500^\circ C$; (■) $650^\circ C$ (●) $800^\circ C$. Símbolo cheio (AN1) primeira adsorção a $400^\circ C$ e vazio (AN2) segunda adsorção a $400^\circ C$.

Na Figura 62, são apresentadas as isotermas de adsorção permanente a $400^\circ C$ de hidrotalcitas série potássio contendo 20%, 25% e 33% de magnésio substituído e calcinadas a temperaturas de $500^\circ C$, $650^\circ C$ e $800^\circ C$. Esta adsorção está associada à presença de ânions mais fortes de oxigênio que se ligam à molécula de CO_2 na forma unidentada (Di Cosimo et al., 1998). Observa-se em todas as amostras um aumento do volume de CO_2 adsorvido com o incremento da pressão de análise. O aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução do volume de CO_2 adsorvido, independentemente do teor de

alumínio presente na amostra, à exceção da hidrotalcita HT33K na qual amostras calcinadas a 650°C e 800°C apresentam volumes adsorvidos semelhantes.

De maneira geral, o aumento da temperatura de calcinação, de 500°C para 800°C, leva a uma redução significativa da adsorção permanente, que se torna bastante reduzida quando o material é calcinado a 800°C. Sabe-se que o aumento da temperatura de calcinação leva à redução de imperfeições na superfície e portanto essa redução de CO₂ adsorvido permanentemente estaria associada à uniformidade da superfície adquirida com o aumento da temperatura de calcinação.

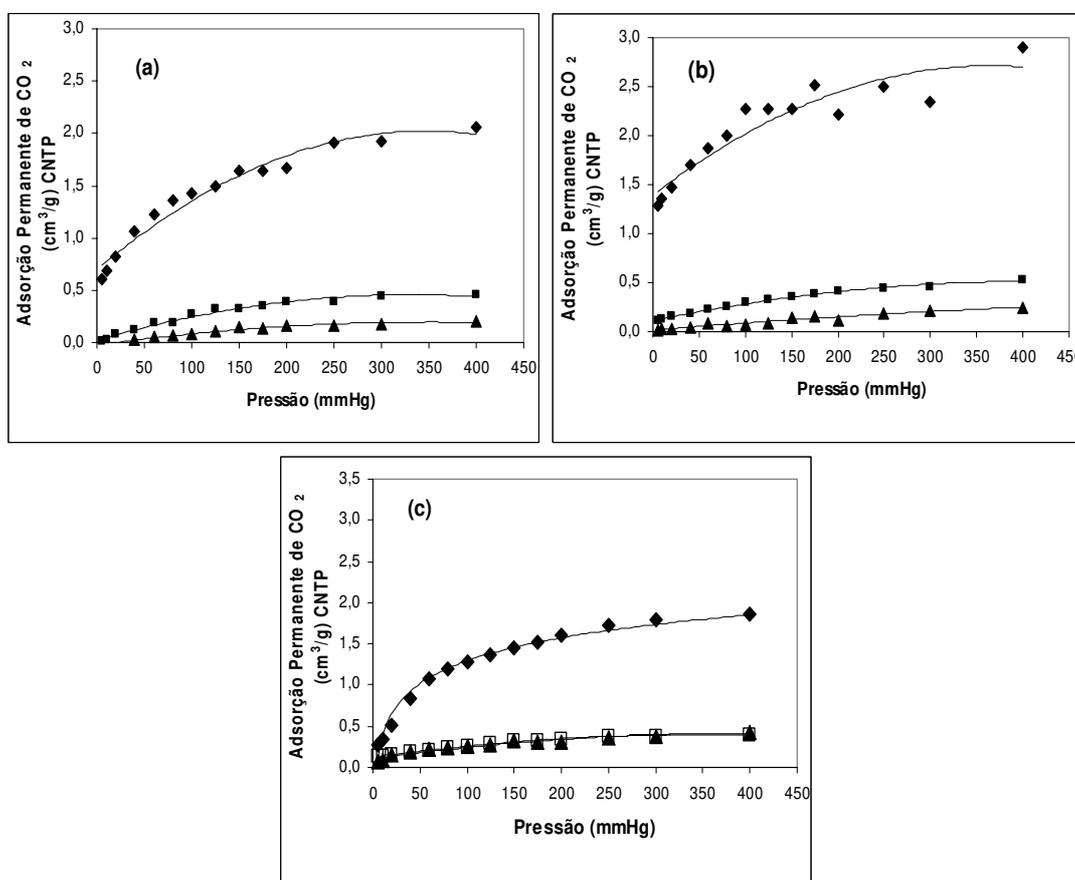


Figura 62. Adsorção permanente de CO₂ em hidrotalcitas série (a) HT20K, (b) HT25K e (c) HT33K, calcinadas a: (♦) 500° C, (■) 650° C e (▲) 800° C.

Ao se analisar o efeito do teor de alumínio em amostras calcinadas a 500°C, verifica-se que o incremento do cátion magnésio substituído de 20% para 25% provoca um aumento do volume de CO₂ adsorvido a pressões menores que 5 mmHg, estes materiais apresentaram cristaltos de mesmo tamanho. A amostra contendo 20% de magnésio

substituído apresenta em sua estrutura uma quantidade maior de centros MgO, uma vez que a presença de cátions magnésio é predominante. A adsorção permanente de CO₂ em óxido de magnésio puro foi menor do que a observada em hidrotalcitas da série HT20K, o que pode indicar que a presença de cátions alumínio na estrutura altera a força dos sítios básicos fortes, conseqüentemente este aumento da adsorção permanente de CO₂ com o incremento de cátions Mg substituído de 20% para 25% parecem demonstrar que existe uma quantidade de cátions magnésio na estrutura que aumenta a quantidade de ânions fortes de oxigênio.

O incremento do teor de magnésio substituído de 25% para 33% em materiais calcinados a 500°C leva a uma redução do volume de CO₂ adsorvido que pode estar associado ao incremento do teor de cátions Al³⁺ na estrutura e conseqüente aumento da quantidade de ânions de compensação (CO₃²⁻), que leva a um aumento na espessura da camada catiônica do óxido, que pode ser observada pelo aumento significativo do tamanho de cristalito nestes materiais. Roelofs et al (2000) a partir de estudos de hidrotalcitas Mg/Al por Al-MS-RMN e EXAFS, afirmaram que a maioria dos grupos Al-O[H]-Mg poderiam estar posicionados próximos às arestas ou no topo e base da camada catiônica da estrutura da hidrotalcita não calcinada, pois a calcinação provoca uma distorção na estrutura que poderá expor mais os cátions metálicos do que os oxigênios, isto poderia levar a uma proporção de área referente às arestas maior do que a observada no topo e base da estrutura.

Bolognini et al (2002) ao estudarem hidrotalcitas Mg-Al- CO₃, identificou através de adsorção de CO₂ que materiais com razão Mg/Al igual a 3 apresentavam um comportamento distinto daquele observado em amostras com razão 2 e 4, e relacionou este comportamento a uma substituição mais eficiente dos cátions Al³⁺ na estrutura do tipo MgO, que pode ser confirmada pelo difratograma de raios X que apresentou menor grau de cristalinidade. Os resultados obtidos são consistentes com aqueles obtidos por Bolognini et al (2002), onde amostras contendo 25% de magnésio substituído apresentaram maior adsorção permanente e conforme apresentado na Figura 34, mostrou menor cristalinidade quando comparado às amostras contendo 20% e 33% de magnésio substituído.

Nos materiais da série HT33Na (Figura 63a), verifica-se que o material calcinado a 500°C apresenta maior quantidade de sítios básicos fortes uma vez que apresenta o maior volume de CO₂ adsorvido. O aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução deste volume adsorvido.

Os materiais da série HT33NH apresentam comportamento distinto daqueles observados nas séries anteriores, ou seja, a pressões inferiores a 100 mmHg o material calcinado a 800°C apresenta maior quantidade de sítios básicos, acima desta pressão são os materiais calcinados a 500°C que apresentam maior volume de CO₂ adsorvido e consequentemente mais sítios fortes, este comportamento pode estar associado ao fato de materiais calcinados a 800°C apresentarem uma segregação de fases em MgO e MgAlO₄, a presença da fase segregada de MgO pode contribuir para o aumento da adsorção de CO₂.

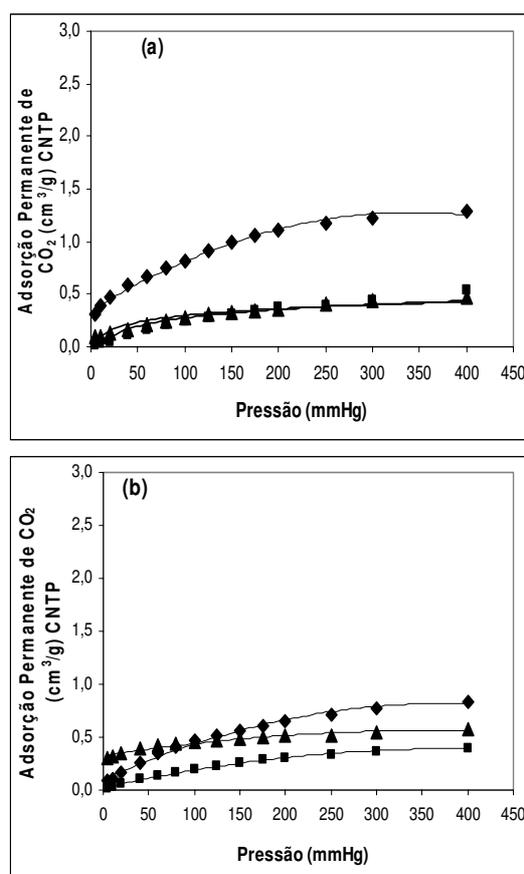


Figura 63. Adsorção permanente de CO₂ em hidrotalcitas das séries (a) HT33Na, (b) HT33NH calcinadas a: (♦) 500° C, (■) 650° C e (▲) 800° C.

Os dados apresentados a seguir foram normalizados utilizando a área superficial de cada material, onde seus volumes adsorvidos (cm³/g) foram convertidos à quantidade adsorvida em (μmol/m²).

Na Figura 64, são apresentadas as isotermas total, reversível e irreversível da hidrotalcita HT33Na500 a 300° C. Observa-se que o incremento da pressão de adsorção

leva a um aumento da quantidade de CO₂ adsorvido nas isotermas total e reversível. A quantidade de CO₂ obtida na isoterma irreversível, que representa a quantidade de CO₂ que permanece retida na amostra após 15 minutos de vácuo a 300° C, tem um leve aumento a pressões mais baixas, (até 5 mmHg) e depois mantém-se praticamente constante o que demonstrar que os sítios mais fortes presentes nesta amostras já foram preenchidos.

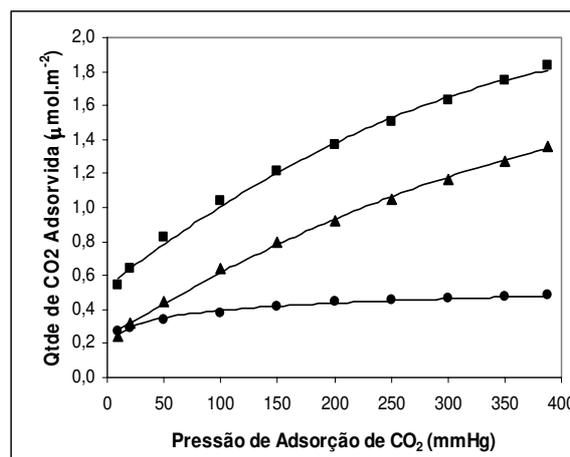


Figura 64. Isotermas de adsorção de CO₂ a 300° C de hidrotalcita HT33Na500: (■) total, (▲) reversível e (●) irreversível.

A Figura 65 apresenta a adsorção total de CO₂ a 400 mmHg dos óxidos simples de magnésio e alumínio calcinados a 650° C. Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida no óxido de magnésio é significativamente maior do que a observada no óxido de alumínio. Sabe-se que o raio iônico do cátion Al³⁺ é menor do que o observado no cátion Mg²⁺, e que a diferença de eletronegatividade entre Mg-O é maior do que no par Al-O, e, portanto o oxigênio associado ao cátion magnésio presente na estrutura, apresenta maior interação com a molécula ácida CO₂.

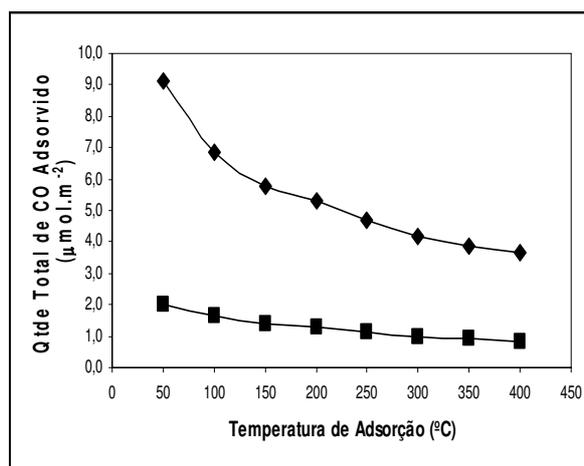


Figura 65. Quantidade total de CO₂ adsorvido a 400 mmHg em óxidos simples de (■) alumínio e (◆) magnésio calcinados a 650°C.

Na Figura 66, são apresentadas as quantidades totais de CO₂ adsorvidas a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT20K, calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. Verifica-se que o material calcinado a 500°C apresenta maior quantidade total de CO₂ adsorvido o que indica a presença de sítios básicos fortes neste material. O aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução da quantidade de CO₂ adsorvido e conseqüente redução da basicidade. Materiais calcinados a 650°C 800°C apresentam quantidades totais de CO₂ bastante próximas, para adsorções acima de 300°C o que pode estar associado à semelhança dos sítios básicos fortes destes materiais.

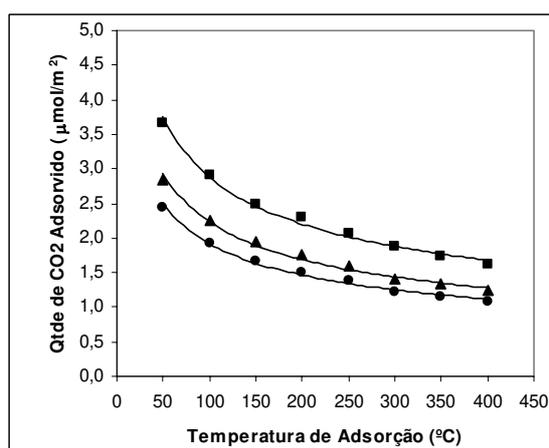


Figura 66. Quantidade total de CO₂ adsorvido a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT20K, calcinadas a (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.

Aumentando-se o teor de magnésio substituído para 25%, verifica-se um aumento na quantidade total de CO₂ adsorvido a 50° C, em todas as temperaturas de calcinação, quando comparado à amostra anterior, conforme apresentado na Figura 67. Observa-se também que o aumento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C provoca uma redução na quantidade de CO₂ adsorvida, que é proporcionalmente maior do que a observada na hidrotalcita HT20K. O aumento da temperatura de calcinação de 650° C para 800° C provoca uma redução na quantidade de CO₂ adsorvida de cerca de 10%, quando a adsorção ocorre entre 100° C e 150° C; nas demais temperaturas, as duas amostras apresentam praticamente a mesma adsorção de CO₂.

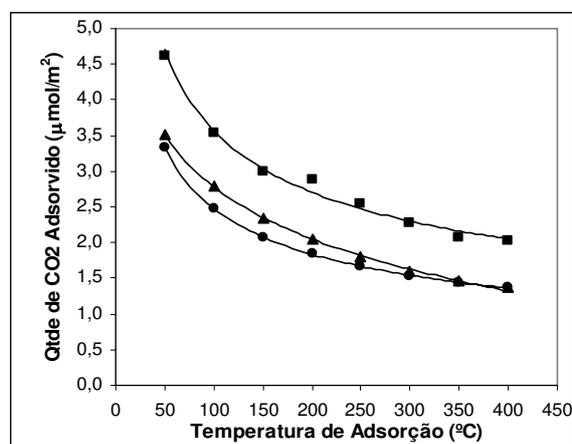


Figura 67. Quantidade total de CO₂ adsorvido a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT25K, calcinadas a (■) 500° C, (▲) 650° C e (●) 800° C.

A Figura 68 apresenta a adsorção total de CO₂ a 400 mmHg, em hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído (HT33K), e verifica-se que ao contrário das anteriores, o incremento da temperatura de calcinação provoca um aumento na quantidade de CO₂ adsorvido. Se compararmos as três séries quanto à temperatura de calcinação, verifica-se que, na amostra calcinada a 500° C, uma quantidade máxima de CO₂ é adsorvida na hidrotalcita contendo 25% de magnésio substituído. Já as amostras calcinadas a 650° C e 800° C apresentam um aumento da adsorção com o aumento do teor de magnésio substituído na amostra. Os resultados obtidos na adsorção permanente destes materiais revelaram uma redução desta adsorção com o incremento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C, e uma manutenção desta adsorção quando a temperatura foi elevada para

800°C. No entanto, na determinação da adsorção permanente levou-se em consideração a diferença entre as isotermas irreversíveis das primeiras análises a 400°C e não considerou-se as áreas superficiais destes materiais, enquanto que na determinação da quantidade total de CO₂ considerou-se apenas a adsorção de CO₂ por unidade de área de cada material.

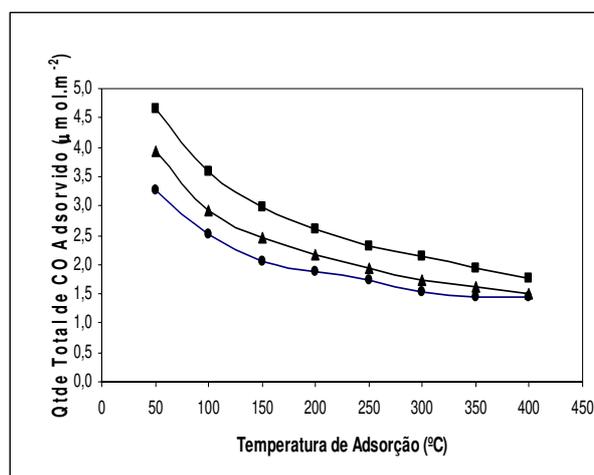


Figura 68. Quantidade total de CO₂ adsorvido a 400 mmHg, em hidrotalcitas da série HT33K, calcinadas a (●) 500° C, (▲) 650° C e (■) 800° C.

Reichle (1985), ao estudar hidrotalcitas Mg-Al, verificou que a quantidade de ânions de compensação (CO₃²⁻) estava diretamente relacionada à quantidade de cátions Al³⁺ substituídos, ou seja, quanto maior a quantidade de cátions Al³⁺ na estrutura da hidrotalcita maior a presença dos ânions carbonato. Noda (1997), ao estudar hidrotalcitas Mg-Al, de razão Al/(Al + Mg) igual a 0,33 e calcinadas a 450° C, verificou, ao realizar análise de dessorção a temperatura programada, que pequenas quantidades de CO₂ ainda eram liberadas a 650° C. Nas análises termogravimétricas apresentadas na Figura 41, observou-se um pico em torno de 650° C, que pode estar associado à eliminação de ânions carbonato. A partir dessas informações, podemos concluir que materiais da série HT20K, ou seja, hidrotalcitas contendo 20% de cátions magnésio substituídos, apresentam pequenas porções de ânions carbonato, que, ao serem eliminados pelo aumento da temperatura de calcinação, provocariam uma menor exposição de ânions oxigênio na superfície, inibindo assim a adsorção de uma molécula ácida. Nas hidrotalcitas da série HT25K, existe um aumento natural de ânions carbonato associado ao aumento do teor de alumínio, cuja calcinação levaria a um aumento na exposição dos ânions oxigênio. Hidrotalcitas contendo 33% de cátions magnésio substituído por cátions Al (HT33K) apresentam, por sua vez, uma quantidade elevada de ânions de compensação (CO₃²⁻), que são totalmente eliminados

acima de 650° C, o que poderia estar associado ao aumento da quantidade de CO₂ adsorvida com o incremento da temperatura de calcinação, pois os materiais calcinados a 800° C apresentariam uma superfície livre de carbonatos e uma presença maior de ânions oxigênio expostos na superfície, o que levaria a uma maior adsorção de CO₂. Nas análise de raios X dos materiais calcinados a 800° C da série HT33K, não foi possível identificar o início da formação da fase espinélica, mas sabe-se que, a partir dessa temperatura, tem início a segregação de fases, ou seja, a fase do óxido misto de Mg-Al dá origem a uma fase de óxido de magnésio e outra de aluminato de magnésio, o que também poderia estar associado ao aumento significativo da adsorção de CO₂, uma vez que a fase óxido de magnésio poderia estar contribuindo para esse aumento, por apresentar elevada capacidade de adsorção de CO₂.

Segundo Roelofs et al (2000) o aumento da temperatura de calcinação em hidrotalcitas leva a uma segregação de fases, ou seja, a formação de núcleos separados de MgO e do espinélio, MgAl₂O₄, este último não sendo identificado por simples análise de XRD. O óxido de magnésio formado nesta segregação apresenta características distintas daquelas observadas no óxido puro de magnésio, uma vez que além do oxigênio o alumínio também está presente nas vizinhanças do magnésio.

Na Figura 69, são apresentadas as quantidades totais de CO₂ adsorvido a 400 mmHg em materiais do tipo hidrotalcita com 33% de alumínio substituído, calcinadas a 650° C e sintetizadas com diferentes agentes precipitantes, e também dos óxidos simples de magnésio e alumínio, obtidos a partir da calcinação a 650°C dos respectivos hidróxidos. Observa-se que o óxido de magnésio apresenta a maior quantidade de CO₂ adsorvido, cerca de 9 μmol.m⁻² a 50° C. Essa quantidade se reduz significativamente quando se substitui parte do magnésio por alumínio. No caso de hidrotalcitas sintetizadas com cátion potássio como agente precipitante, a quantidade de CO₂ se reduz para cerca de 4 μmol.m⁻²; a substituição do agente precipitante por sódio leva a uma pequena redução na quantidade de CO₂. Hidrotalcitas sintetizadas com o cátion amônio apresentaram quantidades de CO₂ menores do que as observadas na alumina. O fato de hidrotalcitas contendo o mesmo teor de alumínio, porém sintetizadas com agentes precipitantes diferentes, apresentarem características de adsorção de CO₂ distintas, pode estar associado ao rearranjo dos cátions e do ânion oxigênio na estrutura da hidrotalcita com a calcinação, fato este associado ao tipo de ânion de compensação presente na amostra original. Verificou-se também que

hidrotalcitas sintetizadas, com o cátion potássio como agente precipitante, apresentaram sítios básicos mais fortes do que as demais amostras, este associado à presença de ânions oxigênio mais fortes.

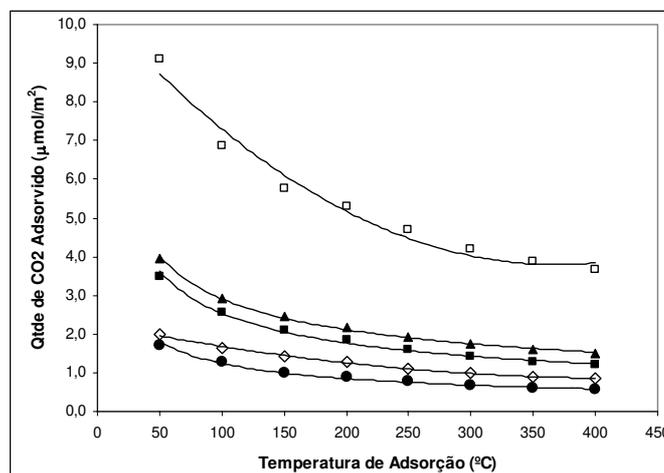


Figura 69. Quantidade total de CO₂ adsorvido a 400 mmHg em hidrotalcitas contendo 33% de alumínio substituído e sintetizadas com (■) sódio, (▲) potássio, (●) amônio como agentes precipitantes e também os óxidos simples de (◇) alumínio e (□) magnésio.

Os estudos de adsorção de CO₂, principalmente de dessorção à temperatura programada, em materiais do tipo hidrotalcita, têm sido realizados sob baixas pressões; portanto, para efeito comparativo com os estudos encontrados na literatura, analisaremos, a partir de então, todas as informações da adsorção de CO₂ dos materiais do tipo hidrotalcita sintetizados neste trabalho sob a pressão de 10 mmHg.

A Figura 70 apresenta isóbaras de adsorção reversível e irreversível da hidrotalcita série HT20K, calcinada a 500° C, 650° C e 800° C. Observa-se, na amostra calcinada a 500° C, que a isóbara reversível se mantém praticamente constante com o aumento da temperatura de análise; a quantidade de CO₂ adsorvido irreversivelmente se reduz de maneira significativa com esse aumento de temperatura. Na amostra calcinada a 650° C, um comportamento semelhante é observado, no entanto as quantidades obtidas na isóbara irreversível são significativamente menores. O incremento da temperatura de calcinação para 800° C reduz ainda mais a quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente, tornando-a praticamente igual à quantidade adsorvida reversivelmente.

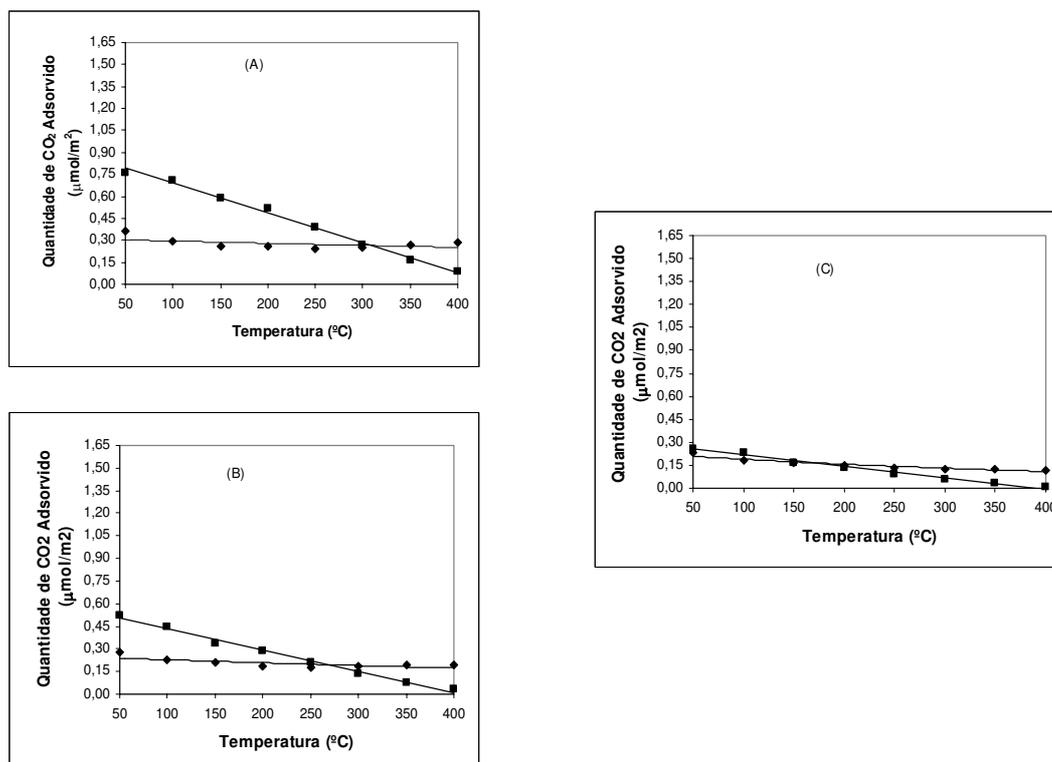


Figura 70. Isóbaras de adsorção de CO₂ de hidrotalcita série HT20K calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (♦) reversível e (■) irreversível.

O aumento do teor de alumínio em hidrotalcitas, sintetizadas com base K para 25% de magnésio substituído, provoca um aumento nas quantidades de CO₂ adsorvidas se comparada à série anterior, conforme apresentado na Figura 71. O aumento da temperatura de calcinação desses materiais também provocam uma leve redução na capacidade de adsorção reversível de CO₂. A adsorção irreversível é influenciada com o aumento da temperatura de calcinação, pois um incremento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C leva a uma redução significativa da quantidade de CO₂ adsorvido entre 50° C e 250° C. A hidrotalcita calcinada a 800° C apresenta uma quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente muito próxima daquela observada na adsorção reversível até 200° C; acima dessa temperatura, verifica-se que a quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente é menor do que quantidade reversível, tornando-se nula já a 350° C.

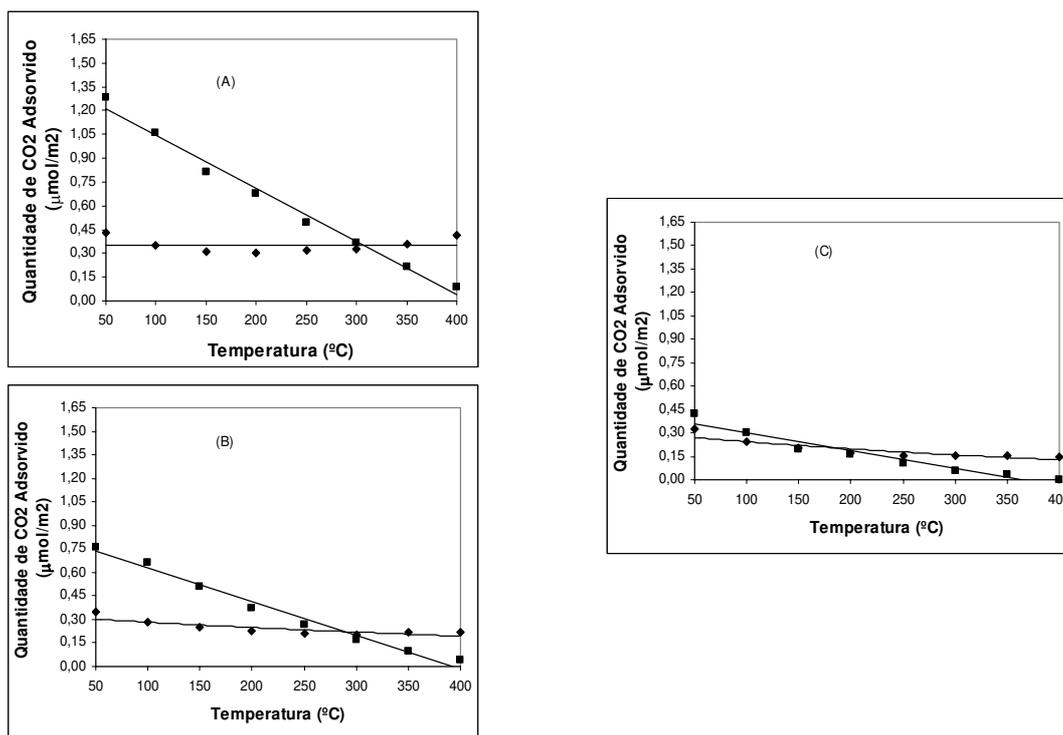


Figura 71 Isóbaras de adsorção de CO₂ de hidrotalcita série HT25K calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (♦) reversível e (■) irreversível.

Na Figura 72, são apresentadas as isóbaras da hidrotalcita série HT33K, calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida reversivelmente apresenta um leve incremento com o aumento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C e apresenta um leve aumento com o incremento da temperatura para 800° C. Ao contrário das amostras anteriores, o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução da capacidade de adsorção irreversível de CO₂ ao longo de todas as temperaturas de análise.

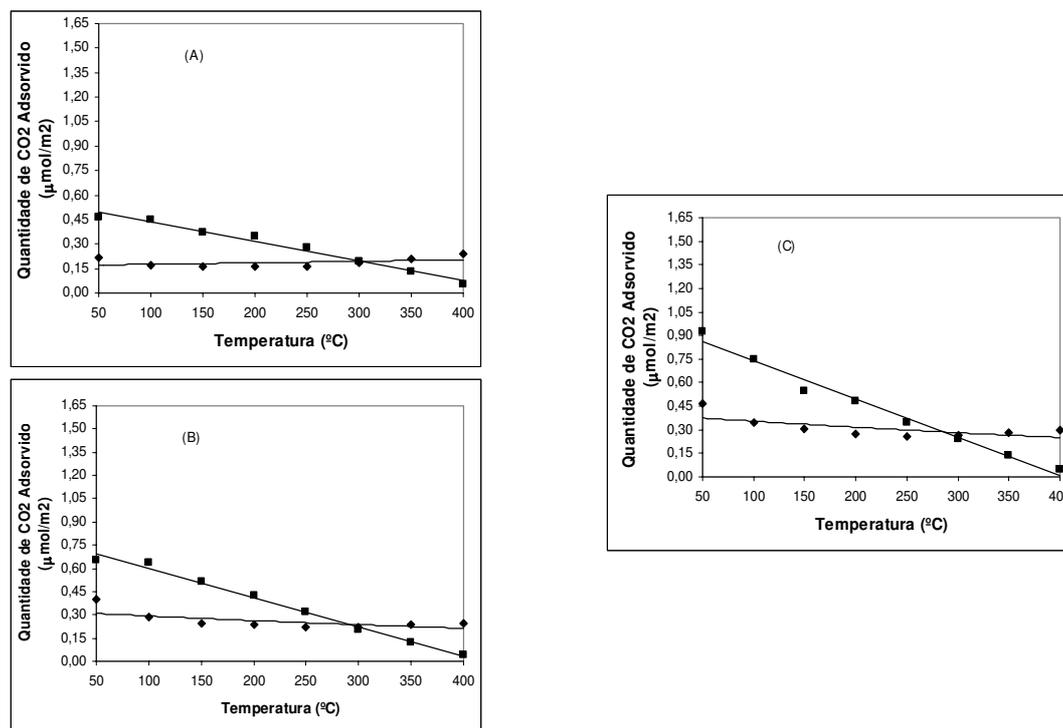


Figura 72. Isóbaras de adsorção de CO₂ de hidrotalcita série HT33K calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (♦) reversível e (■) irreversível.

Na Figura 73, são apresentadas as isóbaras de adsorção reversível e irreversível de hidrotalcitas com 33% de magnésio substituído, sintetizadas com o cátion sódio e calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida reversivelmente apresenta uma leve redução com o aumento da temperatura de adsorção independente da temperatura de calcinação. Ao contrário da série HT33K, o aumento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C leva a uma redução significativa da quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente ao longo de toda a análise. O incremento da temperatura de calcinação para 800° C reduz levemente a quantidade de CO₂ adsorvido. Em todos os casos, verifica-se que, a 400° C, a quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente é praticamente nula. Esse comportamento é semelhante àquele observado no sólido sintetizado com agente precipitante contendo o cátion potássio.

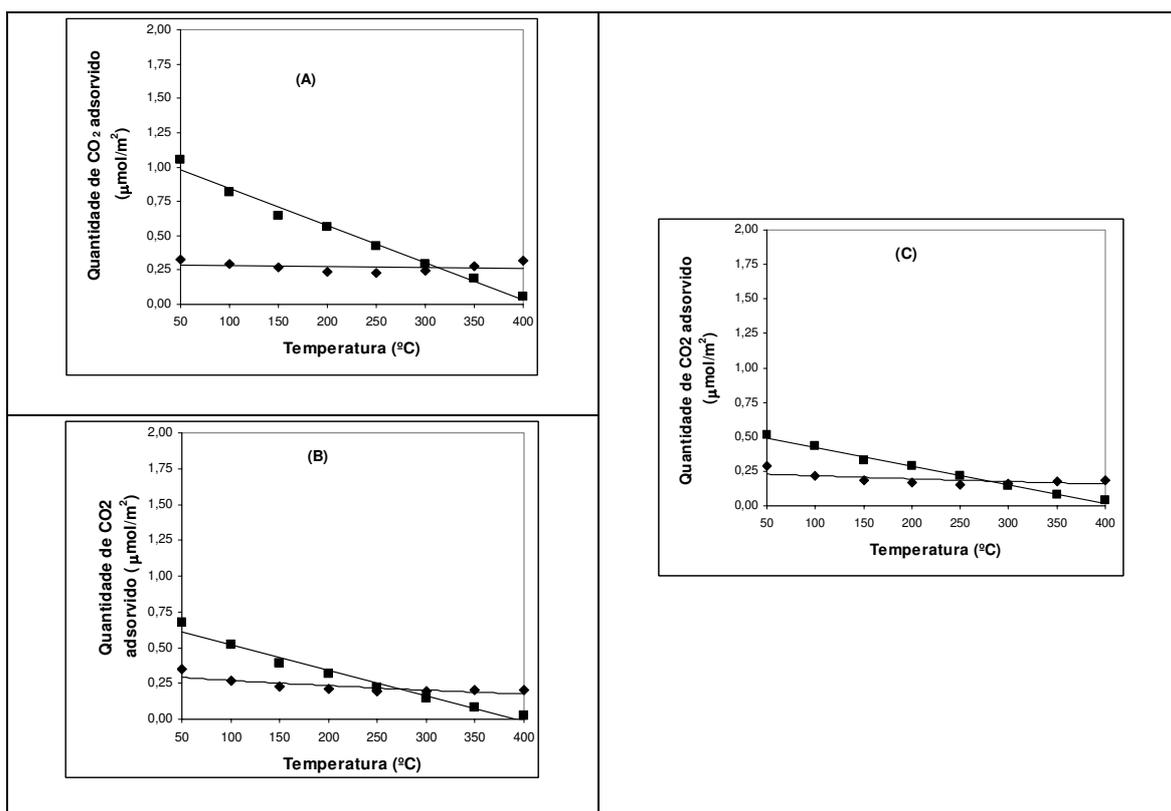


Figura 73. Isóbaras de adsorção de CO₂ de hidrotalcita série HT33Na calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (♦) reversível e (■) irreversível.

Na Figura 74, são apresentadas as isóbaras de adsorção reversível e irreversível de hidrotalcitas com 33% de magnésio substituído, sintetizadas com o cátion amônio e calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C. Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida reversivelmente apresenta uma leve redução com o aumento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C e aumenta quando a temperatura é elevada para 800° C. O aumento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C leva a um aumento significativo da quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente ao longo de toda a análise. O incremento da temperatura de calcinação para 800° C mantém a quantidade adsorvida praticamente constante. Observa-se que, a 400° C, a quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente é praticamente nula somente nas amostras calcinadas a 500° C e 800° C. A amostra calcinada a 650° C apresenta uma pequena quantidade de CO₂, que se mantém adsorvida irreversivelmente mesmo a 400° C.

Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida reversivelmente, na amostra calcinada a 800° C, é semelhante àquelas determinadas nas hidrotalcitas das demais séries,

isto pode estar associado à estrutura obtida com a calcinação, pois se verificou através da difração de raios-x o início da segregação de fases, ou seja, a formação de uma fase espinélio. Observou-se também que a área superficial deste material é bastante próxima da área obtida para o material HT33K650, embora a diferença no tamanho de cristalito destes materiais seja significativa, estes resultados podem indicar que a distribuição dos cátions na superfície (arestas, topo e base) para materiais série HT33NH800 se assemelham aos materiais contendo carvão como ânion de compensação.

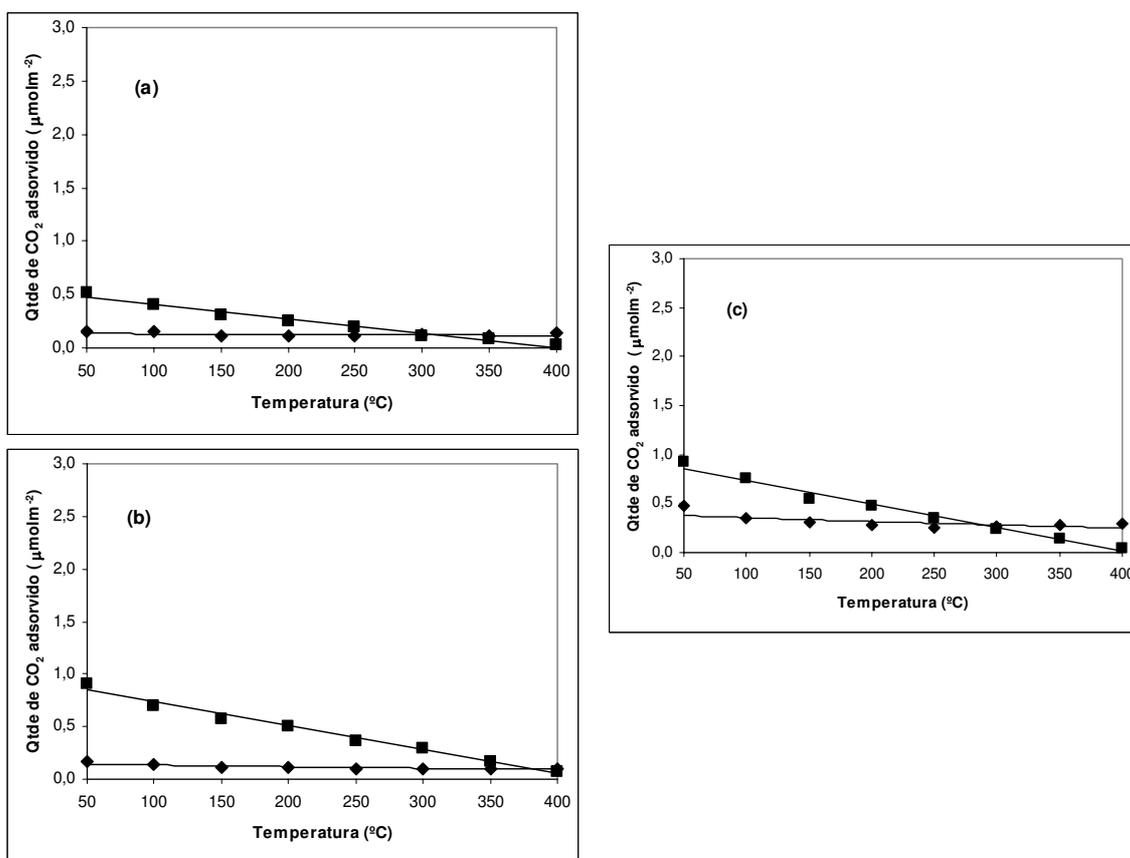


Figura 74. Isóbaras de adsorção de CO₂ de hidrotalcita série HT33NH calcinadas a (a) 500° C, (b) 650° C e (c) 800° C. Adsorção (♦) reversível e (■) irreversível.

A Figura 75 apresenta um comparativo entre as isóbaras irreversíveis das hidrotalcitas série K, calcinadas a 650° C, com os óxidos simples de magnésio e alumínio. Inicialmente observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente no óxido de magnésio é muito maior do que a observada nas hidrotalcitas ou óxido de alumínio.

Observa-se, também, que a substituição de 20% do magnésio por alumínio provoca uma redução significativa na adsorção irreversível de CO_2 . As hidrotalcitas apresentam uma quantidade de CO_2 adsorvida até 250°C, levemente maior do que a observada no óxido de alumínio, além disso, como nos casos anteriores, não se observa adsorção irreversível a 400°C. O incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% leva a um aumento da quantidade de CO_2 adsorvida irreversivelmente, que se reduz quando o teor de magnésio substituído é aumentado para 33%.

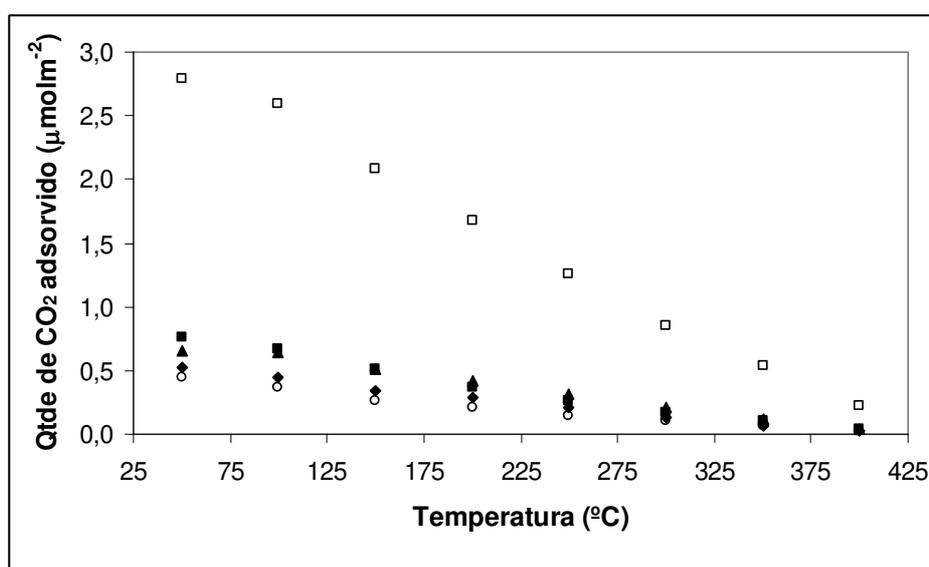


Figura 75. Isóbaras de adsorção irreversível de CO_2 de hidrotalcita série K calcinadas a 650°C e de óxidos simples. (□) MgO, (○) Al_2O_3 , (◇) HT20, (■) HT25 e (▲) HT33.

Os dados obtidos na quimissorção de CO_2 em materiais do tipo hidrotalcita calcinados foram tratados, com o objetivo de obter curvas semelhantes às determinadas na dessorção a temperatura programada (TPD), sendo assim denominaremos esses gráficos de curvas de dessorção. Neste trabalho o intervalo de 50°C a 100°C será atribuído à presença de sítios fracos, enquanto os intervalos de 100°C a 200°C e acima de 200°C serão relacionados a sítios de média e forte basicidade, respectivamente.

A Figura 76 apresenta as curvas de dessorção dos óxidos simples de magnésio e alumínio, oriundos da calcinação de seus respectivos hidróxidos a 650°C. Observa-se que as duas amostras apresentam picos de dessorção localizados em intervalos de temperatura bastante próximos. No intervalo de 100°C a 200°C, observa-se que o MgO apresenta uma

quantidade maior de sítios de média basicidade, associados à adsorção da molécula de CO_2 na forma bidentada e apresenta uma quantidade de CO_2 adsorvido 5 vezes maior do que a verificado no Al_2O_3 . Este mesmo comportamento é observado no intervalo acima de 200°C , referente à presença de sítios de forte basicidade. Verifica-se que a temperaturas menores que 100°C , referentes à presença de sítios de fraca basicidade, as diferenças entre as quantidades de CO_2 desorvido não são tão significativas quanto às observadas acima desta temperatura, indicando que a quantidade destes sítios em ambos os óxidos são próximas. Verificou-se, nas análises anteriores, que a quantidade total adsorvido de CO_2 é mais significativa no óxido de magnésio quando comparados ao óxido de alumínio.

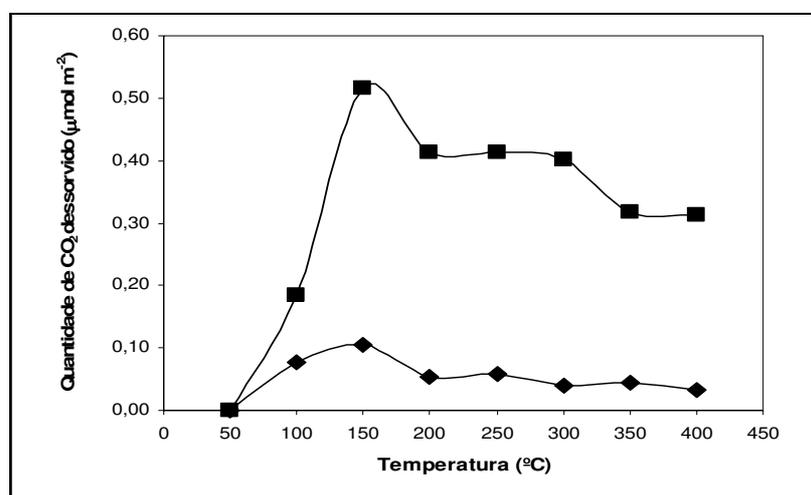


Figura 76. Curva de desorção de óxidos simples de (♦) alumínio e (■) magnésio.

As curvas de desorção de hidrotalcitas série HT20K, calcinadas a 500°C , 650°C e 800°C , são apresentadas na Figura 77. Na amostra calcinada a 500°C , dois picos de máximo são observados, o primeiro mais bem definido, em torno de 150°C , e o segundo de maior amplitude, entre 200°C e 300°C . O aumento da temperatura de calcinação para 650°C leva a uma redução na quantidade desorvida e torna os dois picos de desorção observados anteriormente mais largos, sendo o primeiro entre 100°C e 200°C e o segundo, de menor intensidade, entre 250°C e 350°C . O aumento da temperatura de calcinação para 800°C leva à redução da intensidade do primeiro pico, que está em torno de 150°C e praticamente elimina a existência do segundo pico. Ao atingir 400°C , verifica-se que nem

todo o CO₂ foi dessorvido; ao analisarmos as isóbaras de adsorção reversível e irreversível desses materiais, verificou-se que a quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente se reduz com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, a maior quantidade de CO₂ adsorvida irreversivelmente foi detectada na amostra calcinada a 500° C, o que pode estar associado à existência dos dois picos de dessorção de elevada intensidade. Verifica-se no intervalo entre 100°C e 200°C, que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução da quantidade de sítios de média basicidade. No intervalo acima de 200°C, referente à presença de sítios de forte basicidade, verifica-se que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução bastante significativa com o incremento da temperatura de 500°C para 650°C, este resultado está em concordância com aqueles apresentados na Figura 61a os quais mostraram que o material calcinado a 500°C apresenta uma maior quantidade de CO₂ adsorvido permanentemente, o qual representa a existência de sítios básicos muito fortes.

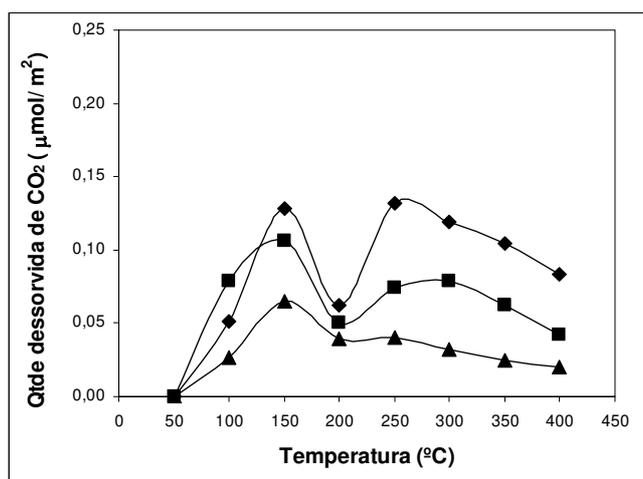


Figura 77. Curva de dessorção de hidrotalcitas série HT20K, calcinadas a (♦) 500° C, (■) 650° C e (▲) 800° C.

Nas hidrotalcitas série K, calcinadas a 650° C (Figura 78), verifica-se que o aumento do teor de alumínio provoca mudanças no comportamento das curvas de dessorção. No intervalo de 50° C a 100° C, observou-se que as hidrotalcitas contendo 20% e 25% de magnésio substituído apresentaram quantidades de CO₂ dessorvido muito maiores do que aquela observada na amostra com 33% de magnésio substituído. Já no intervalo de 100° C a 200° C, notou-se que o incremento de magnésio substituído de 20% para 25%

levou a um aumento significativo na dessorção de CO_2 , enquanto o incremento de magnésio substituído para 33% levou a uma redução na quantidade dessorvida de CO_2 . Ao atingir a temperatura de 250°C , as quantidades dessorvidas de CO_2 são iguais para amostras contendo 25% e 33% de magnésio substituído. Acima dessa temperatura, o aumento do teor de alumínio leva a um aumento da quantidade dessorvida. Os materiais contendo 25% de magnésio substituído apresentaram uma maior adsorção permanente de CO_2 que pode estar associado à elevada quantidade de CO_2 dessorvido a partir de 100°C , ou seja a combinação de uma grande quantidade de sítios associados à média basicidade com os de forte basicidade.

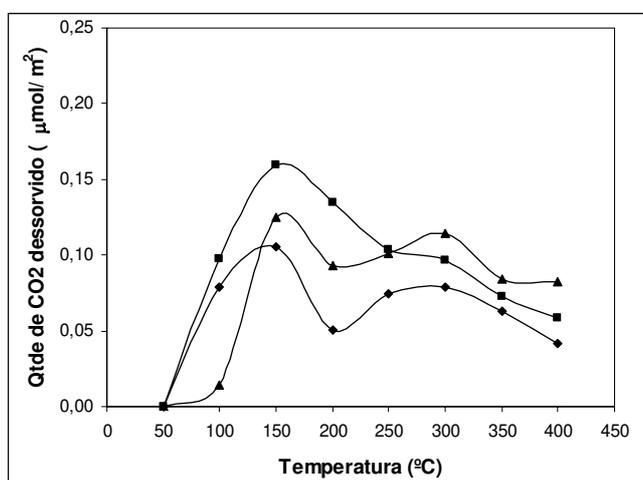


Figura 78. Curva de dessorção de hidrotalcitas série K, calcinadas a 650°C , como função do teor de magnésio substituído: (◆) 20%, (■) 25% e (▲) 33%.

A quantidade total de CO_2 adsorvido em óxidos mistos de Mg-Al é apresentada na Figura 79, e representa a quantidade irreversível de CO_2 adsorvido a 50°C . Observa-se há uma redução da quantidade de CO_2 adsorvido com o aumento da temperatura de calcinação em amostras contendo 20% e 25% de magnésio substituído, enquanto que em amostras contendo 33%, um aumento da quantidade total de CO_2 é verificado. Amostras calcinadas a 500°C e 650°C apresentam um aumento da quantidade de CO_2 com o incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% e uma redução quando a amostra possui 33% de magnésio substituído. Bolognini et al (2002) observou ao analisar

hidrotalcitas Mg-Al um aumento da quantidade total de CO_2 desorvido em materiais calcinados a 450°C com o aumento do teor de alumínio, este aumento está associado à distribuição das forças dos sítios presentes nestes materiais. Fishel e Davis (1994) verificaram que amostras sintetizadas com potássio como agente precipitante que o incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% apresentavam um aumento da adsorção de CO_2 , o aumento deste teor para 33% provocou uma leve redução da quantidade de CO_2 adsorvida. Este fato foi atribuído às diferenças na estrutura do óxido misto detectada pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear (Al NMR), cujos resultados demonstraram a presença de uma maior proporção de Al tetraédrico na estrutura de óxidos mistos contendo 25% de magnésio substituído.

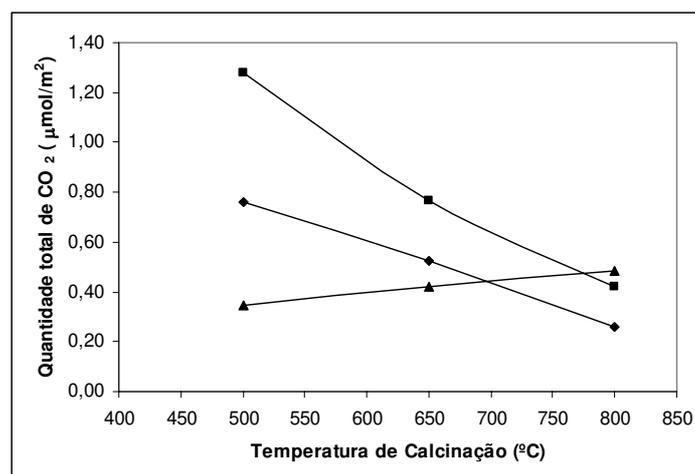


Figura 79. Adsorção irreversível a 50°C em função da temperatura de calcinação em óxidos mistos da série K, com teor de magnésio substituído de (\blacklozenge) 20%, (\blacksquare) 25%, (\blacktriangle) 33%.

Bolognini *et al.* (2002) determinaram a densidade total de sítios básicos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) através de dessorção a temperatura programada em hidrotalcitas calcinadas a 450°C , por oito horas, com razões Mg/Al variando de dois a quatro. A presença de três sítios de forças diferentes foram identificados: (i) um pico a temperatura menor que 100°C , atribuído à interação com sítios de fraca basicidade; (ii) um pico de dessorção entre 140°C e 170°C , relacionado à dessorção de CO_2 , a partir de sítios de basicidade moderada, e (iii) uma área de dessorção ampla, a qual engloba as temperaturas de 200°C a 400°C , e atribuída a um sítio de basicidade forte.

A partir dos resultados obtidos nas curvas de dessorção, foi possível associar a quantidade adsorvida de CO₂ em determinados intervalos de temperatura ao tipo de espécie de CO₂ adsorvido. Utilizaram-se os intervalos de temperatura de: (a) 50° C a 100° C, associados à presença de sítios básicos fracos; (b) 100° C a 200° C, associados à presença de sítios moderados e (c) 200° C a 400° C, relacionados à presença de sítios fortes. Definiu-se como densidade de sítios básicos a quantidade total de CO₂ dessorvido nos intervalos de temperatura acima citados por unidade de área.

Na Figura 80, é apresentada a basicidade dos óxidos simples de magnésio e alumínio calcinados a 650° C. Observa-se que o óxido de magnésio apresenta uma densidade de sítios fracos, de cerca de 0,20 μmol/m², e equivale à existência de espécies bicarbonato. A densidade de sítios de média basicidade é bastante significativa, cerca de 1,00 μmol/m², e responde pela espécie carbonato bidentado, porém a densidade mais significativa corresponde aos sítios básicos fortes relacionados às espécies carbonato unidentado, que atingem cerca de 1,50 μmol/m². O óxido de alumínio apresenta densidade de sítios básicos muito menores; a densidade de sítios de média e forte basicidade mantém-se praticamente constante, em cerca de 0,15 μmol/m².

Díez *et al.* (2003) determinaram a densidade de sítios básicos em óxidos simples de magnésio e alumínio e observaram que o primeiro apresenta elevada densidade de sítios de média basicidade (cerca de 2,68 μmol/m²) enquanto o segundo apresenta baixa densidade de sítios básicos fortes, e os sítios de fraca basicidade (0,04 μmol/m²) têm maior contribuição.

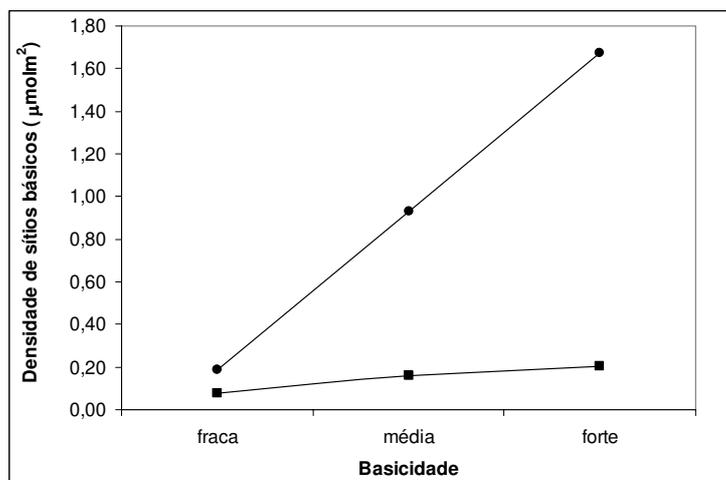


Figura 80. Densidade de sítios básicos dos óxidos simples de (●) magnésio e (■) alumínio calcinados a 650° C.

Na Figura 81 são apresentados a quantidade total de sítios básicos, assim como a densidade de sítios de fraca, média e forte basicidade de materiais da série potássio. Observa-se que em hidrotalcitas contendo 20% de magnésio substituído o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução da quantidade total de sítios básicos, o mesmo é observado em materiais contendo 25% de magnésio substituído, porém quando ocorre o incremento a substituição para 33% verifica-se uma inversão na quantidade total de sítios, ou seja, o incremento da temperatura de calcinação leva a um aumento da quantidade total destes sítios.

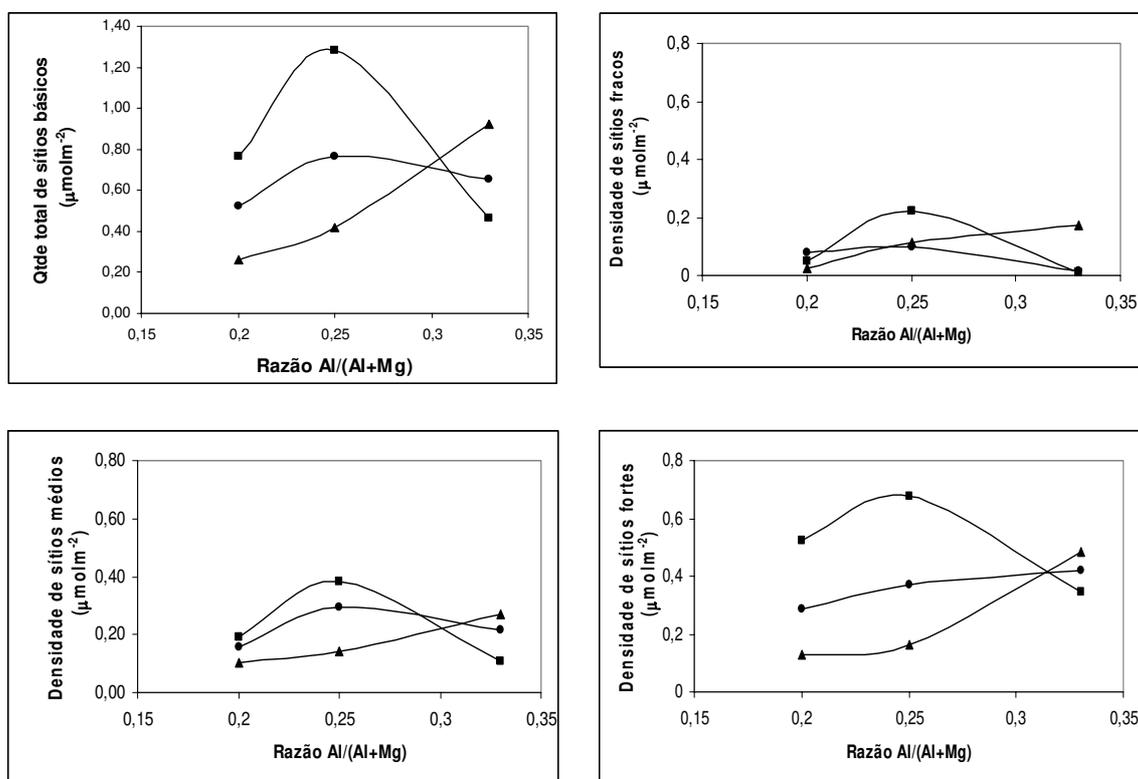


Figura 81. Densidade total de sítios básicos (superior esquerdo), de fraca basicidade (superior direito), de média basicidade (inferior esquerdo), forte basicidade (inferior direito) de hidrotalcitas série potássio calcinadas a (■) 500°C, (●) 650°C e (▲) 800°C, em função do teor de alumínio.

A análise da densidade de sítios de fraca basicidade permite observar que o material contendo 25% de magnésio substituído e calcinado a 500°C apresenta a maior densidade de sítios fracos, enquanto em materiais calcinados a 650°C uma redução contínua é detectada com o incremento do teor de alumínio. O incremento da temperatura de calcinação para 800°C leva a um aumento contínuo da densidade de sítios de fraca basicidade. Bolognini et al (2002) ao estudar hidrotalcitas Mg-Al calcinadas a verificou que materiais contendo 25% de alumínio apresentavam uma maior densidade de sítios fracos, que foi associado à dispersão dos elementos na estrutura, ou seja, uma distribuição mais homogênea.

Hidrotalcitas contendo 25% de magnésio substituído também apresentaram maior densidade de sítios médios, relacionados à adsorção de CO_2 na forma de carbonato bidentado. Nestes materiais o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução

contínua da densidade destes sítios, o mesmo ocorre em hidrotalcitas contendo 20% de magnésio substituído, no entanto o aumento deste teor para 33% leva a uma inversão de comportamento. Os sítios de média basicidade, segundo Bolognini et al (2002) estão relacionados aos oxigênios nos pares Mg-O e Al-O, e a presença destes sítios no sólido é favorecida devido a alta eletronegatividade do Al^{3+} se comparada a do Mg^{2+} reduzindo assim a densidade de elétrons e consequentemente a nucleofilicidade dos ânions oxigênio vizinhos. No caso de materiais calcinados a 500°C, de acordo com a hipótese de Bolognini et al (2002) o material contendo 25% de magnésio substituído apresenta um maior número de pares Mg-O e Al-O na superfície.

A densidade de sítios de forte basicidade revelou, novamente que o material calcinado a 500°C contendo 25% de magnésio substituído apresenta maior densidade destes sítios. Em amostras contendo 20% e 25% de magnésio substituído o aumento da temperatura de calcinação provoca uma redução significativa na densidade de sítios fortes, porém o incremento de magnésio substituído para 33% provoca uma inversão no comportamento observado anteriormente, ou seja, o aumento da densidade de sítios com o incremento da temperatura de calcinação. Verificou-se anteriormente que materiais contendo 33% de alumínio quando calcinados a 800°C apresentaram elevada capacidade de adsorção de CO_2 . Roelofs et al (2000) identificou em materiais calcinados a 800°C o início da segregação de fases, ou seja, a formação de um núcleo contendo MgO e $MgAl_2O_4$, o que poderia explicar o aumento da densidade de sítios básicos com o incremento da temperatura de calcinação uma vez que a fase segregada de MgO contribuiria para a uma maior adsorção de CO_2 . As análises de difração de raios-X realizada por Roelofs et al (2000) revelaram que o aumento da temperatura de calcinação para 800°C reduz significativamente o parâmetro de cela unitária a, devido a migração dos cátions Al^{3+} indicando o início da formação da fase espinélio. Ainda segundo Roelofs et al (2000) os sítios de forte basicidade estão relacionados aos ânions O^{2-} isolados em óxidos simples, já em hidrotalcitas calcinadas estes sítios consistem predominantemente em ânions O^{2-} de baixa coordenação associados às vacâncias geradas pela introdução do cátion Al^{3+} na estrutura. No caso das hidrotalcitas deste trabalho, a amostra contendo 25% de magnésio substituído apresenta a maior densidade de sítios O^{2-} .

Observou-se, de modo geral que hidrotalcitas calcinadas a 500°C apresentam maior basicidade quando contém 20% e 25% de magnésio substituído em sua estrutura, o

aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução desta basicidade. No caso de hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído o aumento da temperatura de calcinação leva a um incremento da basicidade, porém menor do que aquela observada em materiais contendo 25% de magnésio substituído. Bolognini et al (2002) atribuiu ao fato de hidrotalcitas contendo 25% de magnésio substituído apresentarem maior basicidade à uma substituição mais eficiente dos cátions magnésio, ou seja, uma uniformidade na distribuição das forças dos sítios básicos, que poderia ser atribuída a um menor grau de cristalinidade já detectado por difração de raios-X.

Na Figura 82, são apresentadas as densidades de sítios básicos em materiais do tipo hidrotalcita com 33% de magnésio substituído e sintetizadas com diferentes agentes precipitantes. Observa-se que materiais sintetizados com o cátion sódio apresentam maior densidade total de sítios básicos e que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução contínua desta basicidade. A substituição do agente precipitante pelo cátion potássio leva a um efeito contrário àquele observado anteriormente, ou seja, um aumento da basicidade com o incremento da temperatura. No caso de hidrotalcitas sintetizadas com o cátion amônio verifica-se uma redução da densidade total de sítios com o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C, porém o incremento da temperatura para 800°C leva a um aumento significativo da densidade de sítios básicos que pode estar associada ao início da formação de uma fase espinélio já detectada por difração de raios X.

Verifica-se nos sítios de fraca basicidade que em materiais contendo o cátion sódio o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução contínua da densidade destes sítios, que estão associados à presença de grupos OH⁻ na superfície, ou seja nestes materiais ocorre uma redução contínua dos grupos OH⁻ com o aumento da temperatura de calcinação. A substituição do cátion presente no agente precipitante por potássio demonstra que materiais calcinados a 500°C e 650°C apresentam quantidade semelhantes de grupos OH⁻ na superfície que o incremento da temperatura de calcinação para 800°C leva a um aumento significativo destes grupos, que pode estar associado a uma maior uniformidade da superfície. A utilização do cátion amônio, assim como na densidade total dos sítios se reduz a densidade de sítios fracos com o incremento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C, e inverte sua tendência quando calcinado a 800°C mostrando um aumento significativo da densidade destes sítios.

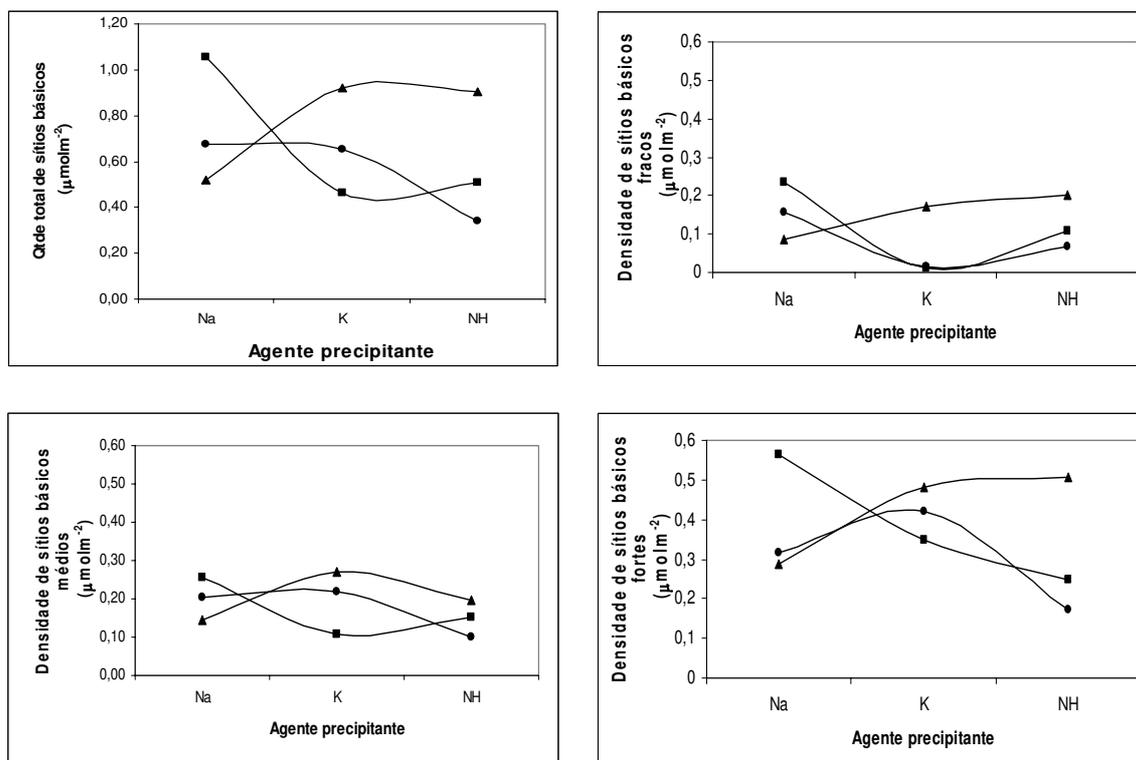


Figura 82. Densidade total de sítios básicos (superior esquerdo), de fraca basicidade (superior direito), de média basicidade (inferior esquerdo), forte basicidade (inferior direito) de hidrotalcitas em função do agente precipitante potássio, calcinadas a (■) 500°C, (●) 650°C e (▲) 800°C, em função do agente precipitante.

Os sítios de média basicidade como já visto estão associados à existência de pares Mg-O e Al-O na superfície e verifica-se que em hidrotalcitas contendo sódio como agente precipitante o aumento da temperatura de calcinação leva a uma redução destes pares. Amostras contendo potássio como agente precipitante, um aumento significativo de sítios de média basicidade é observado, porém o comportamento quanto à temperatura de calcinação é semelhante àquele observado na densidade total dos sítios básicos, ou seja, aumento da densidade de sítios médios com o incremento da temperatura de calcinação. A substituição do agente precipitante por amônio leva a um aumento na densidade de sítios quando calcinados a 500°C e uma redução quando calcinados a 650°C e 800°C. Yong et al (2000) observaram que esta redução de CO_2 adsorvido em amostras contendo amônio como agente precipitante, ocorre porque o ânion nitrato é menor (em tamanho) do que o ânion carbonato o que reflete em um maior espaçamento entre as lamelas, este sólido quando calcinado apresenta em sua área

exposta uma quantidade menor de cátions metálicos e ânion oxigênio que adsorvem a molécula ácida.

Os ânions O^{2-} isolados na superfície estão associados aos sítios de forte basicidade observa-se que em materiais contendo sódio como agente precipitante o aumento da temperatura de calcinação de $500^{\circ}C$ para $650^{\circ}C$ leva a uma redução significativa destes ânions, que pode estar associado à uniformidade da superfície atingida pelo incremento da temperatura de calcinação. Observa-se em materiais calcinados a $500^{\circ}C$ que a substituição de sódio por potássio no agente precipitante leva a uma redução significativa dos sítios fortes neste material que segue com a substituição pelo cátion amônio. As hidrotalcitas calcinadas a $650^{\circ}C$ apresentam um máximo de sítios fortes quando sintetizadas com potássio como agente precipitante, enquanto que em materiais calcinados a $800^{\circ}C$ a substituição do agente precipitante leva a um aumento da densidade de sítios fortes. Neste caso o aumento da densidade destes sítios verificada em materiais sintetizados com o cátion amônio pode estar associado ao início da segregação de fases, onde o MgO segregado contribui para o aumento dos sítios fortes.

4.7. Reação teste de ciclohexanol sobre hidrotalcitas calcinadas a 650° C

Existem estudos relacionando reações catalíticas com as propriedades ácido-básicas do catalisador, como desidrogenação/desidratação de isopropanol e decomposição de 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH). Em alguns, as conclusões não são muito claras. Tendo em vista essas dificuldades, uma nova reação modelo foi proposta: desidrogenação/desidratação de ciclohexanol. Dumitriu et al (1999) sintetizou várias hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação, e utilizou a decomposição de ciclohexanol para avaliar suas propriedades ácido-base, uma vez que essa reação é menos sensível aos sítios redox. Na Figura 83, é possível observar que, nos sítios ácidos, ciclohexeno é formado por desidratação, enquanto em ambos os sítios, ácido e básico, a ciclohexanona é formada por desidrogenação. A atividade na desidratação está relacionada à acidez da hidrotalcita e a razão entre a desidrogenação e desidratação representa a basicidade na superfície.

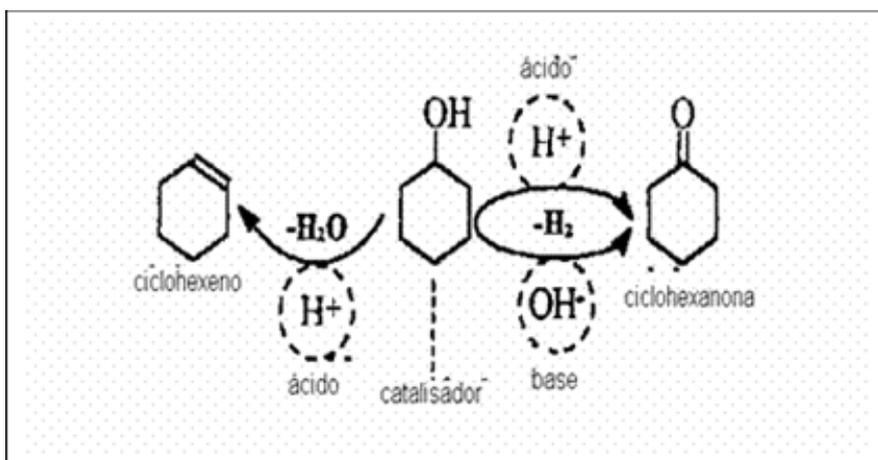


Figura 83. Esquema de decomposição do ciclohexanol sobre materiais do tipo hidrotalcita (Dumitriu et al, 1999).

Tendo em vista a possibilidade de identificar e/ou quantificar a presença de sítios básicos, e a ausência de reações de condensação, foram realizadas reações de desidrogenação e desidratação de ciclohexanol sobre hidrotalcitas calcinadas a 650° C, assim como nos óxidos simples de magnésio e alumínio.

A Figura 84 apresenta os rendimentos globais, determinados através da reação de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série potássio a 350° C, sintetizadas com razão molar (x) Al/(Al + Mg) de 0,20 a 0,33, assim como dos óxidos simples de magnésio (x=0) e alumínio (x=1). Verifica-se inicialmente que, para óxido de magnésio, hidrotalcitas HT20K650 e HT33K650 apresentam maior rendimento de cicloexanona. Na formação desse produto, é necessária a combinação de sítios ácidos e básicos. Hidrotalcitas da série HT25K650 apresentaram maior rendimento de cicloexeno e sua formação está associada à presença de sítios ácidos na amostra.

O aumento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% provoca redução no rendimento de cicloexanona. O aumento do teor de magnésio substituído de 25% para 33% leva a incremento do rendimento de cicloexanona. Segundo Dumitriu et al (1999) os rendimentos de cicloexanona podem ser utilizados como medida da basicidade do sólido utilizado, sendo assim, verifica-se que a amostra contendo 20% de magnésio substituído apresenta maior basicidade seguida pela amostra contendo 33% e 25%, respectivamente. Os resultados obtidos nestes materiais são opostos àqueles observados por Dumitriu et al (1999), pois este verificou que na reação de cicloexanol a 300°C sobre hidrotalcitas calcinadas a 450°C, que o aumento do teor de magnésio substituído de 25% para 33% levava a uma redução no rendimento de cicloexanona. Estas diferenças podem estar associadas ao fato das hidrotalcitas utilizadas por Dumitriu et al (1999) terem sido sintetizadas com sódio como agente precipitante.

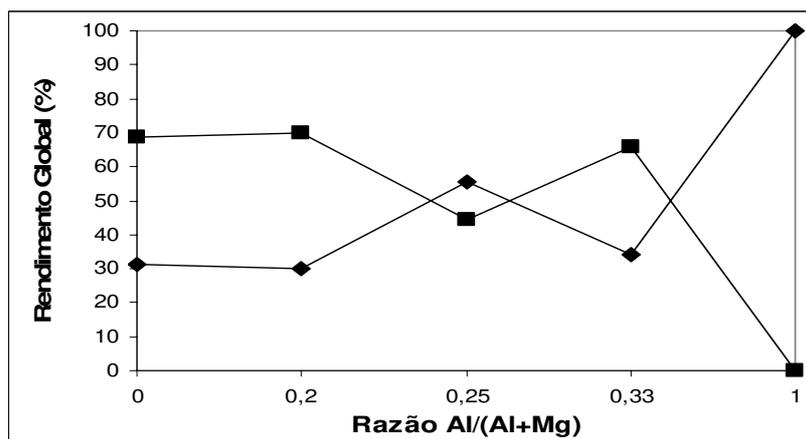


Figura 84. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos da reação de desidrogenação/desidratação a 350° C, de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série potássio com razão molar (x) 0,20, 0,25 e 0,33 e óxidos simples de magnésio (x=0) e alumínio (x=1) calcinados a 650° C.

Na Figura 85 é possível observar que a utilização da reação de cicloexanol sobre materiais do tipo hidrotalcita da série sódio apresentou comportamento oposto ao observado anteriormente, ou seja, a substituição de 20% de magnésio por alumínio na estrutura do MgO reduz significativamente o rendimento de cicloexanona e o aumento deste teor para 25% levou a um aumento do rendimento de cicloexanona, que é reduzido com o incremento de magnésio substituído para 33%. O aumento da basicidade observada quando o teor de magnésio substituído é elevado de 25% para 33% é semelhante ao observado por Dumitriu et al (1999), cujas hidrotalcitas foram sintetizadas utilizando sódio como agente precipitante e forma utilizadas após calcinação a 450°C, e contactadas com cicloexanol a 300°C. Dumitriu et al (1999) observou também que o óxido simples de magnésio apresentava um rendimento significativo de cicloexanona demonstrando que entre os óxidos utilizados o MgO era o mais básico. As hidrotalcitas sintetizadas com potássio apresentam um comportamento distinto daquele observado por Dumitriu et al (1999) pois a substituição de 20% de magnésio não altera o rendimento dos produtos. Óxidos de alumínio puro apresentaram apenas cicloexeno. Não foi encontrada uma relação entre os resultados obtidos sobre hidrotalcitas contendo 33% de alumínio e a quimissorção de CO₂.

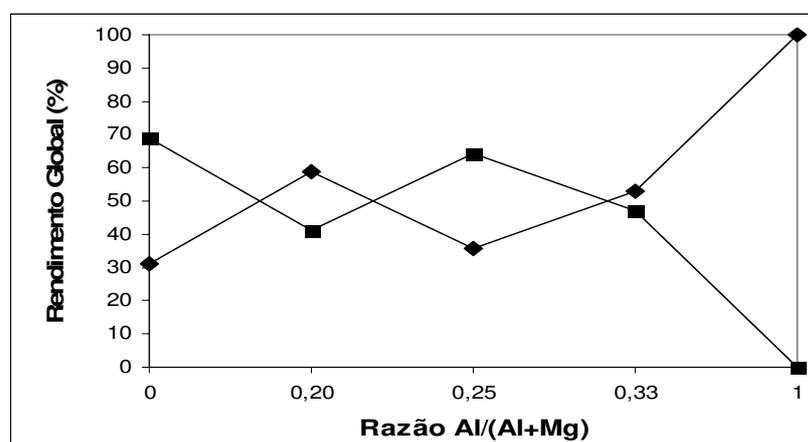


Figura 85. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos da reação de desidrogenação/desidratação a 350° C, de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série sódio razão molar (x) 0,20, 0,25 e 0,33 e óxidos simples de magnésio (x=0) e alumínio (x=1) calcinados a 650° C.

O efeito da temperatura de calcinação sobre a distribuição dos produtos da reação de ciclohexanol foi verificado sobre hidrotalcitas contendo sódio como agente precipitante e 33% de magnésio substituído, e é apresentado na Figura 86. Observou-se que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C mantém constante o rendimento global de cicloexanona e cicloexeno, que aumenta no caso do primeiro e reduz no caso do segundo com o incremento da temperatura de calcinação para 800°C. Observa-se também que o cicloexeno é o produto em maior quantidade em materiais calcinados a 500°C e 650°C, e que tem seu rendimento reduzido com o incremento da temperatura de calcinação. Estes resultados indicam que amostras calcinadas a 500°C e 650°C apresentam basicidade semelhante e que a elevação da temperatura de calcinação para 800°C aumenta a basicidade destes sólidos.

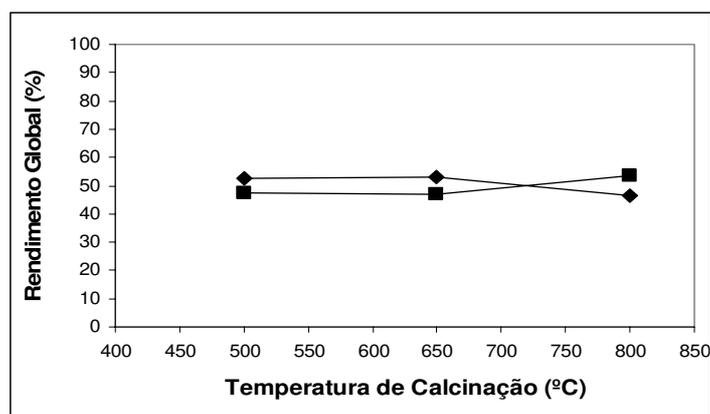


Figura 86. Rendimento global de (■) cicloexanona e (◆) cicloexeno, oriundos da reação de desidrogenação/desidratação a 350° C, de ciclohexanol sobre hidrotalcitas da série 33Na em função da temperatura de calcinação.

Na Figura 87 observa-se que a adição de alumínio em uma estrutura do tipo MgO a diminuição significativa do rendimento de cicloexanona, que está associada à redução de sítios básicos que foi observada na análise de quimissorção de CO₂. A substituição do agente precipitante sódio por potássio leva a aumento significativo de cicloexanona, compensado pela redução de cicloexeno, as análises de quimissorção de CO₂ revelaram que o material contendo potássio apresenta elevada densidade de sítios de forte basicidade que podem estar associados à formação deste produto. Já a substituição do agente precipitante potássio por amônio resulta em uma redução no rendimento de cicloexanona, que também

pode estar associada à redução da densidade de sítios de forte basicidade observada na quimissorção de CO₂ deste material.

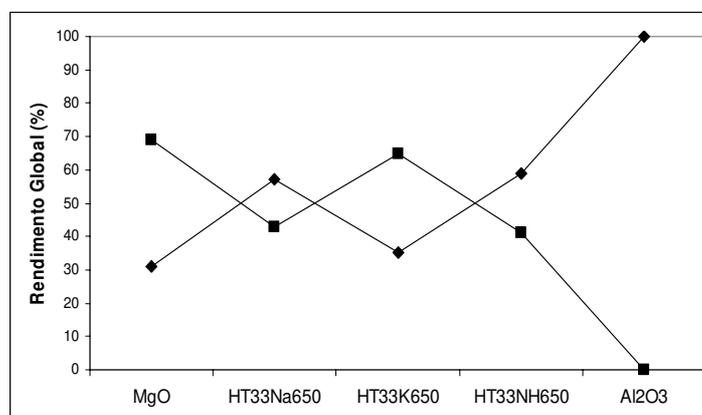


Figura 87. Rendimento global de (■) ciclohexanona e (◆) cicloexeno, oriundos oriundos da reação de desidrogenação/ desidratação a 350° C, de ciclohexanol sobre hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído e óxidos simples de magnésio e alumínio calcinados a 650° C.

4.8. Testes catalíticos

Foram realizados testes de conversão de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas a diferentes temperaturas e sintetizadas a partir de agentes precipitantes distintos. A seguir serão apresentados os resultados desses testes, levando-se em conta os efeitos da temperatura e tempo de operação, do agente precipitante, do teor de alumínio no catalisador, do tempo de calcinação dos materiais e finalmente a influência desses fatores na distribuição dos produtos.

Testes em branco foram realizados sobre hidrotalcitas calcinadas para verificar o efeito da reação homogênea de etanol, e observou-se apenas a presença de acetaldeído em quantidades de traço.

4.8.1. Conversão total de etanol

4.8.1.1. Efeitos difusivos

Segundo Satterfield e Sherwood (1963) o estudo de reações catalíticas é complicado pelo fato de os processos estudados envolverem frequentemente tanto a difusão como fenômenos químicos.

A partícula de um catalisador sólido é mantida em contato com o gás reagente, este difunde para superfície do sólido, onde a reação acontece, o produto obtido difunde em direção à corrente contendo o fluido reagente. Esta é a chamada difusão externa ou transferência de massa externa. Se a superfície interna do sólido for ativa o reagente irá difundir da superfície externa para o interior deste sólido, ocorrendo a então conhecida transferência interna de massa.

A amostra HT33K650, que foi utilizada na conversão de etanol a 400° C, apresentou uma concentração deste reagente no fluido de 7,87 mol/m³; após os cálculos de taxa de conversão, utilizando a expressão de transferência de massa externa (anexo IV), obteve-se concentração na superfície de 7,67 mol/m³, portanto, a diferença das concentrações de etanol é de cerca de 2,5%; esta pequena diferença entre a concentração do reagente no fluido e na superfície demonstra que a resistência a transferência de massa externa pode ser desprezada neste processo. Pode-se concluir que no catalisador HT33K650 utilizado na reação de etanol a temperaturas de 300°C e 350°C, o efeito da transferência de massa externa não é significativa, uma vez que o caso mais crítico (conversões mais elevadas) forma observadas em materiais calcinados a 400°C.

Segundo Satterfield e Sherwood (1963), para que os efeitos de transferência de massa e calor internos possam ser desprezados na reação, a seguinte relação porposta por Weiz e Hicks, deve ser válida:

$$\frac{r_g \rho_{part} r_p^2}{D_e C_{EtOH}} \cdot e^{\frac{\gamma \cdot \beta}{(1+\beta)}} \leq 1$$

sendo:

r_g = taxa global da reação

r_p = densidade da partícula

D_e = difusividade efetiva

C_{EtOH} = concentração de etanol

$$\gamma = \frac{E}{R.T}$$

$$\beta = \frac{-\Delta H \cdot D_e \cdot C_{EtOH}}{k_e \cdot T}$$

A substituição dos respectivos valores (detalhes no anexo IV) leva a:

$$\frac{r_p \cdot \rho_{part} \cdot r_s^2}{D_e \cdot C_{EtOH}} \cdot e^{\frac{\gamma \cdot \beta}{1+\beta}} = 1,350 \cdot 10^{-5}$$

A razão obtida é muito menor que um indicando que a resistência às transferências de massa e calor interna podem ser desprezadas em relação a resistência as reações.

A transferência de calor externa entre o fluido e a superfície da partícula em um leito empacotado ocorre pelo mesmo processo convectivo e molecular da transferência de massa. Para transferência de calor, a expressão análoga é:

$$T_s - T_b = \frac{-\Delta H}{c_p \rho} (C_b - C_s)$$

onde: T_s = temperature na superfície;

T_b = temperatura no *bulk* do fluido;

ΔH = entalpia global de reação;

C_p = calor específico global;

ρ = densidade média do fluido;

C_b = concentração de reagente no *bulk* do fluido;

C_s = concentração de reagente na superfície;

Utilizando-se a expressão acima, obteve-se uma diferença de temperatura entre a superfície e o bulk do fluido se obteve um $T_s - T_b$ igual a 0,25, indicando que a temperatura da superfície não difere da temperatura do fluido.

4.8.1.2. Efeito do tempo de operação

A Figura 88 apresenta a conversão de etanol, ao longo do tempo de operação, para hidrotalcitas das séries HT20K, HT25K e HT33K, calcinadas a 650° C, em reator operado a temperatura de reação de 350° C. Observa-se, nas amostras HT25K e HT33K, uma redução de conversão nos primeiros 30 minutos, associada à presença de um regime transiente, pois as análises cromatográficas da corrente reacional revelaram quantidades elevadas de gás inerte. Isso pode ocorrer devido ao fato de reagente e produtos manterem-se adsorvidos na superfície, o que pode provocar aumento na quantidade de N₂ analisado. Estabelecido o regime permanente, em torno de 30 minutos de operação, observa-se redução contínua da conversão com o tempo de operação do reator. A hidrotalcita HT20K apresenta desativação (redução da conversão ao longo do tempo de operação do reator) de cerca de 9%, que é elevada para cerca de 13% quando a reação ocorre sobre hidrotalcitas da série HT25K. Utilizando-se a hidrotalcita HT33K, verifica-se desativação de cerca de 10%, ou seja, a hidrotalcita contendo 25% de magnésio substituído apresenta maior desativação ao longo dos 180 minutos de operação do reator.

A análise da adsorção permanente de CO₂ nestes materiais revelou que o incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% leva a um aumento da adsorção permanente de CO₂, que é reduzida quando o teor de magnésio substituído é elevado para 33%. Observou-se também que a adsorção permanente no material contendo 33% de magnésio substituído é maior do que a encontrada no material contendo 20%. Este comportamento é semelhante ao observado na desativação das hidrotalcitas ao longo da operação do reator. A partir destes dados é possível concluir que quanto maior a adsorção permanente de CO₂ maior será a desativação do catalisador ao longo de 180 minutos de operação do reator.

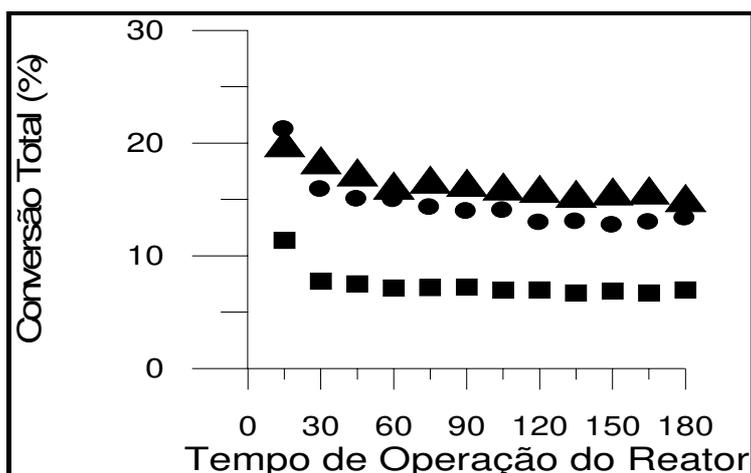


Figura 88. Efeito do tempo de operação do reator na conversão de etanol a 350° C sobre materiais do tipo hidrotalcita calcinada: (▲) HT20K650, (●) HT25K650 e (■) HT33K650.

A Figura 89 apresenta a conversão de etanol sobre hidrotalcitas da série HT25K calcinadas a 800° C, em função da temperatura de operação do reator. Nos primeiros 45 minutos de operação do reator, um regime transiente é observado, o qual provoca leve redução na conversão em materiais operados a 300° C e 350° C, e mais significativa quando operado a 400° C. Esses efeitos estão associados à adsorção de reagente e/ou produtos na superfície do catalisador, pois a análise cromatográfica dos dados revelou quantidade significativa do inerte em relação ao reagente (etanol) utilizado. Atingido o regime permanente, observou-se em materiais cuja reação ocorreu a 300° C, que a conversão apresentou uma redução de cerca de 10% no decorrer da operação do reator. O aumento da temperatura de reação para 350° C leva a uma pequena redução de cerca de 7%. Quando a reação ocorre a 400° C, uma redução de cerca de 2% na conversão total é observada. As isóbaras de adsorção de CO₂ revelaram uma redução da adsorção irreversível com o incremento da temperatura o que pode explicar a redução da desativação destas hidrotalcitas com o incremento da temperatura de operação do reator.

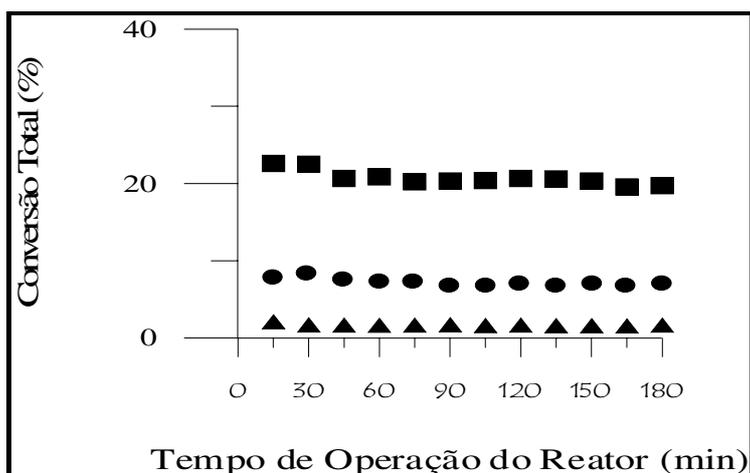


Figura 89. Conversão de etanol sobre a hidrotalcita série HT25K800 ao longo do tempo de operação do reator; efeito da temperatura de reação: (▲) 300° C, (●) 350° C e (■) 400° C.

O comportamento da conversão de etanol a temperaturas de 300° C a 400° C, ao longo do tempo de operação do reator, sobre hidrotalcitas HT33K650 é apresentado na Figura 90. Verifica-se a presença de um regime transiente nos primeiros 30 minutos de operação do reator, através da redução significativa da conversão total de etanol. Observa-se que o incremento da temperatura de reação leva a uma redução mais significativa da conversão nestes materiais, que pode estar associada à forte adsorção de reagente e/ou produtos na superfície do catalisador, uma vez que análises cromatográficas da corrente de saída do reator mostraram quantidades significativas de inerte, associado a uma regime transiente. Atingido o regime permanente, observou-se em materiais de reação a 300° C, que a conversão se reduz cerca de 15% no decorrer da operação do reator; o aumento da temperatura de reação para 350° C leva a pequena redução de cerca de 10%, que se mantém quando a temperatura de reação é aumentada para 400° C. Hidrotalcitas HT33K650 apresentaram uma redução da adsorção irreversível de CO₂ com o incremento da temperatura, que pode estar associada à redução da desativação nestes materiais uma vez que o incremento da temperatura enfraquece as ligações químicas envolvidas nas reações.

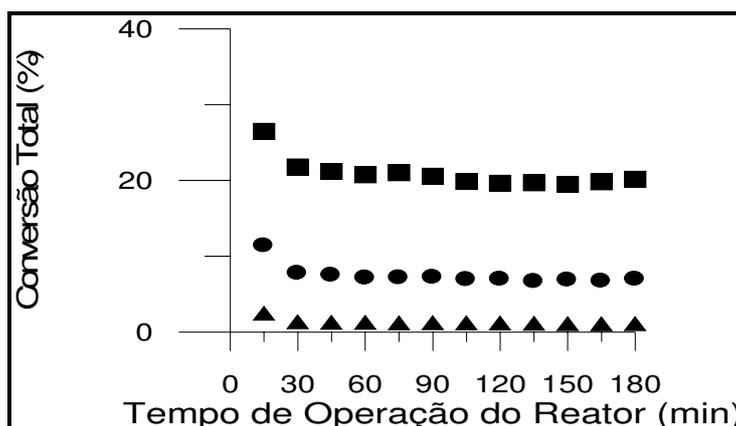


Figura 90. Conversão de etanol sobre hidrotalcita da série HT33K650 ao longo do tempo de operação do reator; efeito da temperatura de reação: (▲) 300° C, (●) 350° C e (■) 400° C.

O comportamento da conversão de etanol a 300° C sobre hidrotalcitas da série HT20Na calcinadas a diversas temperaturas é apresentado na Figura 91. Nas amostras calcinadas a 500° C e 650° C, o regime permanente foi estabelecido após 15 minutos de operação; enquanto, na amostra calcinada a 800° C, somente após 45 minutos de operação do reator. Novamente a ausência de um regime permanente foi identificada por análises cromatográficas da corrente reacional. Estabelecido o regime permanente, a redução de conversão foi mais acentuada para a amostra calcinada a 650° C (cerca de 24%) e levemente menor (cerca de 20%) para o material calcinado a 800° C. Atingido o regime permanente, verifica-se, em materiais calcinados a 500° C, uma redução de conversão de cerca de 7%.

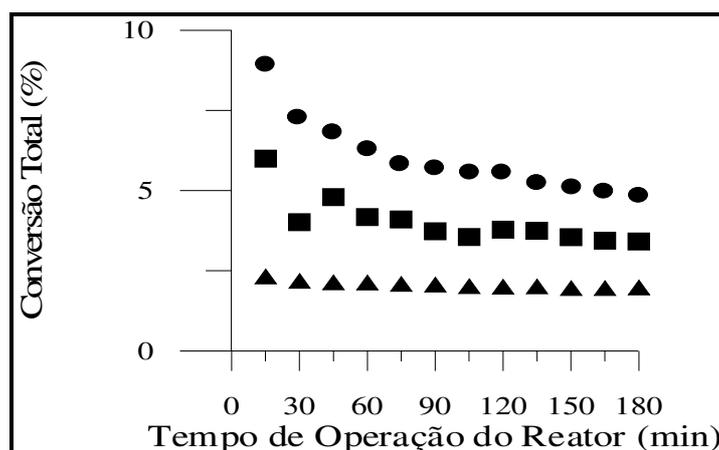


Figura 91. Conversão total de etanol a 300° C sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT20Na por 180 minutos; efeito da temperatura de calcinação: (▲) 500° C, (●) 650° C e (■) 800° C.

Baseando-se nos resultados apresentados, verificou-se que o aumento da temperatura de reação aumenta o tempo de operação para se atingir o regime permanente. Atingido o regime permanente, se observa em alguns casos, desativações de até 24%. As análises de adsorção de CO₂ desses materiais demonstraram que materiais com elevada desativação apresentavam sítios básicos mais fortes que podem contribuir na adsorção de produtos. Para a determinação das conversões totais utilizadas a partir de agora, levou-se em conta a conversão total obtida ao final da operação do reator, ou seja, a conversão em 180 minutos.

4.8.1.2.1. Compilação dos resultados de conversão total

Na Tabela 20 são apresentadas os resultados das conversões totais de etanol sobre os materiais do tipo hidrotalcita utilizados neste trabalho.

O incremento da temperatura de reação leva a um aumento significativo das conversões em todas as hidrotalcitas utilizadas assim como nos óxidos simples de magnésio e alumínio. As reações de etanol a 300°C, sobre hidrotalcitas calcinadas da série sódio e potássio revelaram que à exceção das amostras calcinadas a 500°C, as demais apresentam uma redução da conversão com o incremento do teor de alumínio.

Quando a reação ocorre a 350°C, são observados efeitos distintos em cada temperatura de calcinação e série de agente precipitante. A hidrotalcita sintetizada com sódio e calcinada a 500°C apresenta um aumento da conversão com o incremento do teor de alumínio, enquanto que a amostra calcinada a 650°C apresenta uma contínua redução da conversão com a elevação do teor de alumínio; a amostra calcinada a 800°C apresenta um comportamento distinto das demais amostras, ou seja, o aumento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% leva a um aumento da conversão total, esta se reduz com a elevação do teor de magnésio substituído para 33%. Na reação a 400°C é observado um aumento da conversão com o incremento de magnésio substituído em amostras calcinadas a 500°C e 800°C, enquanto que em amostras calcinadas a 650°C, o incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% resulta em uma redução da conversão que é seguida por um leve aumento quando o teor de magnésio substituído é 33%.

Tabela 20 Conversões totais de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas e óxidos simples de magnésio e alumínio.

Temperatura de Reação (°C)	SÉRIE Na									
	T _{calc} = 500°C			T _{calc} = 650°C			T _{calc} = 800°C			
	Razão Al/(Al+Mg)			Razão Al/(Al+Mg)			Razão Al/(Al+Mg)			
	0,20	0,25	0,33	0,20	0,25	0,33	0,20	0,25	0,33	
300	2,0	2,1	2,2	4,8	4,0	2,4	3,4	2,0	1,6	
350	7,8	8,9	9,9	16,8	15,5	10,9	6,9	8,5	6,5	
400	22,5	22,7	24,7	31,7	26,1	26,6	17,7	19,2	20,4	
	SÉRIE K									
	T _{calc} = 500°C			T _{calc} = 650°C			T _{calc} = 800°C			
	Razão Al/(Al+Mg)			Razão Al/(Al+Mg)			Razão Al/(Al+Mg)			
	0,20	0,25	0,33	0,20	0,25	0,33	0,20	0,25	0,33	
300	2,4	2,6	0,9	4,6	3,3	1,1	2,5	1,7	0,6	
350	8,2	9,4	5,8	15,1	13,3	6,7	7,3	6,9	3,2	
400	22,4	23,6	17,0	32,3	32,5	19,8	21,5	19,7	13,9	
	SÉRIE NH									
	T _{calc} = 500°C			T _{calc} = 650°C			T _{calc} = 800°C			
	Razão Al/(Al+Mg)			Razão Al/(Al+Mg)			Razão Al/(Al+Mg)			
	0,33			0,33			0,33			
300	6,2			4,1			1,4			
350	22,0			16,7			6,2			
400	36,2			34,3			18,6			
	MgO									
	T _{calc} = 650°C									
	300	0,1								
	350	1,1								
400	3,9									
	Al ₂ O ₃									
	T _{calc} = 650°C									
	300	77,8								
	350	88,7								
400	97,5									

A hidrotalcita sintetizada com potássio como agente precipitante apresenta comportamento distinto tanto em relação à temperatura de reação como a temperatura de calcinação. Quando a reação acontece a 350°C se observa em amostras calcinadas a 500°C,

que o aumento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% leva a um incremento da conversão total, esta se reduz com a elevação deste teor para 33%. Já amostras calcinadas a 650°C e 800°C têm sua conversão reduzida com o contínuo incremento do teor de alumínio. A reação de etanol a 400°C resulta em um aumento da conversão total com o incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% em materiais calcinados a 500°C e 650°C, esta conversão se reduz com o incremento deste teor para 33%. Os materiais calcinados a 800°C apresentam uma contínua redução da conversão com o incremento do teor de alumínio.

As hidrotalcitas sintetizadas com o cátion amônio, como agente precipitante, apresentaram uma redução da conversão com o incremento da temperatura de calcinação, sendo este mais significativo com a elevação da temperatura de 650°C para 800°C, este comportamento foi observado em todas as temperaturas de reação.

Materiais contendo 20% e 25% de magnésio substituído não apresentaram diferenças significativas em suas conversões totais com a substituição do agente precipitante contendo sódio por potássio quando calcinadas a 500°C e 650°C embora tenham apresentado basicidade distintas, quando utilizou-se a reação de cicloexanol para caracterizá-la. A substituição do agente precipitante sódio por potássio, em hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído, levou a uma redução significativa das conversões totais enquanto que a substituição pelo cátion amônio elevou consideravelmente estas conversões à exceção dos materiais calcinados a 800°C os quais apresentaram um leve aumento. Hidrotalcitas sintetizadas com o cátion amônio, como agente precipitante, apresentaram menor densidade de sítios básicos quando calcinadas a 500°C e 650°C se comparadas às hidrotalcitas sintetizadas com o cátion sódio e potássio, no entanto quando submetidas a calcinação a 800°C um aumento significativo da densidade de sítios básicos foi observado superando àquele das amostras sintetizadas com sódio e potássio.

As maiores conversões de etanol foram obtidas em hidrotalcitas calcinadas a 650°C, à exceção da hidrotalcita sintetizada com o cátion amônio e calcinada a 500°C. Observou-se que as conversões totais de etanol obtidas sobre as hidrotalcitas calcinadas são menores do que aquelas obtidas no óxido de alumínio e maiores do que as verificadas em óxido de magnésio, demonstrando que a superfície das hidrotalcitas calcinadas são diferentes daquelas observadas no óxidos simples.

4.8.1.3. Efeito do tempo de calcinação

Realizaram-se testes catalíticos, aumentando o tempo de calcinação de 2 horas para 24 horas, com o objetivo de verificar a influência do tempo de calcinação na conversão de etanol a 350° C sobre esses materiais. Nos difratogramas apresentados na seção 4.2.1.2, concluiu-se que o tempo de calcinação não alterou a estrutura de hidrotalcitas calcinadas, com exceção dos materiais da série NH, o qual calcinado a 800°C, apresentou uma intensificação da segregação de fases sendo observada a presença das fases MgO e MgAl₂O₄.

Na Figura 92, são apresentadas as conversões totais de etanol sobre hidrotalcitas da série HT25Na, calcinados por 2 horas e 24 horas, e observa-se que o aumento do tempo de calcinação provoca uma elevação na conversão total (após 180 minutos de operação), quando o sólido é calcinado a 500° C. Esse aumento pode ser justificado pelo fato de o incremento do tempo de calcinação neste caso, provocar um aumento de sítios ativos, que poderiam estar sendo inibidos pela presença de espécies que não foram eliminadas a 500° C por 2 horas, uma vez que o material calcinado a 500°C/24 h apresenta características semelhantes à do material calcinado a 650°C/2 horas. Quando o tempo de calcinação é aumentado em materiais tratados a 650° C e 800° C, verifica-se uma redução em suas conversões; esse efeito pode estar associado ao fato de o tempo de calcinação provocar um rearranjo estrutural que contribui para a redução da conversão, ou seja, uma amostra calcinada a 650° C/24 horas pode apresentar características semelhantes às do material calcinado a 800° C/2 horas, enquanto que o material calcinado a 800° C/24 horas tende a assemelhar-se a um material calcinado a uma temperatura maior.

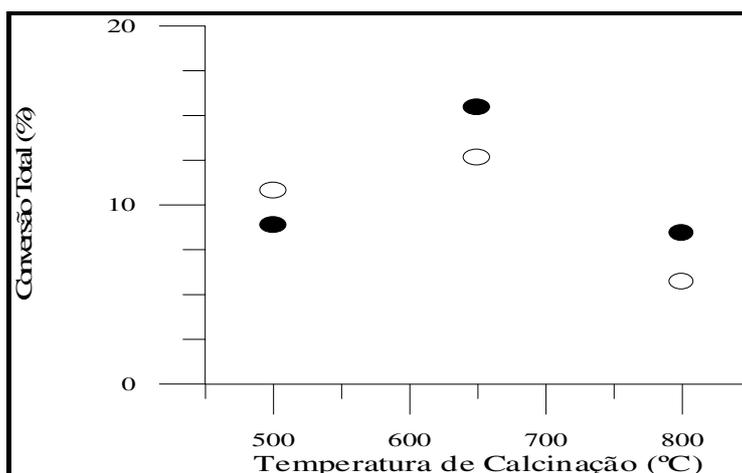


Figura 92. Conversão de etanol a 350°C sobre materiais tipo hidrotalcitas série HT25Na e calcinados por (●) 2 horas e (○) 24 horas.

A Figura 93 apresenta um comparativo entre as conversões de etanol sobre hidrotalcitas séries HT33Na e HT33NH, calcinadas por 2 horas e 24 horas. Os testes foram realizados à temperatura de 350° C e observou-se que, na série Na, quando calcinado a 500°C o incremento do tempo de calcinação de 2 para 24 horas leva a um aumento da conversão total, que é bastante próxima daquela observada no material calcinado a 650°C por 2 horas. Quando os materiais são calcinados a 650°C observa-se uma redução da conversão com o incremento do tempo de calcinação de 2 para 24 horas, levando a uma conversão próxima daquela observada pelo material calcinado a 800°C por 2 horas. Quando calcinados a 800°C, verifica-se um leve aumento da conversão com o incremento do tempo de calcinação de 2 para 24 horas. Os materiais da série NH também apresentaram uma redução em suas conversões com o aumento do tempo de calcinação. De modo geral, o aumento do tempo de calcinação a uma dada temperatura afeta a conversão no mesmo sentido daquele correspondente a um aumento da temperatura de calcinação. Aparentemente, o aumento do tempo de calcinação torna a estrutura da amostra mais semelhante àquela observada a uma temperatura mais elevada.

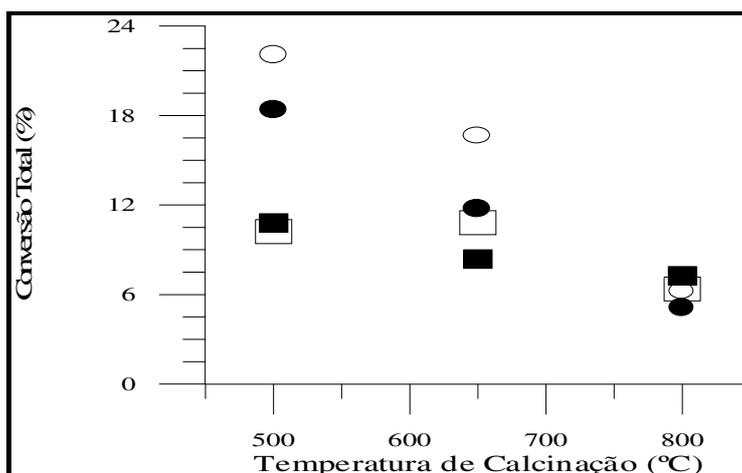


Figura 93. Conversão de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas calcinadas das séries: a) HT33Na calcinadas por (□) 2 horas e (■) 24 horas e b) HT33NH calcinadas por (○) 2 horas e (●) 24 horas.

Os resultados apresentados demonstraram que à exceção do material HT33Na800, o aumento do tempo de calcinação a uma temperatura afeta a conversão no mesmo sentido daquele correspondente a um incremento da temperatura de calcinação, ou seja, o comportamento observado em uma amostra calcinada por 24 horas é semelhante àquele de uma calcinada por duas horas, a uma temperatura maior. Nos materiais calcinados por 24 horas, apenas a difração de raios X foi realizada, e não foram detectadas diferenças com o aumento do tempo de calcinação. Esses resultados permitiram verificar que os materiais utilizados não sofrem mudança de fase durante o teste catalítico, ou seja, a reação de etanol sobre hidrotalcitas a temperaturas de 300°C a 400°C, por 180 minutos, ocorre em superfícies semelhantes quando calcinadas à mesma temperatura. Embora no caso de hidrotalcitas das séries Na e K nenhuma nova fase, por difração de raios-X, tenha sido detectada com o incremento do tempo de calcinação, efetivamente mudanças na superfície do sólido devem ocorrer para levar a resultados distintos; já os materiais da série NH, somente quando submetidos a tratamentos térmicos a 800° C por 24 horas, apresentaram uma segregação da fase hidrotalcita em óxido de magnésio e aluminato de magnésio.

4.8.2. Taxas globais de reação

Como os materiais utilizados apresentaram características diferentes quanto a suas conversões e áreas superficiais, sentiu-se a necessidade de analisá-los em função de suas taxas de reação por unidade de área. As taxas globais utilizadas nesta seção são definidas como a taxa total de conversão de etanol em todos os produtos detectados.

Foram realizados testes de reação de etanol sobre MgO e Al₂O₃ obtidos da calcinação de seus respectivos hidróxidos a 650° C. Nesses testes, realizados a temperaturas de 300° C a 400° C, em intervalos de 50° C, não foram observadas desativações ao longo do tempo de operação. Na Figura 94, são apresentadas as taxas globais obtidas para esses óxidos nas temperaturas de reação utilizadas. Observa-se inicialmente que a taxa de conversão de etanol sobre a alumina é muito maior do que sobre o óxido de magnésio. O aumento da temperatura de reação provoca um aumento significativo na taxa de reação sobre o óxido de magnésio, variando de cerca de 1 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, a 300° C, para cerca de 50 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, quando a reação ocorre a 400° C. A taxa de conversão do etanol sobre a alumina variaram de cerca de 384 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, a 300° C, até 484 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, a 400° C. Observou-se na quimissorção de CO₂ do MgO, que este apresentou uma elevada densidade de sítios básicos fortes, o que pode explicar as baixas taxas de reação observadas nesta reação. O óxido de alumínio, por sua vez apresenta baixa densidade de sítios básicos, dentre todos os materiais estudados, e conseqüente taxa elevada de reação.

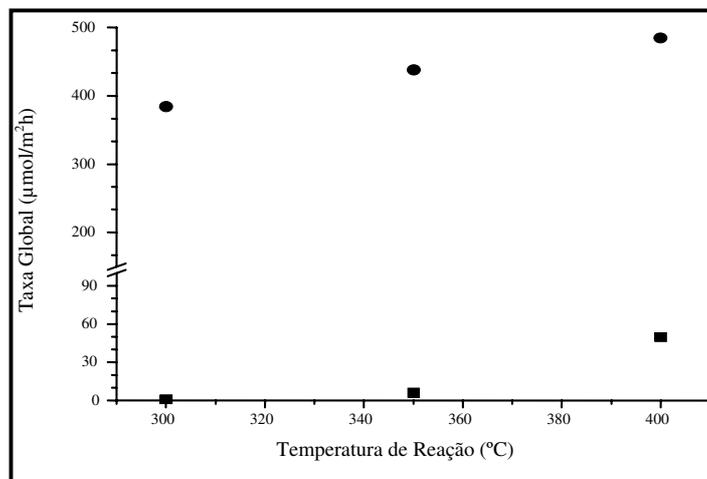


Figura 94. Efeito da temperatura de reação na taxa global de conversão do etanol sobre (■) MgO e (●) Al₂O₃.

Na Figura 95, são apresentadas as taxas globais de conversão de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas a 650° C, sintetizadas com diferentes teores de alumínio e com agentes precipitantes contendo o cátion sódio em função da temperatura de reação. Observa-se que, como esperado, o aumento na temperatura de reação leva a um aumento nas taxas globais, independente da temperatura de calcinação utilizada. Quando o reator é operado a 300° C, ocorre uma redução da taxa de conversão, de cerca de 25 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para 15 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, quando a razão molar Al/(Al + Mg) é aumentada de 0,20 para 0,33. Aumentando-se a temperatura para 350° C, observa-se que as taxas dos materiais contendo razão molar 0,20 e 0,25 estão bastante próximas, cerca de 88 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, enquanto que o material com 33% de alumínio apresenta uma taxa de 72 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$. O aumento da temperatura de reação para 400° C mostra o material com maior teor de alumínio mais ativo, ou seja, com maior taxa de conversão, enquanto que o material com 25% de magnésio substituído apresentou a menor taxa, cerca de 150 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

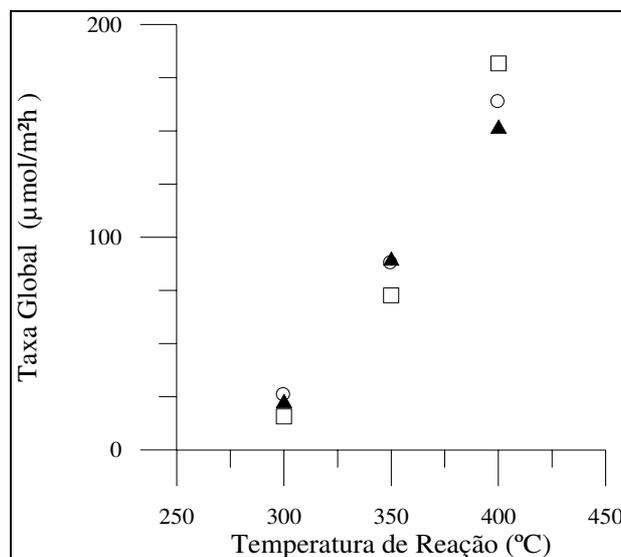


Figura 95. Taxa média global de conversão de etanol sobre hidrotalcitas série Na calcinadas a 650° C, em função da temperatura de reação. Razão molar Al/(Al + Mg): (○) 0,20, (▲) 0,25 e (□) 0,33.

De maneira geral, uma tendência de queda da taxa, com o aumento do teor de alumínio, é observada quando se opera a 300° C e 350° C. Quando essa temperatura é aumentada para 400° C, uma inversão nessa tendência é observada, porém o material com 25% de magnésio substituído resultou na menor conversão. As reações de cicloexanol a 350° sobre esses materiais revelaram um aumento da basicidade, rendimento de cicloexanona, quando a razão molar Al/(Al + Mg) é aumentada de 0,20 para 0,25, e diminuição com o incremento da razão molar para 0,33.

A Figura 96 apresenta o efeito da substituição de magnésio por alumínio em materiais do tipo hidrotalcita série K calcinados a 500° C. Observa-se, primeiramente, aumento significativo em todas as taxas médias com o aumento da temperatura de reação, independente do teor de alumínio utilizado. A hidrotalcita com 25% de magnésio substituído apresentou a maior taxa média em toda a faixa de operação, seguida pelas amostras com 20% e 33% de substituição. As diferenças entre as taxas tornam-se mais significativas com o aumento da temperatura de reação: a hidrotalcita com 25% de magnésio substituído apresenta uma taxa média de cerca de $17 \mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, quando a reação

ocorre a 300° C; com o incremento da temperatura para 400° C, essa taxa atinge 152 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

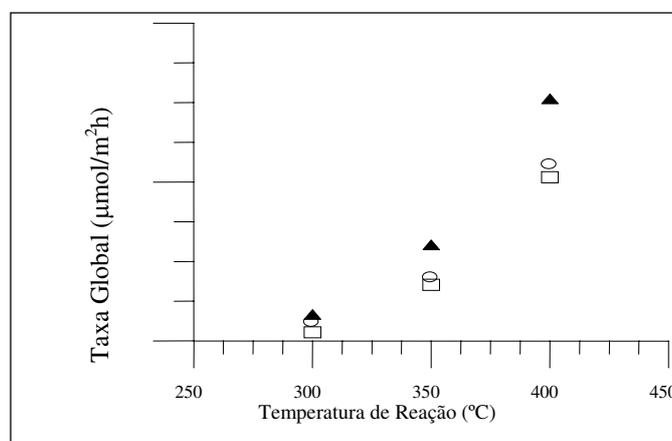


Figura 96. Taxa global de conversão de etanol sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 500° C, em função da temperatura de reação. Teor de magnésio substituído: (○) 20%, (▲) 25% e (□) 33%.

As curvas de dessorção de CO_2 desses materiais mostraram que o incremento da substituição de magnésio por alumínio, de 0,20 para 0,25, leva a aumento da quantidade de CO_2 dessorvido, que é diminuído quando o teor de magnésio substituído é aumentado para 33%, comportamento semelhante ao observado na taxa global de reação. As hidrotalcitas com 25% de magnésio substituído apresentaram as máximas quantidades totais de CO_2 dessorvido distribuídas em sítios de fraca, média e forte basicidade. Díez *et al.* (2003), ao estudarem a reação de 2-propanol sobre hidrotalcitas de razão $0,11 < \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg}) < 0,91$, sintetizadas com agentes precipitantes contendo potássio e calcinadas a 400° C, verificaram uma redução da taxa de conversão com o aumento da razão molar $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$.

Na Figura 97, são apresentadas as taxas globais de conversão de etanol por unidade de área, sobre hidrotalcitas da série HT20K, calcinadas a 500° C, 650° C e 800° C, em função da temperatura de reação. Observa-se que o aumento da temperatura de reação provoca um aumento na taxa global, independente da temperatura de calcinação. As maiores taxas foram observadas nas amostras calcinadas a 650° C, em toda a faixa de operação. Quando o reator é operado a 300° C, observa-se que as taxas de reação das amostras calcinadas a 650° C e 800° C estão bastante próximas, cerca de $25 \mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, e a

taxa da amostra calcinada a 500° C é de cerca de 8 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$. O aumento da temperatura de reação para 350° C eleva essas taxas de reação para cerca de 50 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, em materiais calcinados a 500° C e 800° C, e para cerca de 90 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, quando calcinados a 650° C. As taxas dos materiais calcinados a 500° C e 800° C mantêm-se bastante próximas quando a reação ocorre a 350° C e 400° C, enquanto que o material calcinado a 650° C apresenta taxas bem mais elevadas.

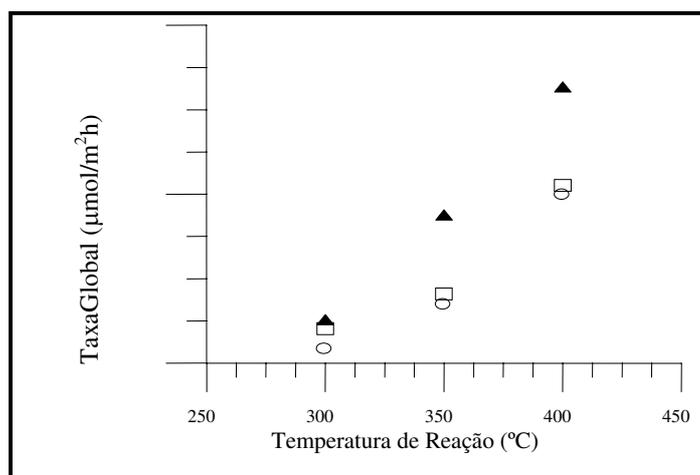


Figura 97. Taxa global de conversão de etanol em função da temperatura para hidrotalcitas série HT20K calcinadas a: (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C.

A quimissorção de CO_2 destes materiais revelou que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C leva a um aumento da densidade de sítios de fraca basicidade que é reduzido com o incremento da temperatura para 800°C. Este efeito pode estar contribuindo para a maior conversão total observada em materiais calcinados a 650°.

A Figura 98 apresenta o efeito da temperatura de calcinação na taxa global de conversão de etanol sobre materiais do tipo hidrotalcita da série HT25K. Quando são analisadas as amostras calcinadas a 500° C e 650° C, nota-se que, em todas as temperaturas de reação, esta última temperatura apresenta sempre as maiores taxas, sendo que as diferenças entre as taxas desses dois materiais tornam-se mais significativas com o incremento da temperatura de reação. Quando o reator é operado a 300° C, taxas de cerca de 17 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e 23 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, para materiais calcinados a 500° C e 650° C, respectivamente, são observadas. Analisando os materiais calcinados a 500° C e 800° C, observa-se que suas taxas são bastante próximas quando o reator é operado a 300° C e 350°

C; com o aumento da temperatura de reação para 400° C, há elevação mais significativa na taxa de conversão do material calcinado a 800° C.

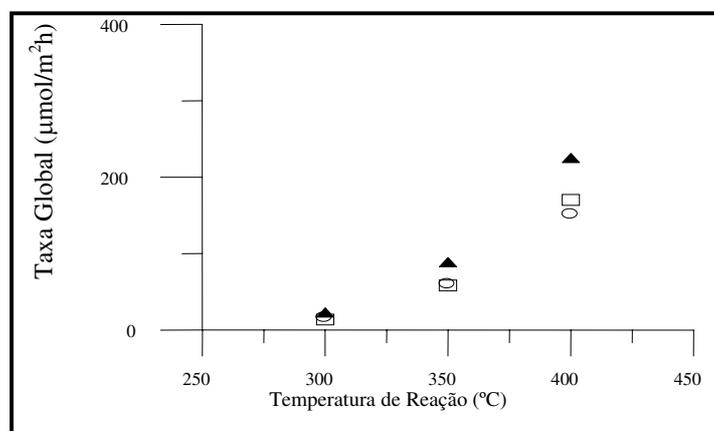


Figura 98. Taxa global de conversão de etanol, em função da temperatura de reação sobre hidrotalcitas série HT25K calcinadas a: (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C.

A Figura 99 apresenta o efeito da temperatura de calcinação na taxa global de materiais da série HT33K, em função da temperatura de operação. Observa-se que, em todas as temperaturas de reação, a maior taxa ocorre em materiais calcinados a 650° C e, como esperado, essas taxas aumentam com o incremento da temperatura de reação. Quando o reator é operado a 300°C (Fig. 99 direita), observa-se que a taxa de conversão aumenta significativamente com o incremento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C o aumento da temperatura de calcinação para 800°C leva a uma taxa global menor do que a observada no material calcinado a 500°C. Quando o reator é operado a 350°C, observa-se um comportamento semelhante, porém não tão significativo. Para reações a 400°C, verifica-se novamente um aumento da taxa de conversão com o incremento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C. A quimissorção de CO₂ destes materiais revelou que a amostra calcinada a 650°C não apresentou baixa densidade de sítios fracos e elevada densidade de sítios de média basicidade, enquanto que o material calcinado a 500°C apresentou baixa densidade de sítios fracos e médios; já o material calcinado a 800°C mostrou-se mais básico entre todas as amostras. Aparentemente a combinação de baixa densidade de sítios básicos fracos e elevada densidade de sítios médios, observada em materiais calcinados a 650°C, contribuem para o aumento da taxa de conversão em hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído, pois materiais que apresentaram forte

basicidade levaram a baixas taxas de reação (material calcinado a 800°C) assim como aqueles que apresentaram baixa densidade de sítios de fraca e média basicidade.

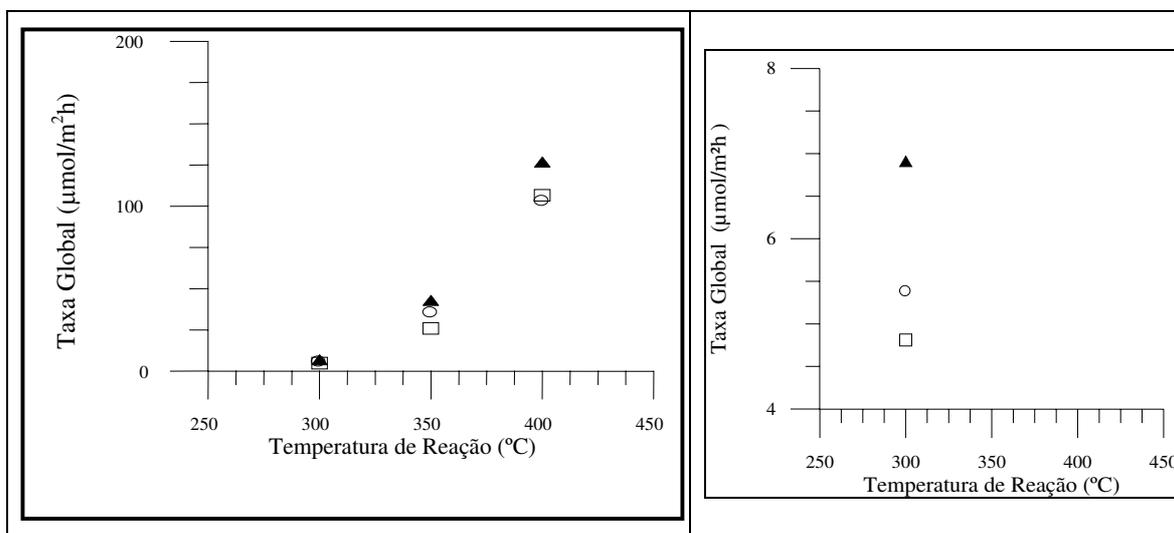


Figura 99. Taxa global de conversão de etanol em função da temperatura de reação sobre hidrotalcitas série HT33K calcinadas a: (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C. Figura da direita apresenta as taxas globais a temperatura de 300°C (detalhe da figura da esquerda).

A Figura 100 apresenta o efeito da temperatura de reação na taxa média global de conversão de etanol sobre hidrotalcitas da série NH; assim como nas amostras anteriores o aumento da temperatura de reação leva a um aumento significativo das taxas. Quando o reator é operado a 300°C observa-se que a elevação da temperatura de calcinação leva a uma redução contínua da taxa global de reação, o mesmo acontece quando o reator é operado a 350°C, porém a redução da taxa é mais significativa quando a temperatura de calcinação é elevada de 650°C para 800°C. Já quando a reação ocorre a 400°C, verifica-se que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C mantém praticamente constante a taxa de conversão que se reduz ao elevar a temperatura de calcinação para 800°C. O aumento da temperatura de reação de 300°C para 350°C intensifica as diferenças observadas entre as taxas de reação das amostras calcinadas a 500°C, 650°C e 800°C, enquanto que a elevação da temperatura de reação para 400°C leva uma mudança de comportamento da taxa de conversão em relação às temperaturas de calcinação, ou seja materiais calcinados a 500°C e 650°C apresentam conversões bastante próximas. Verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C levou a uma redução da densidade de sítios básicos de fraca, média e forte basicidade, a elevação da temperatura para 800°C resultou em um aumento significativo da basicidade sendo este maior do aquele

observado em materiais calcinados a 500°C. O efeito da redução da taxa de conversão com o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C é semelhante ao observado na densidade de sítios de fraca, média e forte basicidade que também se reduz com este incremento da temperatura de calcinação.

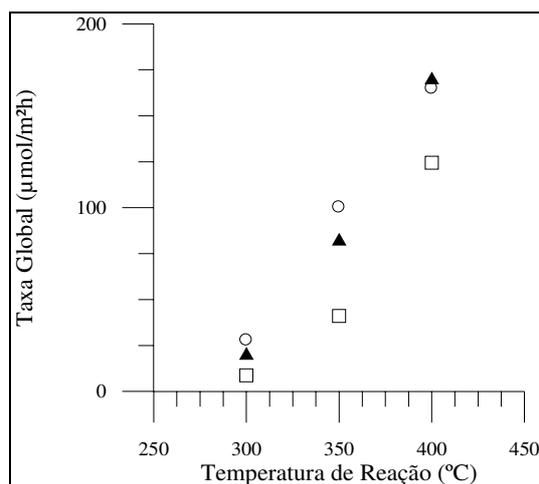


Figura 100. Taxa global da reação de etanol sobre materiais do tipo hidrotalcitas série NH calcinadas a (○) 500° C, (▲) 650° C e (□) 800° C. Efeito da temperatura de reação.

A Figura 101 apresenta o efeito do agente precipitante na taxa média de conversão de etanol, a 350°C, sobre materiais do tipo hidrotalcita contendo 33% de magnésio substituído. Observa-se inicialmente que, quando calcinados a 500° C e 650° C, os materiais da série NH apresentam a maior taxa média, de cerca de 101 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e 83 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Essa taxa se reduz a cerca de 41 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$, quando a temperatura de calcinação é aumentada para 800° C, tornando-se menor do que as obtidas nas séries Na. Analisando-se as séries Na e K, observa-se que a maior taxa foi observada em materiais calcinados a 650° C, seguindo o padrão apresentado pelas hidrotalcitas de menor teor de alumínio. Observa-se também que as diferenças entre as taxas dessas séries diminuem à medida que a temperatura de calcinação é aumentada. Os materiais da série Na, quando comparados com os da série K, apresentam taxas globais de reação mais elevadas, resultado que está em concordância com a densidade de sítios básicos, a qual foi maior para a hidrotalcita sintetizada com sódio como agente precipitante em amostras calcinadas a 500° C e 650° C. Quando esses materiais são calcinados a 800° C, observa-se que a

hidrotalcita da série Na passa a apresentar a maior taxa média, de cerca de $48 \mu\text{molm}^2\text{h}^{-1}$, resultado este que não está em concordância com a densidade de sítios básicos, que é menor para essa série. A adsorção de CO_2 revelou que em materiais calcinados a 500°C e 650°C a maior densidade de sítios básicos é identificada em materiais sintetizados com o cátion sódio, como agente precipitante, enquanto que em materiais calcinados a 800°C a maior basicidade é observada em hidrotalcitas sintetizadas com o cátion amônio.

Verificou-se na adsorção permanente de CO_2 de materiais sintetizados com sódio e potássio como agentes precipitantes uma redução desta adsorção, a baixas pressões, com o aumento da temperatura de calcinação, enquanto que em materiais sintetizados com amônio se observou um aumento da adsorção permanente com o incremento da temperatura de calcinação.

Quando calcinada a 500°C a hidrotalcita série potássio apresentou a maior adsorção permanente, o que pode explicar sua baixa taxa de conversão quando comparado aos demais agentes precipitantes, principalmente na região de baixas pressões, que está associado à presença dos sítios mais fortes. Isto pode explicar o fato das amostras sintetizadas com amônio apresentarem taxas de reação mais elevadas quando calcinadas a 500°C e 650°C , pois apresentam uma menor densidade de sítios básicos mais fortes.

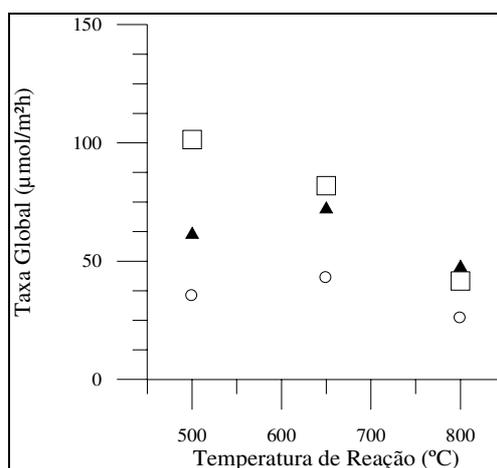


Figura 101. Comparativo entre as taxas globais conversão de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas das séries (○) K, (▲) Na e (□) NH.

Conclui-se, assim, que a adição de alumínio em uma estrutura de óxido de magnésio altera de maneira significativa as taxas de conversão sobre esse óxido, pois o óxido de magnésio puro apresenta taxas muito baixas se comparadas às da hidrotalcita, no entanto esse óxido misto não apresenta taxa tão elevada como as observadas no óxido de alumínio puro. Já foi demonstrado pela adsorção de CO₂ que a adição de pequenas quantidades de alumínio em uma estrutura do tipo de óxido de magnésio, altera a distribuição e força dos sítios básicos na superfície.

Observou-se, ainda, que, nas séries Na e K, as taxas máximas foram obtidas em materiais calcinados a 650° C e operados de 300° C a 400° C, já o material da série NH apresentou uma redução contínua da taxa, com o aumento da temperatura da calcinação.

4.9. Distribuição de produtos

Os produtos obtidos seguem o esquema de reações apresentado por Di Cosimo *et al* (2000) na Figura 19, especificamente as reações de desidratação para obter etileno e éter etílico; desidrogenação para obter acetaldeído e condensação para obter n-butanol. Os principais produtos de reação, em todos os catalisadores utilizados neste trabalho foram, n-butanol, éter etílico, acetaldeído e etileno. O rendimento global do produto *i* representa a razão entre a quantidade de etanol consumida para formar o produto (*i*) e a quantidade total de etanol consumida na reação.

A Figura 102 apresenta o efeito do tempo de operação do reator na distribuição dos produtos de reação de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas série HT20Na calcinadas a 650° C. Observa-se, nos primeiros 30 minutos de operação, redução significativa no rendimento de n-butanol, que está associada à ausência de um regime permanente, que foi estabelecido após 30 minutos de operação do reator; esta redução foi compensada pelo aumento do rendimento de éter etílico. Estabelecido o regime permanente nesse sistema, verifica-se uma redução contínua do rendimento de n-butanol que é acompanhada por um leve aumento no rendimento de acetaldeído. A taxa de consumo de etanol para a formação de éter etílico comprova que o aumento verificado do rendimento durante a operação do reator é apenas consequência da sistemática utilizada para a determinação do rendimento etanol, pois se verifica que depois de estabelecido o regime permanente somente a

conversão em n-butanol se reduz com o decorrer da operação. Este resultado corrobora o esquema de formação de n-butanol apresentado na Figura 27, pois a formação de n-butanol através da condensação aldólica de acetaldeído levaria a uma redução na formação de n-butanol, que pode estar associado ao envenenamento de sítios utilizados na formação desse produto, pela retenção dos produtos intermediários formados nesta reação. Esta rota de formação de n-butanol também pode ser confirmada através da presença de traços de um componente, observado principalmente em reações a 400°C, que foi identificado como crotonaldeído. Um leve aumento no rendimento de etileno foi observado com tempo de operação do reator.

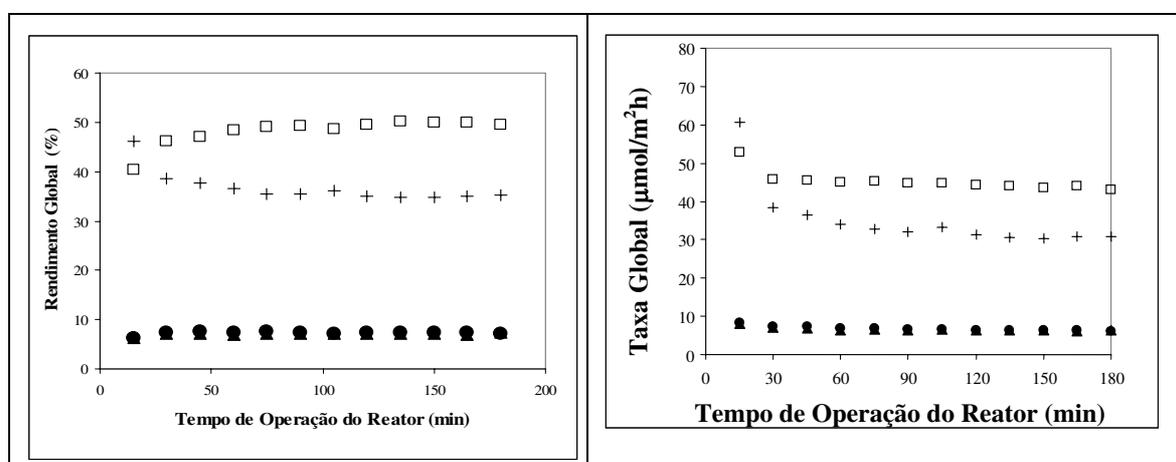


Figura 102. Rendimentos e taxas de conversão de etanol a 350°C em produtos sobre hidrotalcita série HT20Na650 versus o efeito do tempo de operação na distribuição dos produtos. (†) n- butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.

A Figura 103 apresenta o efeito do tempo de operação do reator na distribuição de produtos da reação de etanol sobre hidrotalcita série HT20K calcinada a 650°C; regime permanente foi estabelecido após 15 minutos de operação. Observa-se que as taxas de consumo de etanol para formar éter etílico e n-butanol se reduzem ao longo do tempo de operação do reator, enquanto que as taxas de conversão em etileno e acetaldeído permanecem constantes. Os rendimentos globais de éter etílico, n-butanol permanecem constantes enquanto um leve aumento de acetaldeído e uma leve redução de etileno são observados. A quimissorção de CO₂ de hidrotalcitas HT20K650 revelou que este material possui cerca de 15% de sítios fracos, 25% de sítios de média basicidade e 55% de sítios de forte basicidade. Os sítios de fraca basicidade representam os ânions OH⁻ da superfície e

que segundo Knozinger (1993) contribuem na formação de éter etílico quando associados aos sítios de média basicidade representados pelos pares Mg-O, Al-O que também contribuem na formação de acetaldeído e etileno. Os sítios de forte basicidade representados pelo ânion O^{2-} , juntamente com os sítios de média basicidade contribuem para a formação do n-butanol, segundo Di Cosimo et al (1998). A redução de éter etílico ao longo do tempo de operação pode estar relacionada à redução dos ânions OH^- da superfície enquanto que a redução do n-butanol ocorre pelo envenenamento dos sítios devido aos produtos intermediários da condensação aldólica.

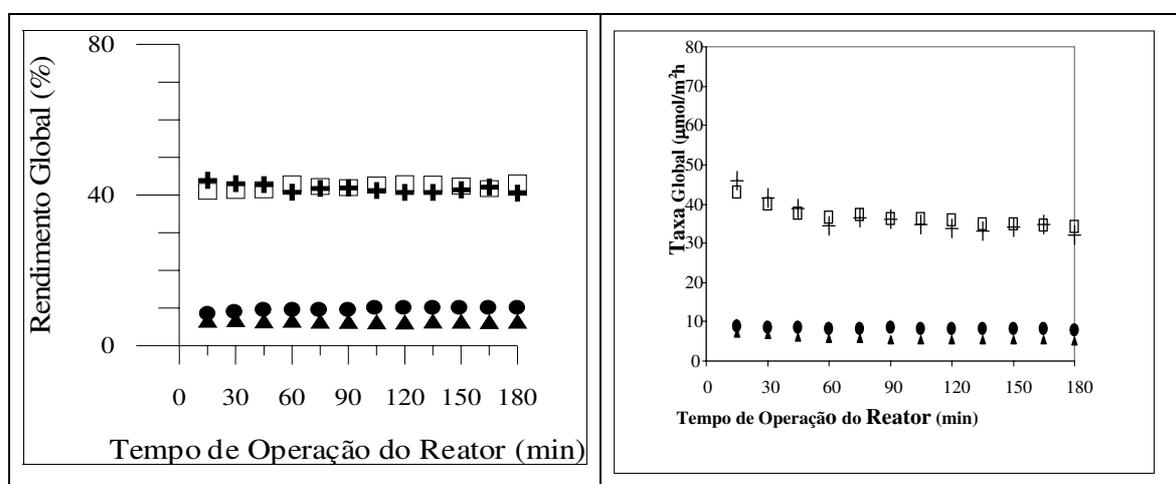


Figura 103. Efeito do tempo de operação do reator hidrotalcitas da série HT20K calcinadas a 650° C sobre os rendimentos e taxas de conversão de etanol a 350° C em produtos: (◻) n-butanol, (◻) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.

A Figura 104 apresenta o efeito do tempo de operação do reator a 350°C para hidrotalcitas série HT25K calcinadas a 650° C. Observa-se que o rendimento de éter etílico formado apresenta-se em maior quantidade, seguida de n-butanol, acetaldeído e etileno. Nos primeiros 30 minutos de operação do reator no qual o sistema operava em regime transiente, uma forte redução no rendimento de n-butanol, de cerca de 38% para cerca de 31%, com conseqüente aumento de éter etílico, de 46% para 52%, foi observada. Estabelecido o regime permanente, uma leve tendência a aumento no rendimento de éter, atingindo 53%, pôde ser acompanhada ao longo do tempo, este aumento está associado a forte redução da taxa de conversão em n-butanol. Foi observado também um pequeno aumento no rendimento de etileno, seguida por redução de acetaldeído, nos primeiros 30

minutos. Ao longo da operação do reator, os rendimentos de etileno e acetaldeído mantiveram-se constantes, em cerca de 8%. A taxa de consumo de etanol para a formação destes produtos indica uma redução contínua em quantidades proporcionais. A hidrotalcita HT25K650 apresentou elevada densidade total de sítios básicos representada por cerca de 13% de sítios de fraca basicidade e cerca de 39% e 48% de sítios de média e forte basicidade, respectivamente. Esta elevada densidade de sítios básicos assim como uma quantidade significativa de CO_2 adsorvido permanentemente contribui para a desativação de éter etílico e n-butanol,

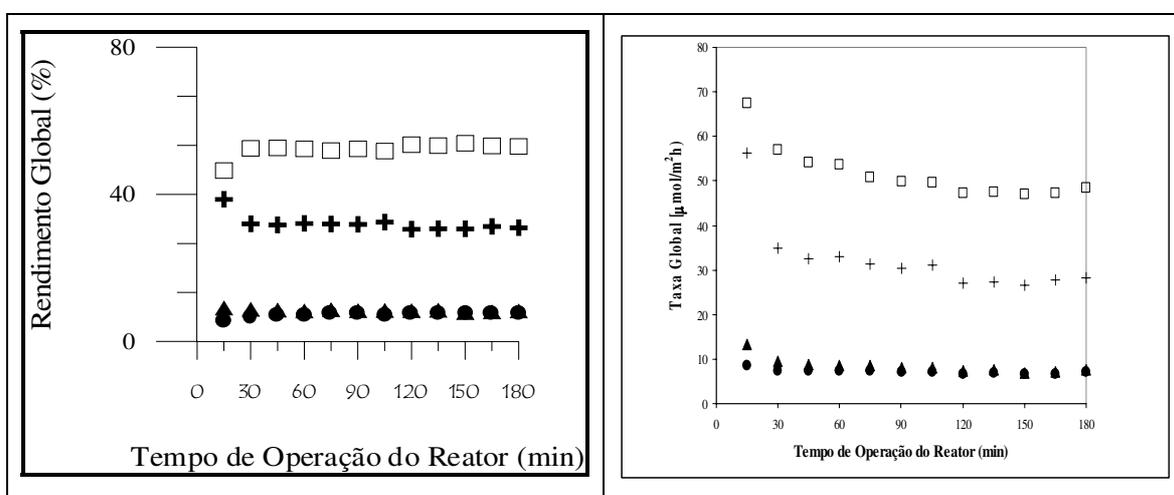


Figura 104. Efeito do tempo de operação do reator quando utilizadas hidrotalcitas da série HT25K calcinadas a 650° C, sobre os rendimentos e taxas de conversão de etanol a 350° C em produtos: (⊕) n- butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.

A Figura 105 apresenta o efeito do tempo de operação do reator na conversão de etanol a 350° C sobre hidrotalcitas da série HT33K calcinadas a 650° C. Após 30 minutos de operação do reator o regime permanente foi atingido e observa-se que o rendimento de éter etílico formado apresenta-se em maior quantidade, seguida de n-butanol, acetaldeído e etileno. Verificou-se um leve aumento do rendimento de éter etílico que foi acompanhado de uma redução de n-butanol; acetaldeído e etileno apresentaram rendimentos praticamente constantes ao longo do tempo de operação do reator. A taxa de conversão de etanol em éter etílico apresentou uma leve redução com o tempo, enquanto que a taxa em n-butanol foi mais acentuada. As taxas em etileno e acetaldeído mantiveram-se constantes. As análises de quimissorção de CO_2 revelaram que estes materiais possuem cerca de 2% de sítios de fraca

basicidade e cerca de 33% e 65% de sítios de média e forte basicidade, respectivamente. A baixa densidade de sítios fracos associada à elevada densidade de sítios de média basicidade contribuem para uma leve redução na formação de éter etílico ao longo do tempo de operação do reator, enquanto que a elevada densidade de sítios de média e forte basicidade contribuem para uma desativação mais intensa, uma vez que estes sítios podem ser envenenados pela presença de produtos intermediários da reação de condensação aldólica que pode ocorrer com mais intensidade devido à elevada densidade destes sítios.

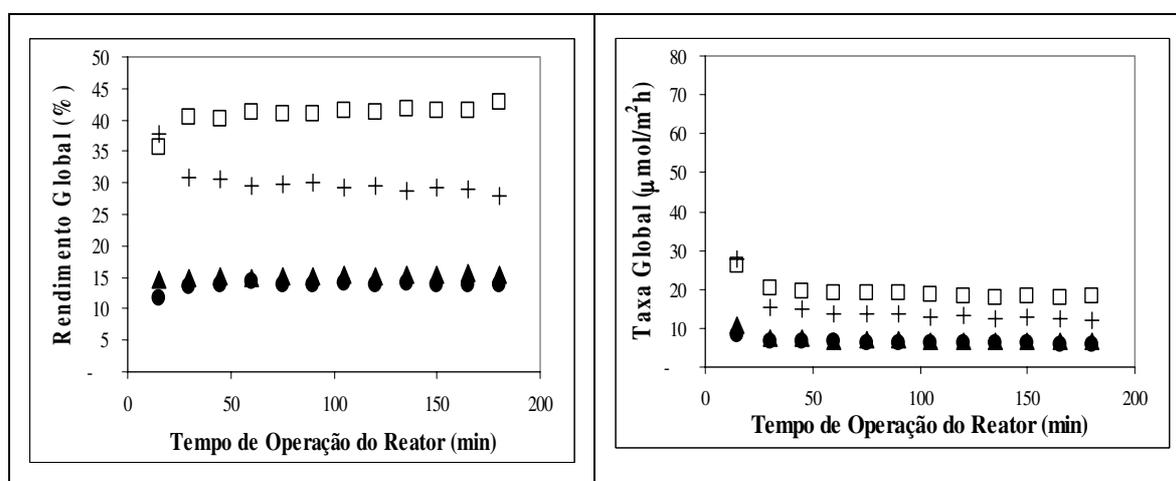


Figura 105. Efeito do tempo de operação do reator quando utilizadas hidrotalcitas da série HT33K calcinadas a 650° C, sobre os rendimentos e taxa de conversão de etanol a 300° C em produtos: (✚) n-butanol, (□) éter, (●) acetaldeído e (▲) etileno.

A Figura 106 apresenta o efeito do tempo de operação do reator na conversão de etanol a 300°C sobre materiais do tipo hidrotalcita da série HT33Na calcinados a 500° C. Nos primeiros 45 minutos de operação, em que o sistema operava em regime transiente, é observada forte redução no rendimento de n-butanol, comportamento que também foi observado em relação à conversão total desse material ao longo do tempo. O estabelecimento de regime permanente leva a redução no rendimento de n-butanol de cerca de 7%, que é acompanhada de aumento proporcional de éter etílico. Um leve aumento no rendimento de acetaldeído e redução de etileno também são observados. Observa-se uma redução contínua e proporcional da taxa de consumo de etanol para a formação de éter etílico e n-butanol, que pode estar associada à presença de uma quantidade significativa de sítios de forte basicidade que podem ser envenenados pela presença de produtos de condensação aldólica que não são dessorvidos, respectivamente.

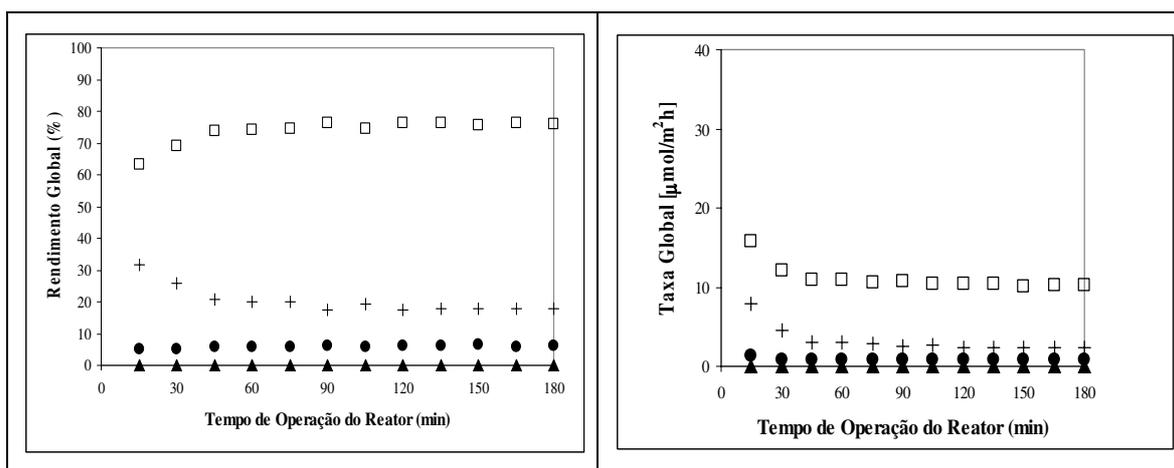


Figura 106. Efeito do tempo de operação do reator quando utilizadas hidrotalcitas da série HT33Na calcinadas a 500°C, sobre os rendimentos e taxas de conversão de etanol a 300°C em produtos: (+) n- butanol, (□) éter e (●) acetaldéido e (▲) etileno.

Observa-se, nos rendimentos globais de materiais contendo 20%, 25% e 33% de magnésio substituído, sintetizados com potássio como agente precipitante que os sítios responsáveis pela formação de n-butanol tendem a se desativar, possivelmente devido ao envenenamento dos sítios por produtos intermediários da condensação aldólica. Observa-se também que a amostra contendo 25% de magnésio substituído apresenta maior desativação, que pode estar associada à elevada densidade total de sítios básicos verificada nestes materiais.

Os resultados apresentados a seguir levam em consideração os rendimentos obtidos após 180 minutos de operação do reator.

Primeiramente, foram realizados testes de conversão de etanol sobre óxido de magnésio e, como observado anteriormente, esse material apresentou conversões muito baixas, que atingiram cerca de 4%, quando as reações ocorreram a 400°C. A 300°C e 350°C, somente acetaldéido foi formado. O aumento da temperatura de reação para 400°C levou à formação de 55% de acetaldéido, 8% de etileno e 5% de éter etílico, e também foi detectada a presença de 32% de n-butanol. Segundo Di Cosimo *et al.*, 1998 os sítios básicos fortes (grupos O²⁻) isolados, existentes em grande quantidade nos óxidos de magnésio, seriam inapropriados para a formação de acetaldéido, a menos que combinados com o cátion magnésio. O aumento da temperatura de reação permite que espécies etóxido

adsorvidas na superfície combinem-se para a formação de n-butanol por meio de reações de condensação.

A Figura 107 apresenta os rendimentos globais obtidos na conversão de etanol sobre óxido de alumínio e observa-se que, a 300° C, existe uma grande proporção de éter etílico, que é reduzida com o incremento da temperatura. Além disso, comportamento oposto é observado em relação ao etileno, que tem seu rendimento aumentado de maneira significativa com a elevação da temperatura. Esses resultados são consistentes com a literatura; Knozinger (1993) verificou que a desidratação de etanol pode ser intramolecular ou intermolecular de acordo com a temperatura de reação utilizada, e que, em reações de etanol a temperatura inferior a 300° C, a formação de éter etílico é favorecida.

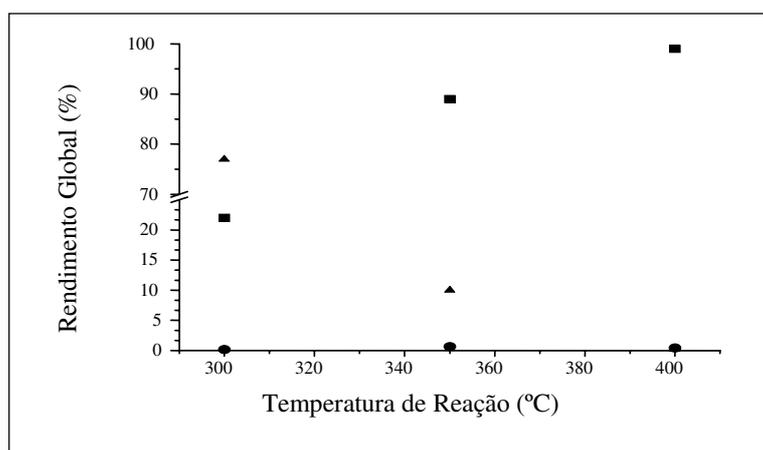


Figura 107. Rendimento global de produtos oriundos da conversão de etanol a 300°C sobre óxido de alumínio. (■) etileno, (●) acetaldeído e (▲) éter etílico.

Realizaram-se testes em branco, com a finalidade de verificar a contribuição da catálise homogênea nesse sistema, e verificou-se que, a temperaturas de 300° C a 400° C, as conversões foram, no máximo, 0,5% e apenas acetaldeído foi obtido. Com o objetivo de tornar mais claro o texto a taxa de consumo de etanol para formar o produto i, será chamada simplesmente de taxa de conversão.

A Figura 108 apresenta a taxa de conversão de etanol sobre hidrotalcita HT20K500. Observa-se que, a 300° C e 350° C, o produto obtido em maior quantidade é o éter etílico, seguido de n-butanol e acetaldeído; o etileno não foi detectado quando a reação foi realizada a 300° C. Como esperado o incremento da temperatura de reação levou a um

aumento da taxa de conversão em produtos. O comportamento de aumento da formação de etileno é semelhante àquele verificado na conversão de etanol sobre óxido de alumínio; ou seja, a proporção de etileno referente à taxa total de consumo de etanol aumenta significativamente com o incremento da reação. O aumento da taxa de reação de éter etílico ocorre devido o incremento significativo da taxa de conversão com o aumento da temperatura de reação, pois a proporção da taxa de conversão em éter etílico se reduz com este incremento. Este mesmo efeito de redução da proporção de éter etílico é observado na reação de etanol sobre o óxido de alumínio. A presença do ânion OH^- na superfície favorece a formação de éter etílico segundo Knozinger (1993), isto pode explicar a redução da formação de éter etílico com o aumento da temperatura de reação, pois o aumento da temperatura de reação favorece a eliminação dos ânions OH^- da superfície na forma de H_2O . Do mesmo modo o aumento da taxa de conversão em acetaldeído associa-se ao incremento da temperatura de reação, pois a proporção deste produto mantém-se constante em todas as temperaturas de reação. Verificou-se que hidrotalcitas HT20K500 apresentam elevada densidade de sítios de média basicidade que participam da formação de acetaldeído; que segundo Idriss et al (1993) são necessários à eliminação do cátion H^+ e do hidreto H^- . O aumento da temperatura de reação favorece a quebra das ligações responsáveis pela formação de todos os produtos resultando em um aumento significativo das taxas de reação. Como resultado observa-se uma redução no rendimento de éter etílico, pois os ânions OH^- da superfície são eliminados com o incremento da temperatura de reação, enquanto que um aumento na formação de acetaldeído e n-butanol são observados devido ao favorecimento da quebra das ligações com o hidreto e das ligações C-O e C-H responsáveis pela formação do n-butanol.

Uma análise das taxas relativas, ou seja, a razão entre a taxa do produto i e a taxa total revela que a formação de etileno tem um aumento significativo com o incremento da temperatura de reação, que podem estar associados à quebra das ligações C-O e C-H. O rendimento de éter etílico se reduz com o incremento da temperatura da temperatura de reação, possivelmente pela redução dos ânions OH^- da superfície que contribuem para sua formação. Os rendimentos de acetaldeído e n-butanol apresentam um leve aumento com a elevação da temperatura de reação e são proporcionais; também foram detectados traços de crotonaldeído quando a reação ocorreu a 400°C , o que demonstra que a formação de

butanol ocorre pela condensação aldólica de acetaldeído, uma vez que um aumento na formação de acetaldeído resulta em um aumento de n-butanol.

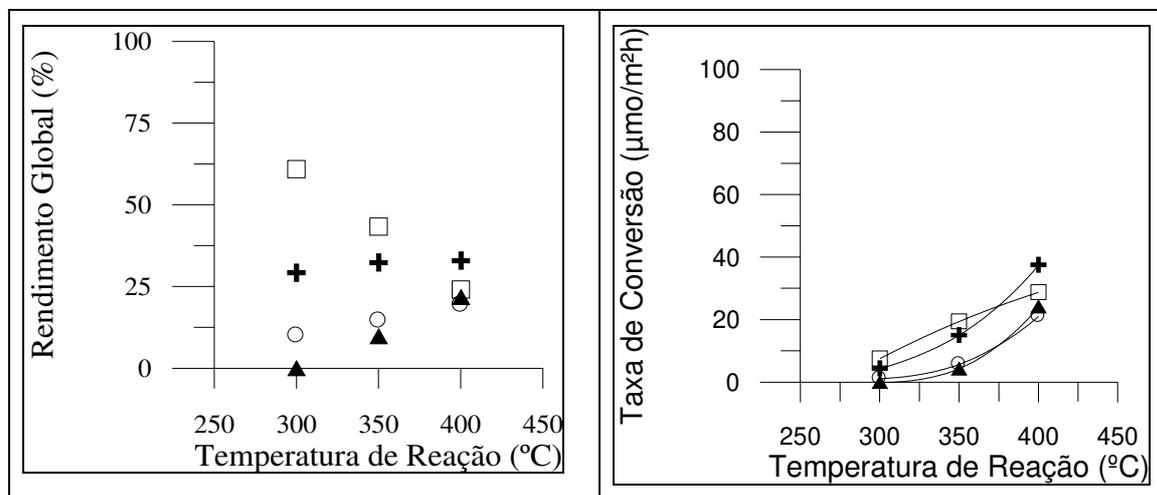


Figura 108. Taxa de reação e rendimento dos produtos de reação do etanol sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT20K calcinados a 500° C; efeito da temperatura de reação na distribuição de produtos. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

A Figura 109 apresenta as taxas de conversão de etanol em produtos da reação de etanol sobre hidrotalcitas série HT25Na calcinada a 800° C. Todos os produtos apresentam um aumento em sua taxa de conversão com a elevação da temperatura de reação. A exceção do etileno e éter etílico todos os produtos apresentaram um máximo rendimento quando o reator foi operado a 350°C.

As taxas relativas de reação demonstram um aumento significativo no rendimento de etileno, com a elevação da temperatura de reação que leva à quebra das ligações C-O e C-H responsáveis pela formação deste produto. Ao mesmo tempo observa-se uma redução contínua do rendimento de éter etílico possivelmente devido à redução da concentração dos ânions OH⁻. Este comportamento é consistente com os estudos realizados por Knozinger (1993) em óxidos simples, em que o incremento da temperatura de reação leva a redução do rendimento de éter etílico e a aumento de etileno. Acetaldeído e n-butanol apresentam um aumento da taxa relativa com o incremento da temperatura de reação de 300°C para 350°C e esta se reduz com a elevação da temperatura para 400°C e apresenta traços de crotonaldeído, este resultado é consistente com o mecanismo de reação apresentado no item 2.8.3, onde a formação de n-butanol ocorre pela condensação aldólica do acetaldeído.

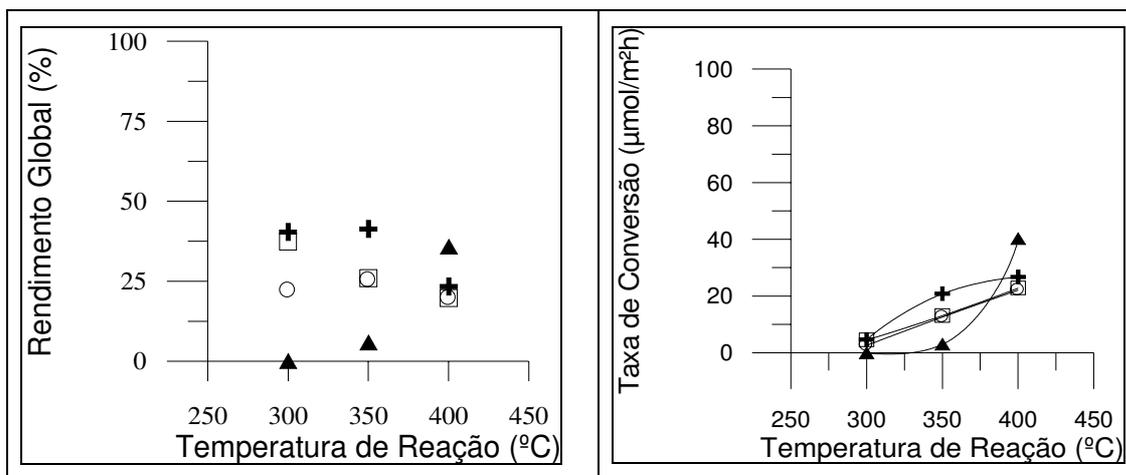


Figura 109. Taxa de reação e rendimento dos produtos de reação do etanol sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT25Na calcinados a 800° C; efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (◻) éter etílico e (⊕) n-butanol.

As taxas de conversão de etanol em dos produtos oriundos da conversão de etanol sobre materiais do tipo hidrotalcita série HT33NH calcinados a 650° C, são apresentados na Figura 110. Observa-se que éter etílico foi formado em maior quantidade, seguido de n-butanol, acetaldeído e etileno. Novamente verificamos, para éter e etileno, um comportamento do rendimento semelhante àquele observado no óxido de alumínio, em que o primeiro sofre uma redução significativa, com o aumento da temperatura de reação, e o segundo, um forte aumento. O aumento das taxas de conversão em produtos é observado em todos os produtos. Observa-se também a presença de etileno quando o material foi submetido à reação a 300° C. As taxas relativas de acetaldeído e n-butanol são proporcionais e aumentam com o incremento da temperatura de reação demonstrando como já visto, que o n-butanol é formado pela condensação aldólica de acetaldeído. Já o etileno apresenta um aumento significativo de sua taxa de conversão com a elevação da temperatura, enquanto uma redução é observada no caso do éter etílico. Materiais sintetizados com amônio como agente precipitante apresentaram, quando calcinados a 650°C quantidades significativas de sítios de fraca basicidade, que demonstra a presença do ânion OH⁻ na superfície, e que é responsável pela formação do éter etílico. O aumento da temperatura de reação leva à redução destes ânions com conseqüente redução do rendimento de éter etílico.

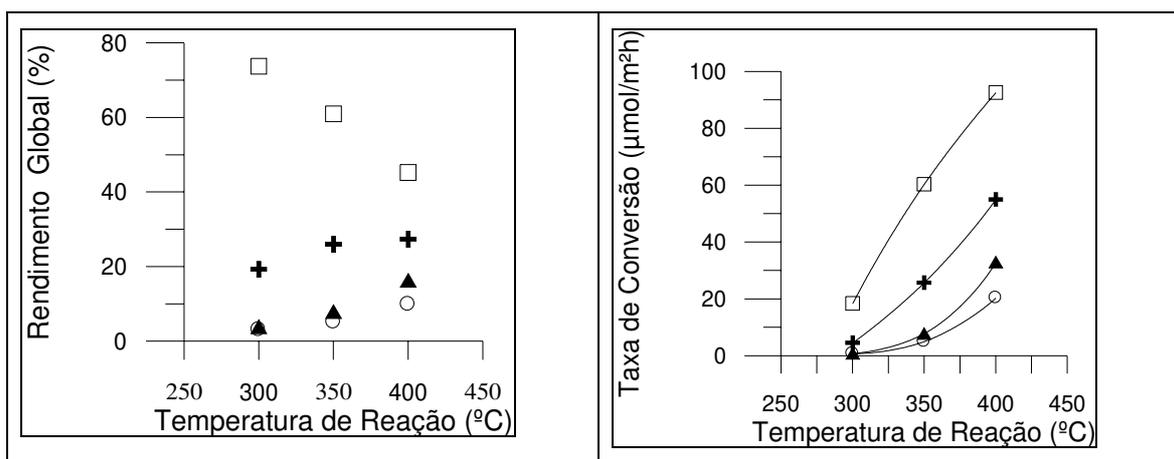


Figura 110. Efeito da temperatura de reação sobre a taxa de conversão e rendimento global, sobre hidrotalcitas série HT33NH calcinadas a 650° C na distribuição dos produtos. (▲) acetaldeído, (○) etileno, (□) éter etílico e (+) n-butanol.

Quando se compararam os resultados das hidrotalcitas com aqueles obtidos nos óxidos puros, ou seja, alumina e óxido de magnésio, observou-se que a presença de Mg no óxido misto desfavorece a formação de etileno, uma vez que o maior rendimento de etileno foi constatado na alumina quando operada a 300° C. Observou-se, também, que o maior rendimento de éter etílico foi verificado nos óxidos mistos, ou seja, a presença de Mg no óxido favorece a formação de éter. O acetaldeído apresentou rendimento de 100% no óxido de magnésio, no entanto, sua conversão foi muito baixa. Comparando-se os resultados entre os óxidos mistos e a alumina, verifica-se que o maior rendimento é obtido em óxidos mistos, o que demonstra que, na formação de acetaldeído, a presença do cátion alumínio reduz a força do ânion O^{2-} . Por fim, quando se analisa o n-butanol, verifica-se sua ausência completa em alumina e óxido de magnésio, quando estes reagem a 300° C e 350° C. A 400° C, detecta-se a presença de n-butanol em óxido de magnésio, porém, nos óxidos mistos, sua presença é significativa, demonstrando que efetivamente os cátions Mg e Al estão envolvidos na formação desse produto.

A Figura 111 apresenta o efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série K calcinadas a 500° C na conversão de etanol a 300° C. Verifica-se que, em todas as razões molares utilizadas, o éter etílico é a espécie formada em maior quantidade, e o incremento desse teor provoca aumento no rendimento, variando de 60% a 68%, com crescimento da razão molar de 0,20 para 0,25 e se mantém constante com a elevação desta razão para 0,33. Esse aumento no rendimento de éter etílico é acompanhado por uma

redução contínua do rendimento de n-butanol, de cerca de 29% para 19%, com o crescimento da razão molar de 0,20 para 0,33. Quanto ao acetaldeído, se observa uma redução do rendimento, quando a razão molar é aumentada de 0,20 para 0,25, e este aumenta com o incremento da razão molar para 0,33. Verifica-se que, independentemente do teor de alumínio existente na amostra, a formação de éter etílico é favorecida, sendo que o aumento desse teor provoca incremento no rendimento do produto, intensificando o seu efeito desidratante.

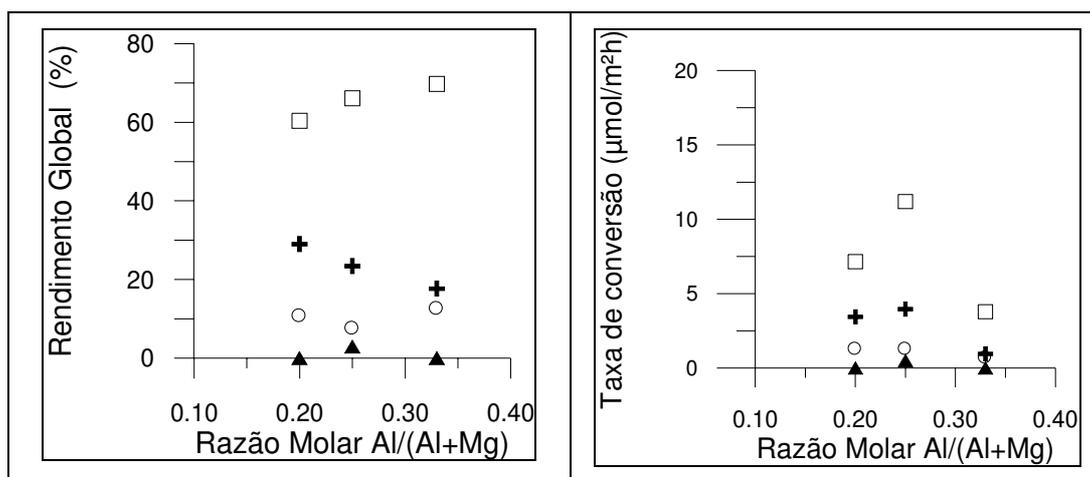


Figura 111. Conversão de etanol a 300°C sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 500° C. efeito da razão molar Al/(Al+Mg) sobre o rendimento global e a taxa de conversão em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

As taxas máximas de reação de todos os produtos foram observadas em hidrotalcitas de razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25. Uma análise da razão entre as taxas de conversão em produtos e as taxas totais, revela um aumento da formação de éter etílico com o incremento da razão molar de 0,20 para 0,33, demonstrando que mais ânions OH- estavam presentes na superfície, no entanto contraria os resultados obtidos na quimissorção de CO₂ que revelou uma baixa densidade de sítios de fraca basicidade, estes associados à presença de ânions OH- na superfície. Etileno foi identificado somente na amostra de razão molar igual a 0,25. Observou-se que tanto o rendimento de n-butanol como o de acetaldeído diminuiu com o aumento da razão molar de 0,20 para 0,25, demonstrando que o n-butanol é formado a partir da condensação aldólica do acetaldeído, no entanto o incremento da razão molar de 0,25 para 0,33 leva a uma redução do rendimento de n-butanol na mesma proporção do aumento de acetaldeído. O aumento do rendimento de acetaldeído pode estar

associado à proporção de sítios de média e forte basicidade, o primeiro se reduz com o incremento do teor de alumínio enquanto o segundo aumenta significativamente.

As análises de adsorção de CO₂ revelaram que em hidrotalcitas série potássio calcinadas a 500°C, que o incremento da razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25 resulta em um aumento da densidade de sítios de fraca, média e forte basicidade, sendo mais significativo em sítios de fraca basicidade que contribuem na formação do éter etílico; a taxa de conversão neste produto é bastante reduzida quando o razão molar é aumentada para 0,33, o qual apresentou baixíssima densidade de sítios de fraca basicidade, apesar de seu rendimento aumentar com o incremento do teor de alumínio. A elevada densidade de sítios de média basicidade, que representam os pares Al-O ou Mg-O, observada em hidrotalcitas de razão molar 0,25 contribui para a presença de etileno, que não é identificado em reações sobre os óxidos mistos a baixas temperaturas.

A Figura 112 apresenta o rendimento global e a taxa de conversão de etanol a 350°C em produtos, sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 500°C, com o objetivo de verificar o efeito do teor de alumínio na distribuição de seus produtos. O aumento da temperatura de reação para 350°C leva a um aumento significativo das taxas de conversão em todos os produtos. Observa-se que o éter etílico é o produto obtido em maior quantidade em todos os teores de alumínio utilizados; porém, ao contrário do da reação a 300°C, esse produto apresenta um ponto máximo, que coincide com a hidrotalcita de razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25. Esse comportamento foi observado também na conversão desses materiais. O etileno apresentou um aumento contínuo de rendimento de 9,8% para 14,4%, com o incremento da razão molar. O n-butanol apresentou uma pequena redução em seu rendimento, de 32% para 30%, com o aumento da razão molar de 0,20 para 0,33, apresentando, quando a amostra tem razão molar 0,25, o rendimento de 27%. Com o aumento da razão molar de 0,20 para 0,33, o acetaldeído apresenta uma leve elevação em seu rendimento, de 15,4 para 17%, também apresentando um ponto mínimo, de cerca de 7,5%, quando o sólido possui razão molar igual a 0,25. O éter etílico, por sua vez, apresenta um ponto máximo de 53%, em sólidos de razão molar 0,25.

As taxas de reação, assim como o rendimento global revelaram que o éter etílico é o produto formado em maior quantidade seguido por n-butanol, acetaldeído e etileno. O rendimento revelou um aumento da formação de éter etílico com o incremento da razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25, no entanto uma redução deste rendimento é vista

quando a razão molar é aumentada para 0,33, este resultado é consistente com a redução significativa da densidade de sítios de fraca basicidade que combinada ao aumento da temperatura de reação reduz a formação de éter etílico.

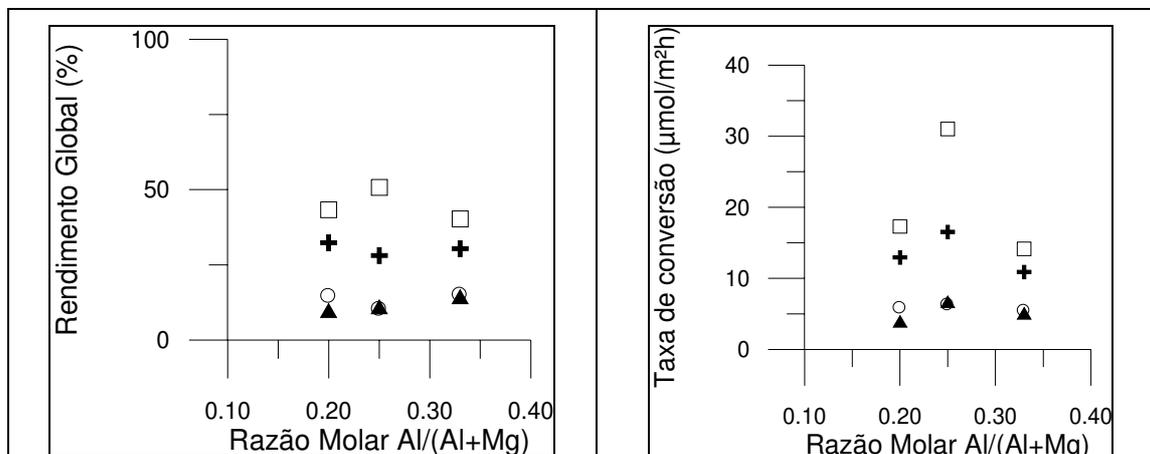


Figura 112. Rendimentos globais sobre hidrotalcitas série K calcinadas a 500° C e utilizadas na conversão de etanol a 350° C; efeito do teor de alumínio. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

O incremento da razão molar 0,20 para 0,33, levou a um aumento contínuo do rendimento de etileno este resultado é distinto daquele obtido por Diez et al (2003) o qual ao testar a reação de propanol sobre hidrotalcitas de razões molares Al/(Al+Mg) de 0,1 a 0,9, verificou um aumento da taxa de formação de propileno com o incremento da razão molar.

Os rendimentos de acetaldeído e n-butanol apresentaram comportamento semelhante, ou seja, o aumento da razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25 levou a uma redução proporcional da taxa destes produtos, o incremento desta razão para 0,33 elevou proporcionalmente suas taxas, permitindo concluir que o n-butanol se forma a partir da condensação de acetaldeído. A redução de acetaldeído observado na amostra de razão molar igual a 0,25 pode estar associada a uma adsorção de CO₂ permanente elevada, esta adsorção representa sítios básicos muito fortes, que podem inibir a taxa de conversão de acetaldeído reduzindo assim a condensação aldólica e consequentemente obtenção de n-butanol.

Na Figura 113 são apresentados os efeitos da razão molar Al/(Al+Mg) nos rendimentos globais e nas taxas de conversão a 400° C de etanol, sobre hidrotalcitas da série potássio calcinadas a 500°C. Observa-se que para todos os produtos obtidos que as

maiores taxas de reação ocorrem em materiais de razão molar 0,25, enquanto que os rendimentos globais são máximos para éter etílico e etileno. Verifica-se que o aumento da razão molar de 0,20 para 0,25 leva a uma redução no rendimento de n-butanol e acetaldeído e um conseqüente aumento nos rendimentos de éter etílico e etileno.

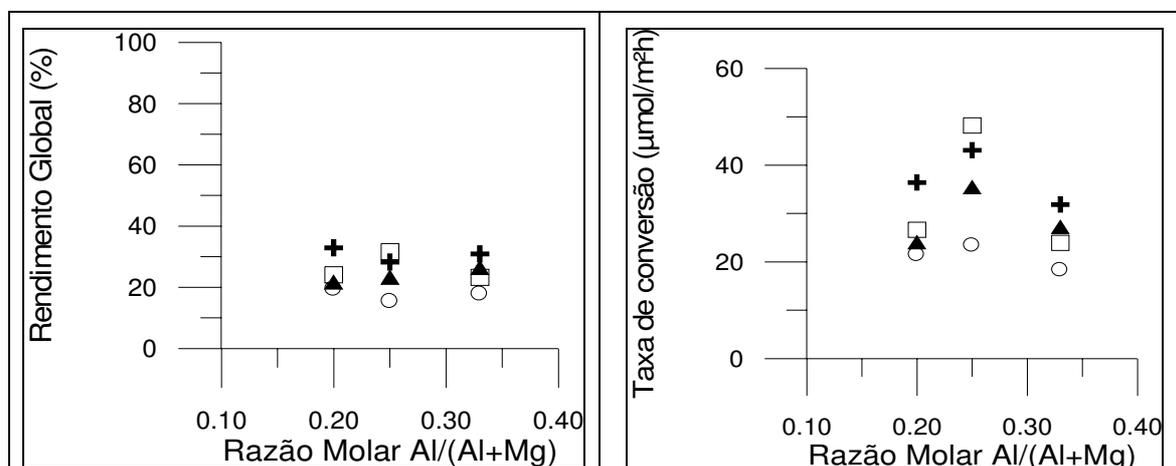


Figura 113. Rendimentos globais sobre hidrotalcitas série K calcinadas a 500° C e utilizadas na conversão de etanol a 400° C; efeito do teor de alumínio. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

Os rendimentos revelaram um contínuo aumento de etileno com o incremento do teor de alumínio. Acetaldeído e n-butanol apresentaram uma redução proporcional de seus rendimentos com o incremento da razão molar Al/(Al+Mg) 0,20 para 0,25, este rendimento aumentou com a elevação da razão molar para 0,33. Este comportamento já foi observado quando o reator operou a 350°C. O éter etílico apresentou um comportamento semelhante àquele observado na amostra operada a 350°C, ou seja, um aumento de seu rendimento com o incremento da razão molar de 0,20 para 0,25 e em seguida se reduziu com a elevação desta razão para 0,33.

Na Figura 114, são apresentados os rendimentos globais e taxas de conversão de etanol a 350°C em produtos, sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 650° C. Observa-se, no sólido de razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20, que os rendimentos éter e n-butanol são coincidentes (cerca de 42%) e o acetaldeído forma-se em maior quantidade que o etileno. O aumento da razão molar para 0,25 leva à rendimentos de 53% de éter, 31% de n-butanol e cerca de 8% de etileno e acetaldeído. O aumento da razão molar para 0,33 leva a uma redução no rendimento de éter e n-butanol para 50% e 28%, respectivamente, acompanhada dos aumentos de etileno e acetaldeído. Comparando esses resultados com o da amostra

calcinação a 500° C e utilizada na conversão de etanol à mesma temperatura, no caso do etileno, verifica-se que hidrotalcitas contendo razão molar de 0,20 e 0,25 reduzem a quantidade formada desse produto com o aumento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C. O mesmo é observado em relação ao acetaldeído. O aumento da razão molar para 0,33, assim como o incremento da temperatura de calcinação, provoca melhora nos rendimentos desses produtos. No caso do n-butanol obtido a partir da reação sobre hidrotalcitas de razão molar igual a 0,20 e 0,25, é observada uma elevação do rendimento com o aumento da temperatura de 500° C para 650° C. O éter etílico, no entanto, apresentou tendência de queda em seu rendimento a partir das hidrotalcitas de razão molar igual a 0,20, e de alta nas demais.

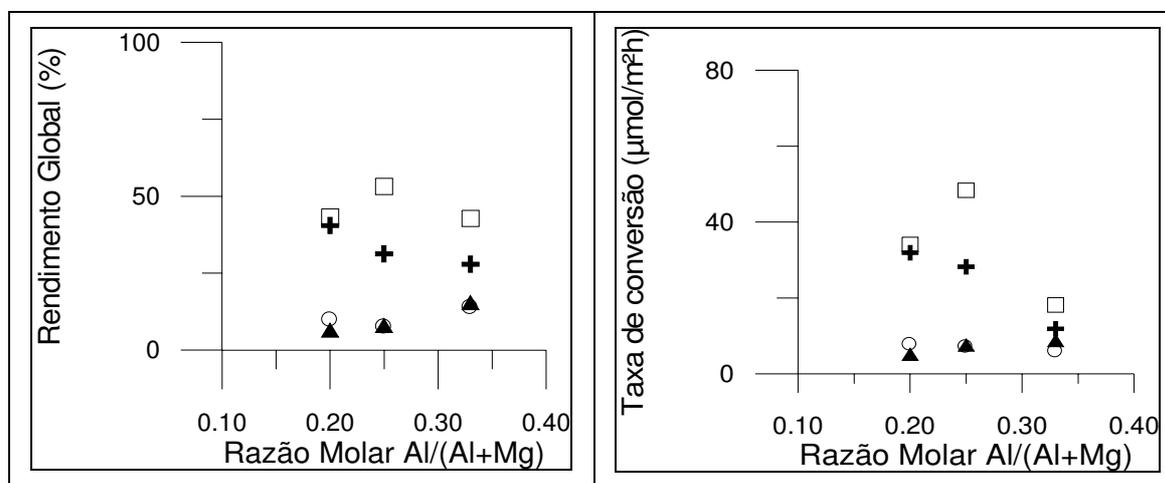


Figura 114. Rendimentos globais e taxa de conversão em produtos de etanol a 350°C, sobre hidrotalcitas da série K calcinadas a 650° C; efeito da razão molar Al/(Al+Mg). (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

Os rendimentos destes materiais revelaram que o contínuo incremento do teor de alumínio leva a um aumento do rendimento de etileno, enquanto que o éter etílico apresenta uma elevação quando a razão molar Al/(Al+Mg) é aumentada de 0,20 para 0,25 e depois se reduz quando ocorre o incremento desta razão para 0,33; este fato pode estar associado à densidade máxima de sítios de fraca basicidade identificada na amostra de razão molar igual a 0,25. Acetaldeído e n-butanol apresentam comportamento semelhante entre si, ou seja, o incremento da razão molar de 0,20 para 0,25, leva a uma redução proporcional do rendimento que pode estar associada ao aumento da adsorção permanente de CO₂, que representa sítios básicos muito fortes, estes podem inibir a formação de acetaldeído e consequentemente reduzir a formação de n-butanol por condensação aldólica. O aumento

da razão molar para 0,33 levou a uma redução dos sítios básicos muito fortes levando a um aumento mais acentuado do rendimento de acetaldeído e mais leve de n-butanol. O rendimento de éter etílico aumenta com o incremento da razão molar de 0,20 para 0,25, que é consistente com o aumento da densidade de sítios de fraca basicidade neste intervalo. A elevação da razão molar para 0,33 leva a uma redução do rendimento deste produto, o mesmo sendo observado em relação à densidade de sítios de fraca basicidade.

A Figura 115 apresenta a taxa de conversão etanol a 350°C e o rendimento global dos produtos obtidos, sobre hidrotalcitas série Na calcinadas a 500° C. Observa-se que o éter etílico apresenta-se em maior quantidade, cerca de 56% e 52%, quando o sólido possui razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20 e 0,33, respectivamente. O n-butanol vem em seguida, com rendimentos de 20% e 28% em sólidos de razão molar igual a 0,20 e 0,33, respectivamente. Tanto a taxa de conversão como o rendimento de éter etílico apresentam comportamento oposto àquele observado para a hidrotalcita sintetizada com potássio, no qual o éter etílico apresenta quantidades máximas em hidrotalcita de razão molar igual a 0,25.

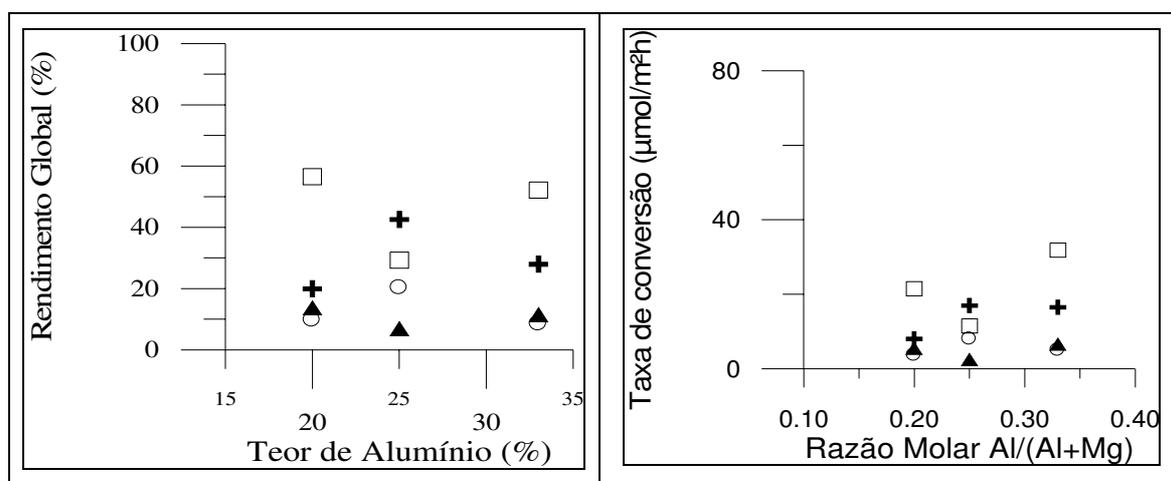


Figura 115. Efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série Na calcinadas a 500° C na taxa de conversão de etanol a 350°C e rendimento global em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

O n-butanol e acetaldeído apresentam comportamento semelhante, ou seja, o incremento da razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25 leva a um aumento dos rendimentos e taxas de conversão nestes produtos.

Os rendimentos, ao contrário do resultado apresentado na série potássio, revelam um comportamento semelhante para etileno e éter etílico, ou seja, o incremento da razão

molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25 resulta em uma redução proporcional do rendimento que aumenta proporcionalmente com o incremento da razão molar para 0,33. Já acetaldeído e n-butanol apresentam um aumento proporcional de rendimento com o incremento da razão molar de 0,20 para 0,25, e se reduz proporcionalmente com o aumento da razão molar para 0,33, este comportamento é oposto àquele observado na série potássio.

O aumento da temperatura de calcinação para 650°C, levou a um aumento das taxas de consumo de etanol para formar os produtos, conforme mostrado na Figura 116. Observa-se que as taxas de reação em éter etílico e etileno diminuem com o aumento da razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25, o mesmo ocorre com os rendimentos globais, o incremento da razão molar para 0,33 leva a um aumento tanto do rendimento como da taxa de consumo de etanol sendo mais acentuado para o éter etílico. Já acetaldeído e n-butanol apresentam um aumento tanto da taxa de consumo de etanol quanto do rendimento com o incremento da razão molar de 0,20 para 0,25 seguida por uma redução de ambos quando esta razão molar é aumentada para 0,33.

A hidrotalcita de razão molar igual a 0,33 apresentou uma densidade significativa de sítios de fraca basicidade, responsáveis pela formação de éter etílico, a densidade destes sítios foi bem maior do que aquela observada na hidrotalcita série potássio, assim como a taxa de consumo de etanol para formar este produto. Assim como na série potássio, a formação de n-butanol parece ocorrer segundo a condensação aldólica do acetaldeído, pois as taxas de consumo de etanol de ambos apresentam um máximo quando a hidrotalcita possui razão molar igual a 0,25.

Segundo Dumitriu et al (1999) a reação de cicloexanol sobre hidrotalcitas calcinadas pode ser utilizada para caracterizar a basicidade do catalisador, por não apresentar reações de condensação aldólica. A realização desta reação sobre a hidrotalcitas da série sódio calcinadas a 650°C, revelou que a amostra contendo razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25 apresenta maior basicidade, devido ao maior rendimento de cicloexanona. Os resultados obtidos com a reação de etanol são consistentes com estes resultados, pois o material contendo razão molar 0,25 apresentou maior rendimento de acetaldeído se comparado ao de etileno.

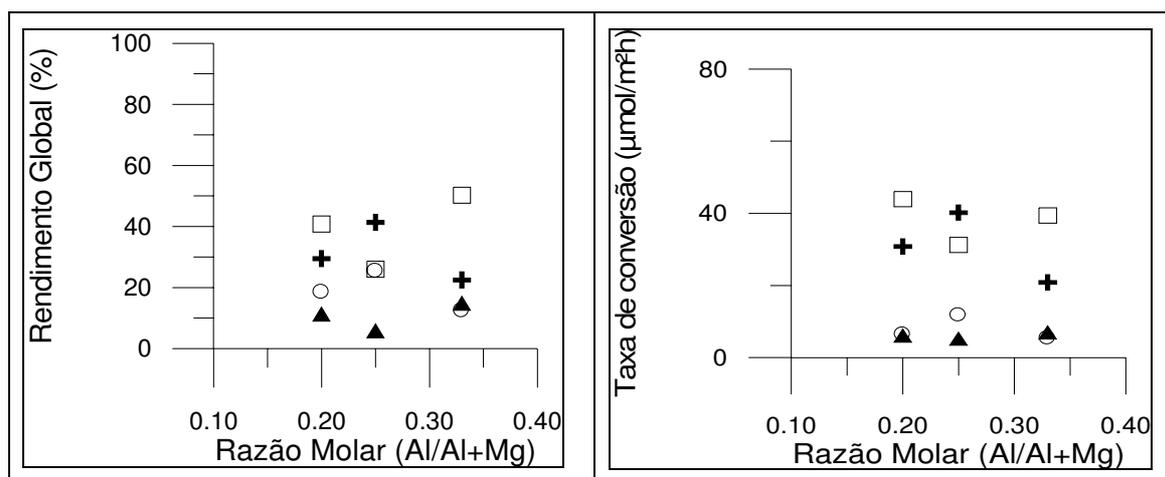


Figura 116. Efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série Na calcinadas a 650° C na taxa de conversão de etanol a 350°C e rendimento global em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

O aumento da temperatura de calcinação para 800°C levou a uma redução das taxas de conversão em produtos, conforme mostrado na Figura 117. O aumento da razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20 para 0,25 levou a uma redução das taxas de etileno e éter etílico; este comportamento tem sido observado em todos os materiais da série sódio, assim como o aumento das taxas de conversão nestes produtos com o incremento da razão molar para 0,33.

Acetaldeído e n-butanol, novamente têm sua taxa de conversão aumentada quando a razão molar é elevada de 0,20 para 0,25, o incremento desta razão para 0,33 leva a uma redução tanto da taxa de conversão como do rendimento destes produtos. A semelhança entre as tendências de acetaldeído e n-butanol indicam que este último é formado pela condensação aldólica do acetaldeído.

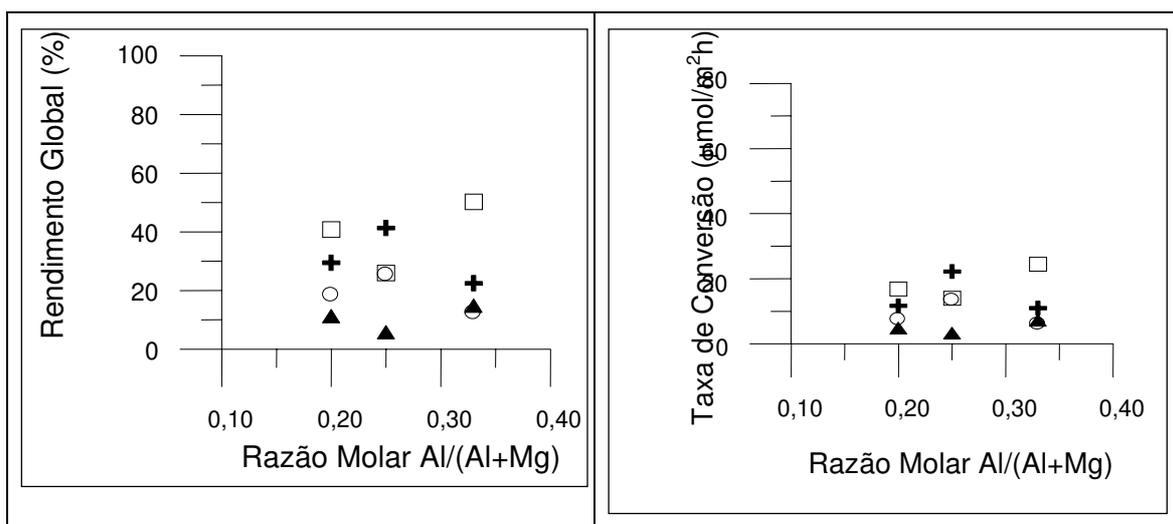


Figura 117. Efeito da razão molar Al/(Al+Mg) em hidrotalcitas da série Na calcinadas a 800° C na taxa de conversão de etanol a 350°C e rendimento global em produtos: (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (⊕) n-butanol.

Analisando os resultados dessas duas séries, verifica-se que hidrotalcitas de razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25 apresentam características distintas das demais amostras independente da temperatura de calcinação ou de reação. Na série potássio, estas distinções foram associadas à elevada densidade de sítios de fraca basicidade que foi bastante significativa em materiais calcinados a 500°C contribuindo para um aumento na formação de éter etílico. No entanto as amostras da série sódio apresentaram em todas as temperaturas de calcinação um maior rendimento de n-butanol, que foi formado a partir da condensação aldólica de acetaldeído; a reação de cicloexanol sobre estes materiais calcinados a 650°C revelou que a hidrotalcita de razão molar 0,25 apresentava maior basicidade, expressa na forma de rendimento de cicloexanona, esta basicidade contribuiu para a formação de acetaldeído que ao sofrer condensação aldólica resulta na formação de n-butanol.

Amostras das séries HT33K e HT33Na também apresentam em comum o fato de o aumento da temperatura de calcinação 500°C para 650°C provocar um aumento nos rendimentos de etileno e acetaldeído que se reduzem com o incremento da temperatura de calcinação para 800°C, enquanto que mínimas quantidades de éter e n-butanol, são formadas a 650°C.

A Figura 118 apresenta o rendimento e as taxas de conversão em produtos da reação de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas da série NH e o que se nota é que o produto obtido em maior quantidade foi o éter etílico, independentemente da temperatura de calcinação utilizada. Em seguida, tem-se n-butanol, etileno e acetaldeído. As taxas de reação em etileno, éter etílico e n-butanol se reduzem enquanto um leve aumento de acetaldeído é observado com o incremento da temperatura de calcinação. Quando os sólidos foram utilizados a 300° C e 400° C, o mesmo comportamento foi observado.

Os rendimentos de todos os produtos mantêm-se constantes quando a temperatura de calcinação é elevada de 500°C para 650°C, no entanto o incremento da temperatura para 800°C resulta em um aumento significativo dos rendimentos de acetaldeído e etileno e redução de éter etílico e n-butanol.

A quimissorção de CO₂ revelou que o incremento da temperatura de calcinação de 500° C para 650° C leva a redução na densidade de sítios básicos, que aumenta quando ocorre o incremento da temperatura para 800° C/ em todas as temperaturas de calcinação foi verificada uma densidade significativa de sítios de fraca basicidade, o que pode explicar as elevadas taxas de reação de éter etílico. A calcinação de hidrotalcitas série NH a 800°C resulta em segregação de fases, ou seja, a formação de uma fase de MgO e outra de aluminato de magnésio; a fase segregada de MgO pode contribuir para o aumento da taxa de reação de acetaldeído, porém reduz a formação de n-butanol por condensação aldólica uma vez não foi detectada a presença de n-butanol na reação de sobre o MgO puro.

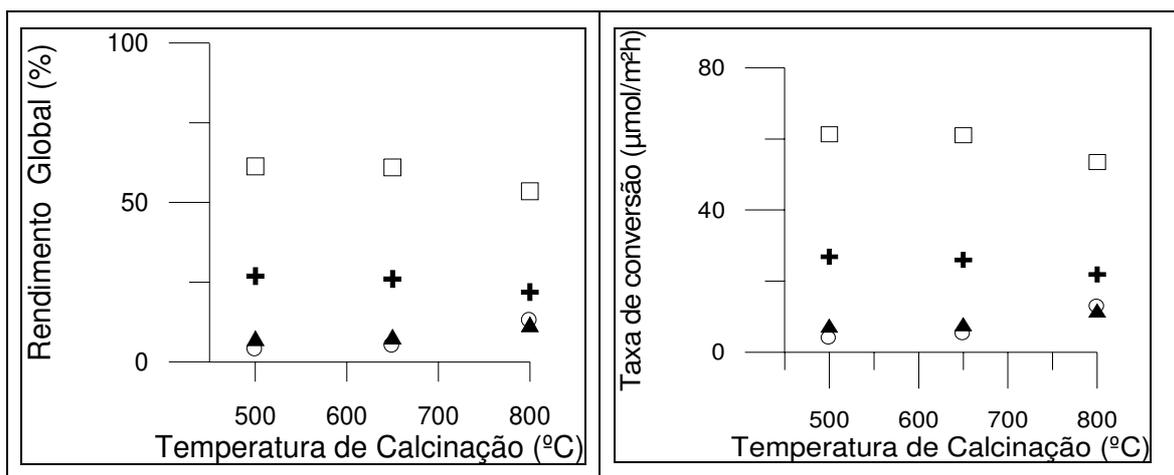


Figura 118. Efeito da temperatura de calcinação, na taxa de conversão e rendimento global de produtos, na conversão de etanol a 350° C sobre hidrotalcitas série NH:(▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (+) n-butanol.

Na Figura 119, são apresentadas as taxas de conversão e os rendimentos globais em produtos da reação de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas contendo 33% de magnésio e calcinadas a 650° C, com o objetivo de verificar a influência do agente precipitante no rendimento dos produtos. Observa-se que a substituição de sódio por potássio como agente precipitante provoca uma redução de 54% para 41% no rendimento de éter etílico; acetaldeído e etileno apresentaram um aumento no rendimento de 9% para 16% e de 7% para 14%, respectivamente; com essa substituição, no caso de n-butanol, esse aumento foi pequeno, variando de 28,7% para 28,9%. A substituição do agente por amônio aumenta de maneira significativa o rendimento de éter etílico, passando para 61%; quanto aos demais produtos, a redução é bastante significativa.

As taxas de consumo de etanol para formar todos os produtos apresentam uma redução com a substituição do sódio pelo potássio como agente precipitante. As análises de quimissorção de CO₂ revelaram uma forte redução da densidade de sítios básicos fracos com a substituição de sódio por potássio, como agente precipitante, o que pode explicar a redução significativa da formação de éter etílico. A substituição de potássio por amônio no agente precipitante leva a um aumento da densidade de sítios fracos que é comprovada pelo incremento de éter etílico.

As taxas de conversão em n-butanol apesar de apresentarem uma redução significativa com a substituição de sódio por potássio, possuem uma proporção em relação à taxa total constante. A densidade de sítios de média basicidade se manteve constante com a substituição de sódio por potássio como agente precipitante, ocorreu também um leve aumento da densidade de sítios fortes, a combinação destes sítios que participam da formação de n-butanol pode explicar o comportamento observado. A substituição do potássio por amônio leva a um incremento significativo da taxa de conversão, porém sua proporção em relação à taxa total mantém-se praticamente constante.

As reações simples de formação de etileno e acetaldeído apresentaram taxas bastante próximas quando o agente precipitante sódio é substituído pelo potássio, porém suas proporções em relação à taxa total aumentam significativamente, o que pode estar

associado à distribuição dos cátions Al e Mg, respectivamente, na superfície pois o ânion oxigênio ligado a estes metais apresenta forças de interação distintas devido às diferenças de eletronegatividade. A substituição do agente precipitante por amônio leva a um aumento das taxas de conversão associadas ao próprio aumento da taxa total da reação, pois a proporção da taxa de conversão nestes produtos em relação à taxa total apresenta uma redução que pode estar associada à diminuição de sítios de média basicidade observados pela quimissorção de CO₂.

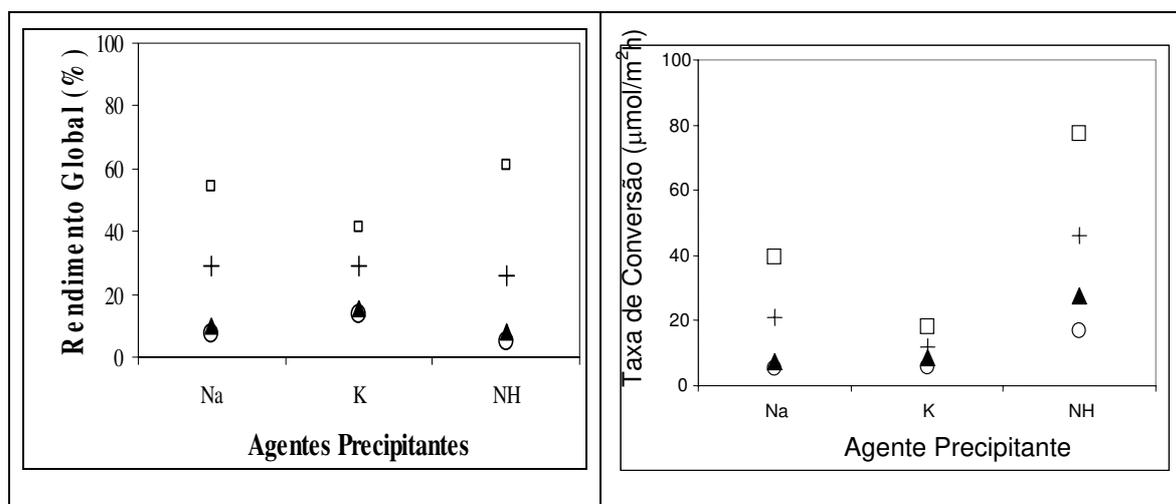


Figura 119. Efeito da substituição do agente precipitante, na taxa de conversão e rendimento global de produtos, da conversão de etanol a 350° C sobre hidrotalcitas calcinadas a 650°C, contendo 33 % de magnésio substituído. (▲) etileno, (○) acetaldeído, (□) éter etílico e (+) n-butanol.

Comparando as amostras contendo 33% de magnésio substituído, porém sintetizadas com agentes precipitantes diferentes, observa-se que o rendimento de etileno se reduz da seguinte maneira: HT33K > HT33Na > HT33NH. Essa tendência também é observada em relação aos produtos n-butanol e acetaldeído; no entanto, quando se analisa o éter etílico, observa-se um comportamento oposto, no qual a formação de éter é maior em amostras sintetizadas com amônio, que, segundo análise de fluorescência de raios X, apresentou maior teor de alumínio.

Comparando-se as densidades dos sítios básicos dessas hidrotalcitas, observou-se que a substituição do cátion sódio por potássio no agente precipitante levou a redução da densidade de sítios de fraca basicidade (grupos OH), que é aumentada quando o cátion do

agente precipitante é substituído por amônio (Figura 119). Esses sítios contribuem na formação de éter etílico, e isso fica evidente quando se verifica que o rendimento de éter etílico diminui quando o agente precipitante sódio é substituído por potássio, e aumenta novamente quando o cátion passa a ser o amônio. Conforme mecanismos apresentados na seção 2.8, sabe-se que os produtos obtidos nessas reações envolvem basicamente a quebra de ligações O-H, e C-O. Dos materiais utilizados, salvo pequenas exceções, o éter etílico foi o produto mais favorecido. Na formação desse produto, existe a necessidade da ação conjunta de sítios para adsorção de duas moléculas, que são quebradas de maneiras diferentes, uma exige a quebra da ligação O-H e a outra, a quebra da ligação C-O.

Verificou-se que, para temperaturas de calcinação de 500° C e 650° C, o aumento do teor de magnésio substituído de 20% para 25% (Figuras 115 a 119) nas amostras reduz a formação de éter, o que indica que a presença do cátion magnésio contribui para a formação desse produto.

A formação de etileno leva em conta a quebra de uma ligação C-H e de uma ligação C-O; na primeira, existe a necessidade de um sítio básico, que pode ser representado pelo oxigênio estrutural, e a segunda necessita da presença de cátion metálico para ocorrer. Como observado na alumina, o etileno é o principal produto, demonstrando que o cátion alumínio favorece a formação desse produto. Analisando as hidrotalcitas, verificou-se que, na série K, o aumento do teor de alumínio levou a um aumento no rendimento de etileno.

Na formação de acetaldeído, existe a necessidade da quebra de uma ligação O-H e de outra C-H, como observado no óxido de magnésio. Apenas acetaldeído é identificado, porém as conversões obtidas são muito baixas; a inserção de alumínio na estrutura contribui para o aumento das conversões de etanol a acetaldeído. Na alumina, em que apenas ânions oxigênio e cátions alumínio estão presentes, as quantidades de acetaldeído observadas podem estar associadas à reação homogênea de etanol.

Na maioria dos sólidos utilizados o n-butanol apresentou um comportamento semelhante ao do acetaldeído, sugerindo sua formação por esta rota. A elevação da temperatura de reação levou a um aumento da taxa relativa de n-butanol, que ocorre, pois o este incremento de temperatura facilita a quebra das ligações dos produtos intermediários envolvidos em sua formação.

5. Conclusões

Com base nos resultados observados, e associando-os ao esquema de reação apresentados, pode-se considerar que:

Os difratogramas de raios X das amostras de hidrotalcita, nas formas originais e calcinadas, apresentaram os padrões de difração reportados na literatura, demonstrando que hidrotalcitas foram efetivamente obtidas durante a síntese. O aumento do tempo de calcinação de 2 para 24 horas a temperaturas de 500 a 800°C nestes materiais não modificou a estrutura da fase de óxido misto obtida com a calcinação, à exceção da hidrotalcita série NH que, quando calcinada a 800° C, intensificou a fase espinélio já detectada quando calcinada por duas horas.

A calcinação de hidrotalcitas a temperaturas de 500° C a 800° C leva a um aumento significativo da área superficial do sólido, as quais diminuem com o aumento da temperatura de calcinação. A adsorção de N₂ nestes materiais também revelou a ausência de microporos.

A adsorção de CO₂ revelou que todos os materiais calcinados a 500°C, a exceção das hidrotalcitas da série NH, apresentam maior adsorção permanente, ou seja, mantêm maiores quantidades de CO₂ que não são desorvidas com tratamento por uma hora a 400°C sob vácuo.

Hidrotalcitas contendo 20% e 25% de magnésio substituído por alumínio apresentaram tendências semelhantes quanto à basicidade total, ao serem calcinadas entre 500°C e 800°C, ou seja, o aumento da temperatura de calcinação levou a uma redução da basicidade enquanto o incremento do teor de alumínio resultou em um aumento da basicidade. Já o aumento do teor de magnésio substituído para 33% leva a um aumento contínuo da basicidade com o aumento da temperatura de calcinação. Estes resultados demonstraram que a hidrotalcita contendo 25% de magnésio substituído por alumínio e calcinada a 500°C mostrou-se o sólido mais básico entre os estudados.

Verificou-se em materiais sintetizados com bases de potássio e calcinados a 500°C que o incremento do teor de magnésio substituído de 20% para 25%, resulta em um aumento das espécies OH⁻ superficiais, que representam os sítios básicos fracos da amostra.

A elevação do teor de magnésio substituído para 33% reduz significativamente a presença destes sítios. Materiais calcinados a 650°C apresentam um aumento destes sítios com o incremento do teor de alumínio, enquanto materiais calcinados a 800°C apresentam comportamento oposto.

A densidade de sítios de média basicidade, representada pelos pares Mg-O e Al-O, aumentou com o incremento do teor de magnésio substituído por alumínio de 20% para 25%, independentemente da temperatura de calcinação utilizada; no entanto quando o teor de magnésio substituído foi elevado para 33%, observou-se uma redução destes sítios em amostras calcinadas a 500°C e 650°C e um aumento em amostras calcinadas a 800°C. Estes resultados demonstram que amostras com 20% e 25% de magnésio substituído apresentam uma maior densidade de pares Mg-O e Al-O expostos já quando calcinadas a 500°C e que materiais contendo 33% necessitam de temperaturas mais elevadas para aumentar a exposição destes sítios.

Os sítios de forte basicidade, representados pelos ânions isolados O^{2-} , foram observados em maior quantidade em hidrotalcitas contendo 25% de magnésio substituído e calcinadas a 500°C. Os resultados demonstraram que em amostras calcinadas a 650°C e 800°C, o incremento do teor de alumínio levou a um aumento da exposição destes sítios básicos fortes.

A substituição do agente precipitante em hidrotalcitas de razão molar $Al/(Al + Mg)$ igual a 0,33, não apresentou relação com a temperatura de calcinação, uma vez que cada agente precipitante apresentou um comportamento distinto em relação à sua basicidade. Hidrotalcitas sintetizadas com bases de sódio como agente precipitante, apresentaram uma redução da basicidade total com o incremento da temperatura de calcinação, enquanto que o material sintetizado com bases de potássio como agente precipitante apresentou efeito contrário, ou seja, aumento da basicidade com o incremento da temperatura de calcinação. Hidrotalcitas sintetizadas com bases de amônio apresentam uma redução de sua basicidade total com o incremento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C, comportamento semelhante àquele observado nas demais hidrotalcitas, no entanto o incremento da temperatura de calcinação para 800°C leva a um aumento significativo da basicidade, que pode estar associado ao início da segregação de fases, com a formação de óxido de magnésio e aluminato de magnésio, o primeiro contribuindo significativamente no aumento da basicidade.

A reação de cicloexanol sobre hidrotalcitas da série potássio calcinadas a 650°C, revelou que o material contendo 20% de magnésio substituído por alumínio apresentou maior rendimento de cicloexanona, o que foi associado à basicidade do material, seguido pelas amostras contendo 33% e 25% de magnésio substituído. Já hidrotalcitas da série sódio apresentaram maior basicidade quando continham 25% de magnésio substituído; este último resultado é semelhante àquele observado na literatura.

Estimativas efetuadas com correlações existentes na literatura, mostraram que as resistências às transferências de massa e calor internas e externas são desprezíveis em relação às resistências associadas às reações.

O aumento do tempo de calcinação de 2 para 24 horas levou a um aumento da conversão total de etanol sobre materiais calcinados a 500°C, enquanto as calcinações a 650°C e 800°C levaram a uma redução dessas conversões; este fato foi associado ao rearranjo estrutural ocorrido durante a calcinação, que torna a estrutura do material calcinado por 24 h semelhante à de um material calcinado a uma temperatura mais elevada por 2 horas.

A substituição de magnésio por alumínio numa estrutura do tipo brucita resulta em um óxido misto quando o material é calcinado, que ao ser utilizado na conversão de etanol leva a um aumento significativo das taxas de reação, sendo estas maiores do que as observadas para o óxido de magnésio mas menores do que aquelas para a alumina.

Hidrotalcitas da série K contendo 25% de magnésio substituído por alumínio, após calcinadas, apresentaram as maiores taxas globais de reação para todas as temperaturas de calcinação.

Hidrotalcitas calcinadas da série Na, de maneira geral, apresentaram aumento da taxa de reação com a elevação do teor de alumínio na amostra.

As maiores taxas de reação foram obtidas para os materiais sintetizados com agentes precipitantes contendo sódio e potássio, quando calcinados a 650°C, independente do teor de alumínio utilizado na amostra e em todas as temperaturas de reação. Já a utilização de bases de amônio como agente precipitante resultou em taxas mais elevadas para materiais calcinados a 500°C, quando utilizados na reação de conversão de etanol a 300°C e 350°C.

Em materiais sintetizados com bases de potássio como agente precipitante, e calcinados a 500°C, o éter etílico foi o produto obtido em maior quantidade em materiais contendo 25% de magnésio substituído por alumínio, os quais apresentaram elevada densidade dos sítios básicos fracos responsáveis por sua formação.

O incremento do teor de alumínio nas hidrotalcitas levou a aumento do rendimento de etileno. Em sua formação são necessárias as quebras das ligações C-H e C-O, que ocorrem na presença de ânions oxigênio e de cátions metálicos, preferencialmente o alumínio.

O comportamento das taxas de reação observado para acetaldeído e n-butanol, sugeriram que este último é formado pela condensação aldólica de acetaldeído, pois o aumento ou a redução das taxas de consumo de etanol para formar acetaldeído foi proporcional ao aumento ou redução da taxa de conversão em n-butanol.

Hidrotalcitas da série potássio com elevada adsorção permanente de CO₂, a qual representa a presença de sítios básicos muito fortes, apresentaram redução nas taxas de conversão em acetaldeído e conseqüentemente a redução de n-butanol por condensação aldólica.

As maiores taxas de consumo de etanol para formar acetaldeído e n-butanol, em hidrotalcitas da série sódio foram observadas em amostras calcinadas a 650°C e contendo 25% de magnésio substituído. Este resultado foi corroborado pela reação de cicloexanol sobre estes materiais, a qual revelou maior basicidade devido à formação de cicloexanona.

Elevadas taxas de conversão em éter etílico foram observadas em hidrotalcitas da série NH, que foram associadas a elevada densidade de sítios de fraca basicidade detectadas pela quimissorção de CO₂.

A substituição de bases de sódio por bases de potássio como agente precipitante em hidrotalcitas contendo 33% de magnésio substituído por alumínio, levou a uma redução da densidade de sítios de fraca basicidade e da formação de éter etílico; a substituição por bases de amônio aumentou a densidade de sítios fracos e a formação de éter etílico.

Os maiores rendimentos de acetaldeído foram obtidos em amostras calcinadas a 800° C. Em hidrotalcitas da série potássio, o maior rendimento de acetaldeído foi observado em amostras contendo 33% de magnésio substituído, enquanto na série sódio o maior rendimento foi observado em sólidos contendo 25% de magnésio substituído. No óxido

simples de magnésio, uma pequena quantidade de acetaldeído foi identificada e a inserção de alumínio contribuiu para o aumento de seu rendimento.

Os testes realizados durante este trabalho permitiram concluir que a formação de n-butanol sobre hidrotalcitas calcinadas dá-se através da condensação aldólica de acetaldeído, e que os sítios de média basicidade representados pelos pares Mg-O e Al-O contribuem significativamente para sua formação.

6. Sugestões de Trabalho

- Variar a massa de catalisador, com o objetivo de verificar a interferência da razão W/F (*weight/flow*) na reação de conversão de etanol;
- Realização de reações com pré-adsorção de CO₂, com o objetivo de identificar a atuação de determinados sítios na distribuição de produtos;
- Estudar o efeito da substituição ou adição de outros cátions ou ânions de compensação nas propriedades básicas do catalisador;
- Realizar espectroscopia de infravermelho *in situ* para identificar e quantificar as espécies carbonato presentes;
- A partir do sólido que apresentou melhor rendimento de n-butanol (HT25Na650), realizar estudo mais detalhado, com o objetivo de identificar as melhores condições em que n-butanol seja preferencialmente obtido.

Referências bibliográficas

ALLMANN, R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen: $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]_{x+}$. *Chimia*, v.24, n.3, p.99-108, 1970.

ANDRADE, RITA DE CÁSSIA DOS SANTOS. *Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 140 p. Tese (Mestrado).

ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J. M., PORRAS, A., URBANO, F. J. Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes. Study of the Dehydrogenation–Dehydration of 2-Propanol *Journal of Catalysis*, v.161, n.2, p.829-838, July 1996.

BERÉS, A., PÁLINKÓ, I., KIRICSI, I., NAGY, J. B., KIYOZUMI, Y., MIZUKAMI, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysts; synthesis and characterization. *Applied Catalysis A: General*, v.182, n.2, p.237- 247, June 1999.

BISH, D. L. Anion exchange in the pyroaurite group mineral takovite. Applications to otherhydroxide minerals. *Bulletin Mineralogie*, v.103, p.170-175, 1980. BUSCA G., LORENZELLI V., RAMIS G. WILLEY R. J. Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders. *Langmuir Table of Contents*, v.9, n.6. p1492-1499, junho 1993.

BOLGNINI, M., CAVANI, F., SCAGLIARINI, D., FLEGO, C., PEREGO, C., SABA, M. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. *Catalysis Today*, v. 75, p.103-111, 2002.

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v.11, n.2, p. 173-301, December 1991.

CHEN, Y. Z., LIAW, C. W., LEE, L. I. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium supported on calcined Mg/Al hydrotalcite. *Applied Catalysis A: General*, v.177, n.1. p.1-8, February 1999.

CORMA, A., FORNES, V., REY, F. Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. *Journal of Catalysis*, v.148, n.1. p. 205-212, July 1994a.

CORMA, A., IBORRA, S., PRIMO, J., REY, F. One-step synthesis of citrionitril on hydrotalcite derived base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.114, n.2. p.215-225, July 1994b.

DI COSIMO, J. I., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, v.178, n.2, p.499-510, September 1998.

DI COSIMO, J. I., APESTEGUÍA, C. R., GINÉS, M. J. L., IGLESIA, E. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.190, n.2, p.261-275, March 2000.

DIBLITZ, K., NOWECK, K., SCHIEFLER, J., BRASCH, A WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM.. WO Patent 96/23727. Ago. 8, 1996.

DÍEZ, V.K., APESTEGUÍA, C. R., DI COSIMO, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions. *Journal of Catalysis*, v.215, n.2, p.220-233, April 2003.

DUMITRIU, E., HULEA, V., CHELARU, C., CATRINESCU, C., TICHIT, D., DURAND, R. Influence of the acid–base properties of solid catalysts derived from hydrotalcite-like compounds on the condensation of formaldehyde and acetaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, v.178, n.2, p.145-157, March 1999.

FARALDOS, M., BAÑARES, M. A., ANDERSON, J. A., HU, H., WACHS, I. E., FIERRO, J. L. G. Comparison of Silica-Supported MoO_3 and V_2O_5 Catalysts in the Selective Partial Oxidation of Methane. *Journal of Catalysis*, v.160, n.2, p.214-221, May 1996.

FISHEL, C. T., DAVIS, R. J. Characterization of Mg-Al mixed oxides by temperatureprogrammed reaction of 2-propanol. *Langmuir Table of Contents*, v.10, n.1, p.159-165, January 1994.

GUIDA, A., LHOUTY, M. H., TICHIT, D., FIGUERAS, F., GENESTE, P. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone. *Applied Catalysis A: General*, v.164, n.1-2. p. 251-264, December 1997.

IDRISS, H., KIM, K. S., BARTEAU, M. A. Carbon---Carbon Bond Formation via Aldolization of Acetaldehyde on Single Crystal and Polycrystalline TiO₂ Surfaces. *Journal of Catalysis*, v.139, n.1, p.119-133, January 1993.

KELKAR, C. P., SCHUTZ, A. A., CULLO, L. A. ARISTECH CHEMICAL CORPORATION. PITTSBURGH, PA.. UNITED STATES PATENT 5,507,980. ABR. 16, 1996.

KLOPROGGE, J. T., FROST R. L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.184, n.1, p.61-71, August 1999.

KNOZINGER, H. Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces. In. Guisnet M. et al. Congresso: International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals; (3rd, 1993: Poitiers, França). Heterogeneous catalysis and fine chemicals III: proceedings of the 3rd International Symposium, Poitiers, 1993. p.184- 269.

LAURON-PERNOT, H., LUCK, F., POPA, J.M. Methylbutynol: a new simple diagnostic toll for acidic and basic sites of solids. *Applied Catalysis*, v.78, p. 213-225, 1991.

LERCHER, J. A., COLOMBIER, C., NOLLER, H. Acid-Base Properties of Alumina Magnesia Mixed Oxides. Infrared Study of Adsorption of Carbon-Dioxide. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, v.80, p. 949-959, 1984.

MARCH, JERRY. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanism and Structure*. 4th ed. New York. John Wiley & Sons, 1992, 1495 p.

MCKENZIE, A. L., FISHEL, C. T., DAVIS, R. J. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites. *Journal of Catalysis*, v.138, n.2, p.547-561, December 1992.

MEDINA, F., DUTARTE, R., TICHIT, D., COQ, B., DUNG, N, T., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. E. Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.119, n.1-3, p.201-212, May 1997.

MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-like Compounds and their Structures and Physico-Chemical Properties – I: The systems $Mg_{2+}-Al_{3+}-NO_3^-$, $Mg_{2+}-Al_{3+}-Cl^-$, $Mg_{2+}-Al_{3+}-ClO_4^-$, $Ni_{2+}-Al_{3+}-Cl^-$ and $Zn_{2+}-Al_{3+}-Cl^-$. *Clays and Clay Minerals*, v.28, p.369-375, 1975.

NODA, CARIDAD PÉRES. *Condensação aldólica de citral com acetona sobre catalisadores sólidos básicos*. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997. 142 p. Tese (Mestrado).

OLSBYE, U., AKPORIAYE, D., RYTTER, E., RONNEKLEIV, M., TANGSTAD, E. On the stability of mixed M_{2+}/M_{3+} oxides. *Applied Catalysis A: General*, v.224, n.1-2, p.39-49, January 2002.

OOKUBO, A., OOI, K., HAYASHI, H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. *Langmuir Table of Contents*, v.9, n.5, p. 1418-1422, May 1993.

PAUSCH, I., LOHSE, H. H., SCHÜRMAN, K., ALLMAN, R. Synthesis of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, v.34, p.507-510, 1986.

PHILIPP, R. FUJIMOTO, K. FTIR spectroscopic stud of CO_2 Adsption/desorption em MgO/CaO catalysis. *Journal of Physical Chemistry Table of Contents*, v.196, n.22, p.9035- 9038, October 1992.

QUAGLIANO, J.V., VALLARINO, L. M. *Química*, Rio de Janeiro. Guanabara Dois, 1979, 855 p.

RAO, K. K., GRAVELLE, M., VALENTE, J. S., FIGUERAS, F. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *Journal of Catalysis*, v.173, n.1, p.115-121, January 1998.

REICHLE, W. T. Anionic Clay Minerals. *Chemtec*, v.16, p. 58-63, January 1985.

REICHLE, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, v.94, n.2, p.547-557, August 1986.

REID, R. C., PRAUZNITS, J. M., POLLING, B. E. *The Properties of Gases & Liquids*. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1987, 742 p.

REY, F., FORNÉS, V. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy study. *J Chem Soc Faraday Trans*, v.88, n.15, p. 2233- 2238, 1992.

ROELOFS, J. C. A. A., VAN DILLEN, A. J., DE JONG, K. P. Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts. *Catalysis Today*, v.60, n.3-4, p.297-303, July 2000.

SATTERFIELD, C. N., SHERWOOD, T. K., *The role of diffusion in catalysis*. Addison-Wesley, 1963, 118 p.

SATO, T., WAKABAYASHI, T., SHIMADA, M. Adsorption of Various Anions by Magnesium Aluminum Oxide ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$). *Industrial Engineering Chemical Products Research and Development*, v. 25, p. 89, 1986.

SEKI, T., KABASHIM, H., AKUTSU, K., TACHIKAWA, T., HATTORI, H. Mixed Tischenko Reaction over Solid Base Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.204, p.393-401, 2001.

SCHREYECK, L., WLOSIK, A., FUZELLIER, H. Influence of the synthesis route on $MgAl_2O_4$ spinel properties. *Journal of Materials Chemistry*, v.11, n.2, p.483-486, 2001.

SHEN, J., TU, M., HU, C. Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite- Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, v.137, n.2, p.295-301, May 1998.

SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. Tokio: McGraw-Hill, 1981, m, 402 p.

SUZUKI, E., ONO, Y. Aldol condensation reaction between formaldehyde and acetone over heat-treated synthetic hydrotalcite and hydrotalcite-like compounds. *Bulletin Chemical Society of Japan*, v.61, n.3, p.1008-1010, 1988.

SYCHEV M., PRIHOD'KO, R., ERDMANN, K. MANGEL, A., VAN SANTEN, R.A. Hydrotalcites: relation between structural features, basicity and activity in the Wittig reaction. *Applied Clay Science*, v.18, n.1-2, p.103-110, January 2001.

TICHIT, D., MEDINA, F., COQ, B., DUTARTRE, R. Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, v.159, n.1-2, p.241-258, October 1997.

TUREK, A. M., WACHS, I. E. Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study. *Journal of Physical Chemistry Table of Contents*, v. 96, n.12, p.5000-5007, June 1992.

UNNIKRISHNAN, R., NARAYANAN, S. Metal containing layered double hydroxides as efficient catalyst precursors for the selective conversion of acetone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.144, n.1, p.173-179, July 1999.

VILLANUEVA, SANDRA BIZARRIA LOPES. *Reações de Etanol sobre Hidrotalcitas Calcinadas*. Campinas, S.P: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 100 p, Tese (Mestrado).

YEE, A., MORRISON, S. J., IDRIS, H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*, v.63, n.2-4, p.327-335, December 2000.

YONG, Z., MATA, V., RODRIGUES, A.E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures. *Industrial & Engineering. Chemistry Research*, v.40, n.1, p.204-209.

ZHANG, G., HATTORI, H., TANABE, K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Applied Catalysis A: General*, v.36, p.189-197, 1988.

ANEXOS

ANEXO I

Tabela A1. Dados de difração de raios X para hidrotalcita natural de acordo com base de dados da JCPDS (Joint Commite of Powder Diffraction Standard).

Hidróxido de Magnésio		Hidróxido de Alumínio (Bohemita)		Hidrotalcita natural Magnésio – Alumínio Mg-Al	
2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)
36,94	2,431	14,485	4,475	11,498	7,690
42,90	2,106	28,181	4,381	22,092	3,880
62,30	1,489	38,336	3,209	34,742	2,58
		48,93	2,222	39,133	2,3
		49,21	1,722	46,283	1,960
		64,029	1,459	49,211	1,85
				52,228	1,75
				55,658	1,65
				60,457	1,53
				61,797	1,5

Tabela A2. Dados experimentais de difração de raios X de amostras da série Na.

Hidrotalcita sintética					
HT20		HT25		HT33	
2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d (Å)
10,9970	8,04569			11,930	7,41217
11,1137	7,96150	11,43	7,73527	23,730	3,74638
22,3218	3,97229	22,910	3,87858	28,830	3,09420
33,9784	2,63846	34,525	2,59572	34,775	2,57763
37,8006	2,38000	38,360	2,34458	35,865	2,50175
44,4727	2,03721	60,545	1,52799	38,700	2,32476
60,2405	1,53629	61,780	1,50038	61,130	1,51476
61,3401	1,51137	65,62	1,42156	62,350	1,48802

Tabela A3. Dados experimentais de difração de raios X de amostras da série K.

Hidrotalcita sintética					
HT20		HT25		HT33	
2θ	d(Å)	2θ	d (Å)	2θ	d(Å)
10,9972	8,0860	11,4087	7,75627	11,760	7,51894
22,1611	3,9950	22,9357	3,87760	23,560	3,77303
33,7781	2,6535	34,4944	2,60017	34,570	2,59245
37,5845	2,3936	38,3597	2,34659	35,660	2,51566
44,2185	2,0489	45,2543	2,00382	38,650	2,32765
59,8962	1,5451	60,5283	1,52968	60,965	1,51847
60,9894	1,5200	61,8303	1,50055	62,185	1,49157

Tabela A4. Dados experimentais de difração de raios X da série NH.

Hidrotalcita natural	
Magnésio– Alumínio Mg-Al	
2θ	d (Å)
9,8520	8,97808
19,7476	4,49582
34,5466	2,59636
34,8744	2,57270
38,5300	2,33661
60,9243	1,52068
62,1262	1,49288

ANEXO II

II.I Determinação molar $x=(Al/Al+Mg)$.

$$x = \frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Mg}}$$

onde:

n_{Al} = moles de alumínio presentes na solução inicial

n_{Mg} = moles de magnésio presentes na solução inicial

Para a amostra HT33, tem-se:

$m_{\text{nitrato de magnésio hexaidratado}} = 204,5 \text{ g}$ $PM_{\text{nitrato de magnésio hexaidratado}} = 256,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$m_{\text{nitrato de alumínio nonaidratado}} = 150,3 \text{ g}$ $PM_{\text{nitrato de alumínio nonaidratado}} = 375,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A partir desses valores, obtêm-se as seguintes quantidades molares correspondentes de Al e Mg na amostra:

$$m_{Mg} = 19,39 \text{ g} \qquad m_{Al} = 10,81 \text{ g}$$

$$n_{Mg} = 0,79 \text{ moles} \qquad n_{Al} = 0,40 \text{ moles}$$

Substituindo na equação acima

$$x = 0,33$$

II.II Resultados obtidos a partir da análise de fluorescência de raios X.

Amostra	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Perda ao fogo (%)
HT33K	33,8	20,2	44,5
HT33Na	34,1	20	44,7
HT33NH	28,3	20,5	50,9

Tabela A5 Resultados da fluorescência de raios X.

II.III Resultados obtidos a partir de análises EDX de materiais calcinados a 650° C.

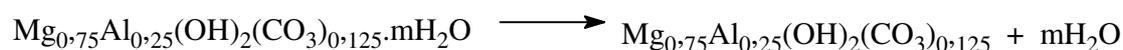
Amostra	Mg		Al		O	
	Elem (%)	Atom (%)	Elem (%)	Atom (%)	Elem (%)	Atom (%)
HT20K	26,87	20,14	7,48	4,96	65,78	74,89
HT20Na	36,65	28,96	10,28	7,32	53,07	63,73
HT25K	33,40	26,34	12,60	8,95	54,00	64,71
HT25Na	36,79	29,52	13,18	9,53	50,02	60,90

Tabela A6 Resultados da análise de EDX.

II.IV Determinação da quantidade de moléculas de água das fórmulas das hidrotalcitas.

O cálculo será ilustrado utilizando-se a análise termogravimétrica da amostra HT20Na.

A perda de massa até 250° C foi de 15%. Considerou-se que essa perda refere-se à água dessorvida de acordo com a equação



A massa inicial utilizada na análise foi de 10,482 mg. Pode-se calcular a massa de água nesta amostra por meio da seguinte regra de três:

10,482 mg amostra	100%
y	15%

$$y = 1,572 \text{ mg de água perdida}$$

$$\text{A quantidade de amostra seca seria, então, de : } 10,482 - 1,572 = 8,910 \text{ mg}$$

Como o peso molecular do composto seco é de 66,25 mg, pode-se obter o peso molecular da amostra úmida por nova regra de três:

10,482 mg de amostra úmida	8,910 mg de amostra seca
Peso molecular da amostra úmida	64,666 g

$$\text{Peso molecular da amostra úmida} = 76,075 \text{ g}$$

Logo

$$y_1 := \frac{76.075 - 64.60}{18}$$

$$Y_1 = 0,638$$

O teor de água das demais hidrotalcitas é apresentado na Tabela a seguir

Amostra	Fração de água fisicamente adsorvida.
HT20K	0,632
HT25Na	0,647
HT25K	0,600
HT33K	0,671
HT33Na	0,724
HT33NH	0,338

Tabela A7 Fração de água fisicamente adsorvida em materiais do tipo hidrotalcita sintetizada.

ANEXO III

Esquema de decomposição de hidrotalcitas com a calcinação.

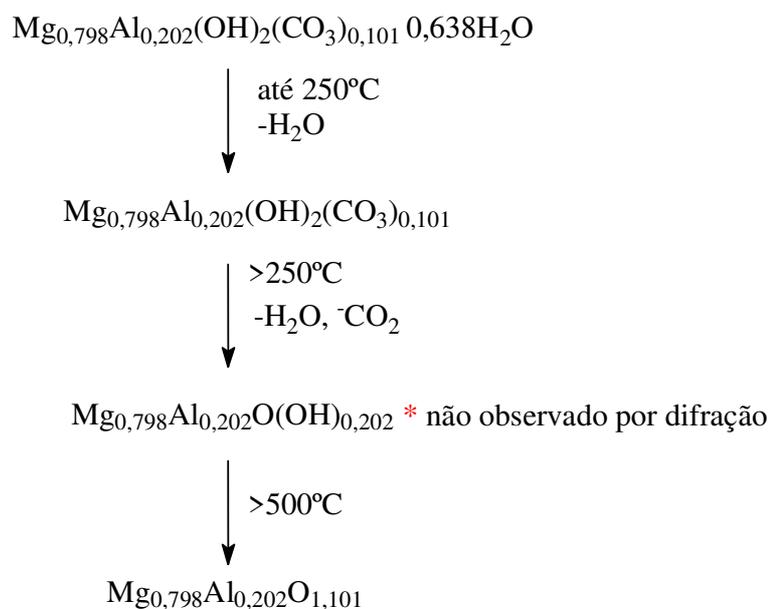


Figura A1 Esquema de decomposição de hidrotalcita sintetizada com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20, utilizando Na como agente precipitante.

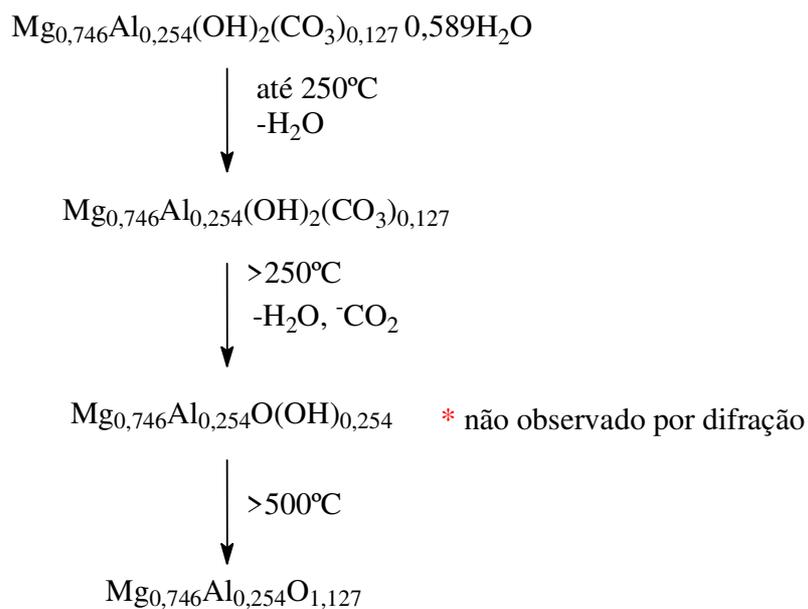


Figura A2 Esquema de decomposição de hidrotalcita sintetizada com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25, utilizando K como agente precipitante.

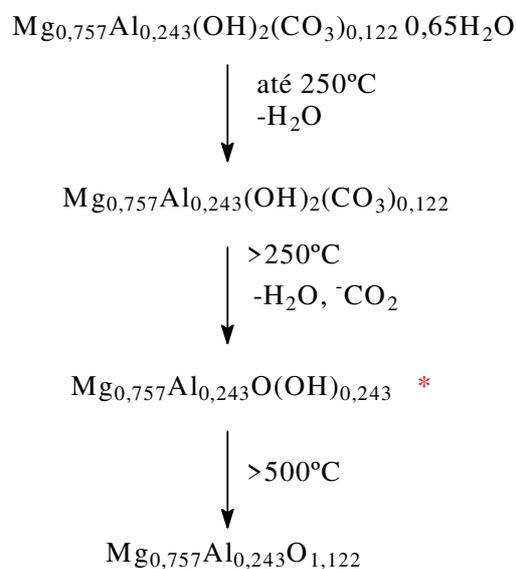


Figura A3 Esquema de decomposição de hidrotalcita sintetizada com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25, utilizando Na como agente precipitante.

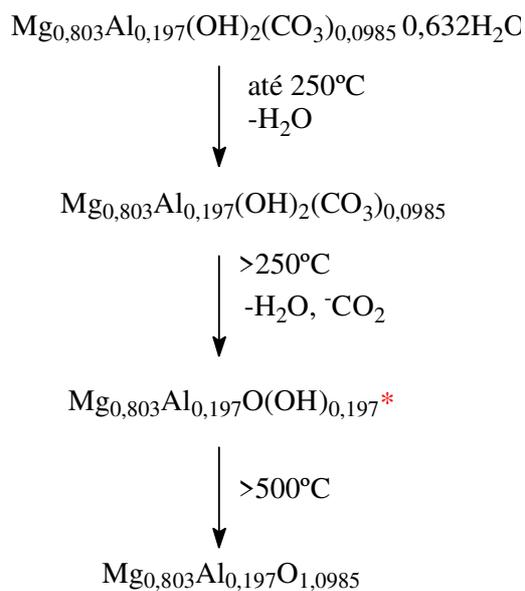


Figura A4 Esquema de decomposição de hidrotalcita sintetizada com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20, utilizando K como agente precipitante.

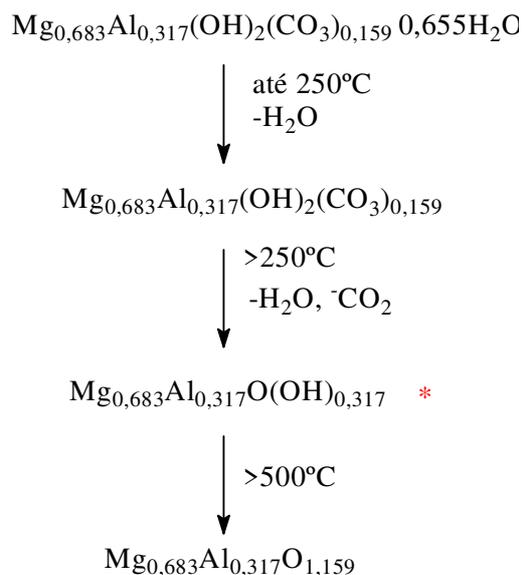


Figura A5 Esquema de decomposição de hidrotalcita sintetizada com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,33, utilizando K como agente precipitante.

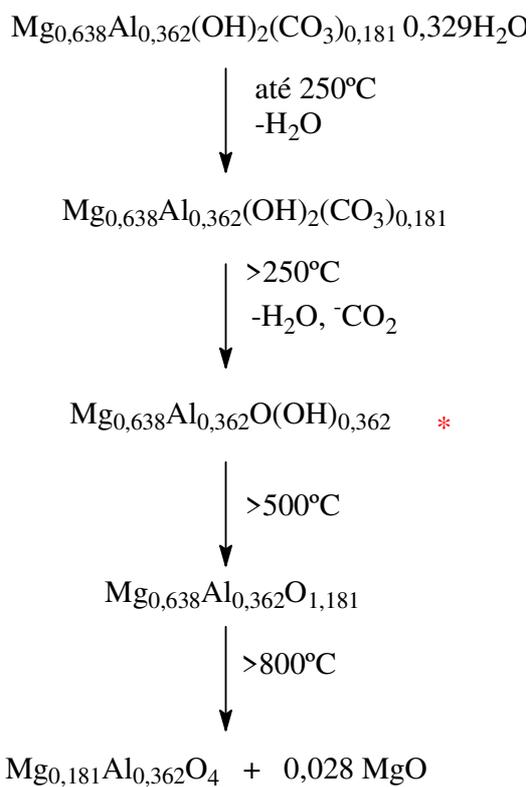


Figura A6 Esquema de decomposição de hidrotalcita sintetizada com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,33, utilizando NH como agente precipitante.

ANEXO IV

EFEITOS DIFUSIVOS

De acordo com estudos sobre difusividade em óxidos porosos, realizados por Faraldos *et al.* (1996), os fenômenos físicos de difusão provêm da transferência de massa da corrente gasosa aos sítios ativos da superfície catalítica e, portanto, caso esses fenômenos sejam etapas controladoras da velocidade global de reação, torna-se necessário determinar as condições experimentais em que esses efeitos sejam mínimos. Com a finalidade de verificar esse fato, estimou-se, através de critérios matemáticos, a relação entre as taxas de transferência de massa e energia e a taxa de reação.

Supondo uma reação gasosa sobre um catalisador sólido em regime permanente, a taxa da reação observada expressa por unidade de massa pode ser apresentada em termos da taxa de transferência de massa para a superfície.

a) Efeitos Difusivos Externos

i) Transferência de Massa

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s)$$

k_m = coeficiente de transferência de massa

a_m = área superficial externa da partícula

C_b = concentração do reagente no fluido longe da partícula

C_s = concentração do reagente próximo à superfície externa

r_p = taxa global observada

Segundo Smith (1981) é comum correlacionar os dados experimentais em termos do fator J_D , definido em função do número de Stanton e número de Schmidt:

$$J_D = \frac{k_m \cdot a_m}{U_m} \cdot \left(\frac{v_{EtOH-N_2}}{D_{EtOH-N_2}} \right)^{2/3} \quad (1)$$

A Difusividade é expressa por:

$$D_{EtOH-N_2} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi \cdot k \cdot T / M_{EtOH-N_2})^{1/2}}{n \cdot \pi \cdot \sigma_{EtOH-N_2}^2 \cdot \Omega_D} \cdot f_D$$

M_{EtOH-N_2} = peso molecular médio da corrente reagente;

n = número da densidade de moléculas na mistura;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta

Ω_D = colisão integral para difusão,

σ_{EtOH-N_2} = comprimento característico;

f_D = termo de correção ($1,0 < f_D < 1,02$)

Escolheu-se $f_D = 1$, pois assim o n pode ser expresso pela lei dos gases ideais, e a difusividade pode ser expressa por:

$$D_{EtOH-N_2} = \frac{0,00266T^{3/2}}{P \cdot M_{EtOH-N_2}^{1/2} \cdot \sigma_{EtOH-N_2}^{1/2} \cdot \Omega_D}$$

D_{EtOH-N_2} = coeficiente de difusão, cm^2/s ;

T = temperatura, K

P = pressão, bar

σ_{EtOH-N_2} = comprimento característico, Å

Ω_D = colisão integral, adimensional;

$$\sigma_{EtOH-N_2} = \frac{\sigma_{EtOH} + \sigma_{N_2}}{2}$$

σ_A, σ_B = comprimento característico, Å (tabelados)

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{e^{(D \cdot T^*)}} + \frac{E}{e^{(F \cdot T^*)}} + \frac{G}{e^{(H \cdot T^*)}}$$

$$T^* = \frac{k \cdot T_{EtOH-N_2}}{\epsilon_{EtOH-N_2}}$$

Sendo:

$$\epsilon_{EtOH-N_2} = (\epsilon_{EtOH} \cdot \epsilon_{N_2})^{1/2}$$

ϵ_A, ϵ_B = tabelados

$$\sigma_{EtOH} = 4,530 \text{ \AA}$$

$$\frac{\epsilon}{k_{EtOH}} = 362,6 \text{ K}$$

$$\sigma_{N_2} = 3,798 \text{ \AA}$$

$$\frac{\epsilon}{k_{N_2}} = 71,4 \text{ K}$$

As constantes foram obtidas no Reid (1988)

$$A = 1,06036 \quad E = 1,03587$$

$$B = 0,15610 \quad F = 1,52996$$

$$C = 0,19300 \quad G = 1,76474$$

$$D = 0,47635 \quad H = 3,89411$$

Sabe-se que :

$$M_{EtOH-N_2} = 2 \cdot \left[\left(\frac{1}{M_{EtOH}} \right) + \left(\frac{1}{M_{N_2}} \right) \right]$$

Substituindo os dados obtêm-se:

$$D_{EtOH-N_2} = 0,3351 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

O V_{EtOH-N_2} é determinado pela expressão: Reid (1988)

$$V_{N_2-EtOH} = \frac{y_{N_2} \cdot V_{N_2}}{y_{N_2} + y_{EtOH} \cdot \phi_{N_2-EtOH}} + \frac{y_{EtOH} \cdot V_{EtOH}}{y_{EtOH} + y_{N_2} \cdot \phi_{EtOH-N_2}}$$

$$\phi_{N_2-EtOH} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_{N_2}}{\mu_{EtOH}} \right) \cdot \left(\frac{M_{EtOH}}{M_{N_2}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 + 1 \cdot \frac{M_{N_2}}{M_{EtOH}} \right]^{1/2}}$$

$$\phi_{EtOH-N_2} = \phi_{EtOH-N_2} \cdot \frac{\mu_{EtOH}}{\mu_{N_2}} \cdot \frac{M_{N_2}}{M_{EtOH}}$$

$$v_{N_2} = \frac{\mu_{N_2}}{\rho_{N_2}} \quad v_{EtOH} = \frac{\mu_{EtOH}}{\rho_{EtOH}}$$

$$\mu_{EtOH} = \frac{26,69 + (M_{EtOH} \cdot T)^{1/2}}{\sigma_{EtOH} \cdot \Omega_v} \quad \mu_{N_2} = \frac{26,69 + (M_{N_2} \cdot T)^{1/2}}{\sigma_{N_2} \cdot \Omega_v}$$

A partir destas equações obtêm-se

$$v_{N_2-EtOH} = 3,6495 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Para determinar a_t , utilizou-se diâmetro médio de partículas $2,23 \cdot 10^{-4}$ m, portanto:

$$a_t = 0,025 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

A razão $\frac{\rho_{mist}}{G_{mist}}$ é chamada de velocidade da mistura e pode ser determinada :

$$\frac{1}{U} = \frac{\rho_{mist}}{G_{mist}}$$

$$U = \frac{V_{mist}}{A}$$

U é determinado através de:

A vazão da mistura é determinada: $V_{mist} = V_{EtOH} + V_{N_2}$

Para N_2 : $v_{N_2} = 1,0923 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Para EtOH: $v_{EtOH} = 5,4578 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Portanto $U = 0,103 \text{ m.s}^{-1}$

Para $Re < 10$: $\varepsilon_b \cdot J_D = 0,4548 \cdot Re^{-0,4069}$

$$Re = \frac{d_p \cdot U}{\nu_{N_2}} = 0,629$$

Sabe-se que:

Para um leito de porosidade $\varepsilon_b = 0,40$

Determina-se $J_D = 1,3731$

Substituindo os valores encontrados na expressão (1) tem-se:

$$k_m \cdot a_m = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Supondo uma reação gasosa irreversível em um catalisador sólido de 1º ordem, a taxa global de reação em regime estacionário pode ser expressa por:

$$r_p = k_m \cdot a_m \cdot (C_{EtOH} - C_s) \quad (2) \quad \text{sendo } C_s = \text{concentração na superfície do catalisador}$$

Para a conversão de etanol a 350°C sobre a amostra HT33K650, tem-se:

$$X_{total} = 0,067$$

$$F_{EtOH} = 1,3889 \cdot 10^{-5} \text{ moles.s}^{-1}$$

$$W = 0,40 \text{ g}$$

$$C_{EtOH} = 8,4787 \text{ moles.m}^{-3}$$

Sabe-se que:

$$r_p = \frac{F_{EtOH} \cdot X_{total}}{W} \quad \text{Portanto, } r_p = 2,3264 \cdot 10^{-6} \text{ moles.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Substituindo os dados na equação (2):

$$C_s = 8,4780 \text{ moles.m}^{-3}$$

Verifica-se portanto:

$$C_{EtOH} - C_s = \frac{r_p}{k_m \cdot a_m} = 6,96 \cdot 10^{-4}$$

Este resultado demonstra que a a diferença $(C_{EtOH} - C_s)$ não é significativa e portanto a transferência de massa externa não é a limitante da reação.

O etanol quando reagido sobre a amostra HT33K650, a 350° C, apresentou uma concentração de 8,4787 mol/m³; após os cálculos de taxa de reação, utilizando a expressão de transferência de massa externa, obteve-se uma concentração na superfície de 8,4780 mol/m³, ou seja, há uma redução na concentração de etanol de cerca de portanto a contribuição da concentração de etanol na superfície é de cerca de 0,007%, demonstrando que a reação é limitante. Comportamento semelhante foi observado quando o catalisador foi operado a 300° C e 400° C.

ii) Transferência de Calor

A transferência de calor entre o fluido e a superfície da partícula em um leito empacotado ocorre pelo mesmo processo convectivo e molecular da transferência de massa. Para transferência de calor a expressão análoga

$$T_s - T_b = (c_b - c_s) \frac{-\Delta H}{c_p \rho} \left(\frac{c_p \mu / K_f}{\mu / \rho D} \right)^{2/3} \left(\frac{J_d}{J_H} \right) \quad (i)$$

Para muitos gases, o número de Lewis, razão entre os números de Prandtl e Schmidt, é aproximadamente 1 e $J_D \sim J_H$. Reduzindo a expressão a:

$$T_s - T_b = \frac{-\Delta H}{c_p \cdot \rho} \cdot (C_b - C_s) \quad (i)$$

Ts = temperatura do fluido perto da superfície;

Tb= temperatura do fluido longe da superfície;

ΔH = calor de reação global;

c_p = calor específico global $J.(g.K)^{-1}$

A determinação do calor de reação total é feita através da expressão:

$$\Delta H_{623}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{623} \Delta c_p \cdot dT$$

O ΔH_{298}° será determinado pelo método de Joback (Reid (1988),) para cada reação, o ΔH total da reação será determinado utilizando os rendimentos fracionários de cada produto.

Para a reação 1 = formação de etileno: $\Delta H_{R_1} = 191,83 \text{ _ KJ.mol}^{-1}$ $\eta_{etileno} = 0,157$;

Para a reação 2 = formação de acetaldeído: $\Delta H_{R_2} = -97,01 \text{ _ KJ.mol}^{-1}$ $\eta_{acetal} = 0,138$;

Para a reação 3 = formação de éter etílico: $\Delta H_{R_3} = 15,23 \text{ _ KJ.mol}^{-1}$ $\eta_{eter} = 0,416$;

Para a reação 4 = formação de n-Butanol: $\Delta H_{R_4} = -0,705 \text{ _ KJ.mol}^{-1}$ $\eta_{n-ButOH} = 0,289$

$\Delta H = \eta_{etileno} \cdot \Delta H_{R_1}^{\circ} + \eta_{acetaldeido} \cdot \Delta H_{R_2}^{\circ} + \eta_{eter} \cdot \Delta H_{R_3}^{\circ} + \eta_{n-ButOH} \cdot \Delta H_{R_4}^{\circ}$ portanto:

$$\boxed{\Delta H = 22,86 \text{ _ KJ.mol}^{-1}}$$

O calor específico da mistura é dado por: $c_p = y_{N_2} \cdot c_{N_2}^{\circ} + y_{EtOH} \cdot c_{EtOH}^{\circ}$

$$c_{p_{N_2}}^{\circ} = 1,08 \text{ _ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad y_{N_2} = 0,66$$

$$c_{p_{EtOH}}^{\circ} = 0,42 \text{ _ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad y_{EtOH} = 0,33$$

Portanto o calor específico da mistura será $c_p = 0,8514 \text{ _ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Utilizando a expressão (i), se obteve um $T_s - T_b$ igual a 0,25, indicando que a temperatura da superfície não difere da temperatura do fluido.

b) Efeitos Difusivos Internos

Segundo Smith (1981), quando o calor de uma reação é elevado, o gradiente de temperatura dentro da partícula pode ter um efeito na taxa por grão de catalisador maior do que o gradiente de concentração. Já quando o calor de reação é baixo, as diferenças de temperatura no centro e na superfície do catalisador podem apresentar diferenças apreciáveis devido à baixa condutividade térmica do grão de sólido. Sendo assim, o efeito combinado da transferência de massa e de calor na taxa de reação pode ser representado pela definição geral do fator de efetividade.

Para que os efeitos de transferência de calor e de massa não sejam limitantes na reação a seguinte relação deve ser válida:

$$\frac{r_p \cdot \rho_{part} \cdot r_s^2}{D_e \cdot C_{EtOH}} \cdot e^{\frac{\gamma \cdot \beta}{1+\beta}} \leq 1$$

Sendo :

$$\gamma = \frac{E}{R \cdot T} \quad \beta = \frac{-\Delta H \cdot D_e \cdot C_{EtOH}}{k_e \cdot T}$$

No caso da hidrotalcita HT33K650

$$\boxed{E = 100,30 \text{ _ KJ}}, \text{ portanto}$$

$$\gamma = 19,365_e$$

Considerações: poros cilíndricos

A difusão dentro da partícula é dada por:

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dz}$$

D_e = difusividade efetiva.

Quando o tamanho dos poros são tão pequenos que suas dimensões são menores do que o caminho médio do fluido, as colisões fluido-fluido não são mais dominantes. As colisões fluido-parede são importantes, e o modo de transporte difusivo é alterado. A partir da teoria cinética dos gases, a então chamada difusividade Knudsen pode ser formulada para ocorrer no lugar de D_{AB} .

$$D_K = 9,7 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \cdot r_p \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \text{Ref. Smith (1981)}$$

r_p = raio de poros (cm)

M = peso molecular da espécie difundida

T = temperatura (K)

Utilizou-se a expressão de difusividade efetiva a seguir: (Smith, 1981)

$$D_e = \overline{D_M} \cdot \varepsilon_m^2 + \frac{\varepsilon_m (1 + 3\varepsilon_M)}{1 - \varepsilon_M} \cdot \overline{D_m}$$

ε_M = porosidade na região de 80 Å $r_s = 17,9 \cdot 10^{-7}$ cm

ε_m = porosidade na região de 25 Å $r_s = 9,9 \cdot 10^{-7}$ cm

$$\frac{1}{\overline{D_M}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_M} \quad \frac{1}{\overline{D_m}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_m}$$

Na região de 80 Å temos:

$$D_{K_M} = 9,7 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{T}{M_{EtOH}}\right)^{1/2} \cdot r_{s_M} \quad D_{K_M} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{K_m} = 9,7 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{T}{M_{EtOH}}\right)^{1/2} \cdot r_{s_m} \quad D_{K_m} = 3,54 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

A difusividade $D_{AB} = D_{EtOH-N_2}$, determinada na transferência de massa externa,

ou seja, $D_{EtOH-N_2} = 0,3351 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ portanto:

$$\overline{D_M} = 5,37.10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \overline{D_m} = 3,20.10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Para calcular porosidade do sólido, inicialmente determinou-se a densidade da partícula através da adsorção de água obtendo-se:

$$V_{particula} = 0,948 \text{ cm}^3$$

$$\varepsilon_M = 0,127 \quad \varepsilon_m = 0,316$$

Portanto a difusividade efetiva é $\overline{D_e} = 2,96.10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

A determinação da condutividade térmica efetiva (k_e) tem sido apresentada como uma função da pressão, temperatura, e fração de vácuo de prata e alumina (bohemita), tanto no sistema transiente como estacionário. A partir das curvas do fator de efetividade apresentadas por Smith (1981, Figura 11-5) considerou-se que para as hidrotalcitas $k_e=0,026 \text{ BTU}/(\text{h.ft.}^\circ\text{F})$

$$k_e = 9,768.10^{-4} \text{ J.s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\beta = \frac{-\Delta H \cdot D_e \cdot C_{EtOH}}{k_e \cdot T}$$

Substituindo esta difusividade na expressão

Tem-se: $\beta = -0,26$

$$\rho_{part} = \frac{m}{V_{part}} \quad \text{para } V_{part} = 0,948 \text{ cm}^3 \quad \text{e } m = 1 \text{ g}, \text{ obtem-se:}$$

$$\rho_{part} = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\frac{r_p \cdot \rho_{part} \cdot r_s^2}{D_e \cdot C_{EtOH}} \cdot e^{\frac{\gamma \cdot \beta}{1+\beta}} \leq 1$$

Substituindo os dados na expressão:

$$\frac{r_p \cdot \rho_{part} \cdot r_s^2}{D_e \cdot C_{EtOH}} \cdot e^{\frac{\gamma \cdot \beta}{1+\beta}} = 1,350.10^{-5}$$

Obtem-se que:

A diferença de temperatura entre a superfície e o centro da partícula, pode ser determinada pela expressão:

$$(T_c - T_s) = \frac{\Delta H \cdot D_e \cdot (C_c - C_s)}{k_e}$$

Assumindo a hipótese de que a diferença de concentração entre o centro e a superfície da partícula não ultrapasse 5%. Obtem-se:

$$T_c - T_s = -0,558 \text{ K}$$

Estes resultados confirmam que diferenças de concentração e temperatura dentro da partícula podem ser desprezadas nas hidrotalcitas utilizadas.

ANEXOIV

DADOS ORIGINAIS DA QUIMISSORÇÃO

1) HT20K500

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
5,0035	2,4444	1,4242	5,0185	1,8432	1,3512	5,006	2,1904	1,2702
9,8598	2,8172	1,7496	10,1815	2,1526	1,6767	9,9134	2,5066	1,5555
20,2370	3,4346	2,1757	19,1273	2,5654	2,0826	20,4439	3,0456	1,9065
38,8443	4,1994	2,8857	39,3705	3,1603	2,7017	39,5625	3,6551	2,4643
58,7296	4,8978	3,4363	58,5401	3,6734	3,1716	58,6196	4,154	2,9638
79,8520	5,5268	3,8717	80,0612	4,1767	3,6125	79,9209	4,6615	3,4048
100,1718	6,0473	4,3301	99,9976	4,6208	4,0332	99,934	5,121	3,7909
125,1383	6,5994	4,8157	125,2453	5,1018	4,4947	125,0846	5,6218	4,2539
149,1080	7,2213	5,3048	149,5831	5,5963	4,9328	149,6728	6,1308	4,6962
175,7921	7,7266	5,7857	175,2448	6,0769	5,3980	175,2834	6,5895	5,1246
204,0098	8,2625	6,2399	200,2931	6,5211	5,8310	199,9739	7,0365	5,5707
248,7900	9,1830	6,9960	250,0319	7,2905	6,5577	249,1504	7,8762	6,3124
301,0337	9,9767	7,7316	299,7094	8,0405	7,2999	300,2694	8,6455	7,0390
402,7605	11,5421	9,3097	399,7595	9,4324	8,6227	398,5713	10,1425	8,4009

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,7950	2,6470	1,1242	4,8585	3,3112	1,0998	4,8245	4,1281	1,1718
9,8967	2,9763	1,4251	10,0164	3,6398	1,4058	9,8342	4,4621	1,4727
20,2841	3,5068	1,7826	20,2453	4,1727	1,7583	20,3187	4,9946	1,8461
39,0959	4,1705	2,3332	39,2105	4,8301	2,3073	38,9720	5,6406	2,4292
59,2879	4,7315	2,8482	58,6562	5,4189	2,8274	58,5966	6,2875	2,9701
79,7355	5,2434	3,2777	79,6865	5,9800	3,2822	79,7650	6,8629	3,4537
99,6719	5,7474	3,6677	99,3264	6,5230	3,6989	99,6503	7,3989	3,9004
124,6691	6,3017	4,1262	124,7837	7,1034	4,1849	124,3407	8,0193	4,4162
149,9730	6,7863	4,5916	149,8065	7,6150	4,6649	149,5935	8,5980	4,9249
174,8168	7,2711	5,0301	174,5276	8,1560	5,1349	174,6930	9,1419	5,4160
199,7936	7,7669	5,4517	199,7753	8,6829	5,5736	199,4857	9,6864	5,8936
249,5017	8,5591	6,2162	249,3096	9,4940	6,3664	248,5037	10,5832	6,7300
298,5248	9,4050	6,9773	298,1896	10,3877	7,1483	298,0432	11,5737	7,5893
398,2938	10,9340	8,3491	396,9413	12,0493	8,5943	396,6875	13,2807	9,1498

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8933	4,5011	1,1956	4,7860	5,3468	1,2996	4,9335	5,8726	1,5933
9,9541	4,8432	1,4886	9,7957	5,7453	1,6551	9,8920	6,4848	2,0975
20,2801	5,3778	1,9625	19,8150	6,3203	2,1940	19,5024	7,3002	2,8967
38,6318	6,0711	2,5550	40,9271	7,3165	2,8949	39,8989	8,6299	4,0536
58,7830	6,7552	3,1087	59,4322	8,0399	3,5821	58,5011	9,6611	5,0125
79,4248	7,3768	3,6243	79,4300	8,7741	4,2322	78,7493	10,6747	5,9318
99,5555	7,9348	4,1026	99,2079	9,4273	4,8202	98,6858	11,5791	6,7556
123,5405	8,6459	4,6543	123,9444	10,1529	5,4717	122,9162	12,5927	7,6789
149,8106	9,2661	5,2084	148,8394	10,8696	6,1474	148,1690	13,5894	8,5806
173,8927	9,8978	5,7460	173,9899	11,5763	6,7844	173,5240	14,5043	9,4417
199,6721	10,4822	6,2579	199,0280	12,2702	7,3925	198,4701	15,3906	10,2748
247,9642	11,4552	7,1822	246,9368	13,4094	8,5064	250,6115	17,1791	11,6831
298,4187	12,4441	8,1171	297,3401	14,6164	9,6299	298,4588	18,5612	13,1465
399,5883	14,4861	9,8363	401,3161	16,9355	11,7319	398,0898	21,2576	15,8923

2) HT20K650

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
5,0580	1,0163	0,8790	4,9155	0,9542	0,8052	5,1460	1,2415	0,8458
9,8581	1,2064	1,0607	9,5673	1,1778	1,0165	9,7978	1,4168	1,0343
19,8161	1,5397	1,3569	20,3534	1,4661	1,3214	19,9705	1,7411	1,3172
39,8189	2,0266	1,7789	41,0055	1,9333	1,7484	40,0552	2,1802	1,6956
59,5509	2,4479	2,1902	60,5330	2,2821	2,1137	62,3431	2,5945	2,0576
80,4585	2,8249	2,5051	79,7537	2,6231	2,4301	80,0302	2,9180	2,3560
99,7202	3,2140	2,8802	100,4518	2,9570	2,7425	100,2887	3,2719	2,7512
125,6477	3,6206	3,1567	125,6586	3,2926	3,0385	125,4035	3,6547	3,0791
154,9901	4,0589	3,6081	155,0418	3,7390	3,3811	150,1706	4,0065	3,4159
175,0789	4,3815	3,8904	175,4996	4,0341	3,7732	175,3161	4,3649	3,8054
200,2866	4,7697	4,2785	200,3435	4,3790	4,1435	200,2162	4,7428	4,1323
250,9404	5,3848	4,9256	250,8439	4,9923	4,7235	250,4457	5,4086	4,7271
305,5356	6,0911	5,5457	305,7918	5,6440	5,3571	305,0562	6,1101	5,3886
400,9747	7,2394	6,7141	406,0413	6,8461	6,5046	400,4493	7,2896	6,4986

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9226	1,4641	0,7716	5,0535	1,8325	0,7617	4,9626	2,2716	0,8100
9,6766	1,6854	0,9646	10,2625	2,1127	0,9620	10,2789	2,5555	1,0063
20,1048	1,9849	1,2545	19,8269	2,4333	1,2544	19,5212	2,8870	1,3278
38,6099	2,4563	1,6598	38,6949	2,9274	1,6933	38,7522	3,4237	1,7843
60,0288	2,9171	2,0403	59,7406	3,4010	2,0840	59,6087	3,9278	2,2149
80,2208	3,3109	2,3763	80,0962	3,8120	2,4508	79,9439	4,3798	2,6126
100,2595	3,6544	2,6910	100,1553	4,1904	2,7960	99,7883	4,8118	2,9740
125,3538	4,0153	3,0781	124,8662	4,6249	3,2202	124,9337	5,2846	3,3746
149,7427	4,3993	3,4500	149,8736	5,0749	3,6038	149,6702	5,7530	3,7929
174,9955	4,8098	3,8169	175,1776	5,4816	3,9727	174,9843	6,1893	4,1789
200,0437	5,2323	4,1629	199,9703	5,8896	4,3741	199,9151	6,6201	4,6118
250,0893	5,9238	4,8180	249,5506	6,6034	5,0444	248,9740	7,3961	5,3502
299,6236	6,5504	5,4581	299,7546	7,3145	5,7374	299,3467	8,1641	6,1255
400,0674	7,7367	6,7829	398,8181	8,6557	7,0586	397,8121	9,6015	7,4919

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ad	2ºAd	Pressão	1º Ad	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9730	2,6777	0,8901	4,8887	3,3293	0,9752	5,0390	3,9292	1,0965
10,0849	2,9473	1,1351	10,1026	3,6169	1,2381	9,7931	4,2661	1,4637
19,3374	3,3004	1,4340	20,4900	4,0810	1,5774	20,0169	4,8547	2,0022
38,7115	3,8796	1,8975	38,9849	4,6568	2,1379	38,0619	5,6464	2,7350
59,4250	4,4123	2,3569	58,9060	5,2291	2,6597	58,3561	6,4415	3,4601
79,8521	4,8806	2,7802	79,4200	5,7751	3,1396	78,8037	7,1890	4,1309
99,6863	5,3394	3,1785	99,5609	6,2801	3,6036	99,2513	7,8622	4,7501
124,4893	5,8523	3,6207	124,2003	6,8625	4,1262	123,6862	8,6182	5,4463
149,3791	6,3543	4,0745	149,2588	7,4408	4,6551	148,6834	9,3712	6,1376
174,6370	6,8447	4,5115	174,4502	8,0036	5,1658	173,8851	10,7948	6,8104
199,7364	7,3128	4,9517	199,4986	8,5434	5,6703	198,9334	10,7948	7,4501
248,6573	8,1165	5,7265	247,7498	9,4755	6,5715	246,2083	11,9949	8,5798
298,7539	8,9539	6,5468	298,2043	10,4524	7,5111	297,2506	13,2445	9,7519
396,5446	10,5300	8,0176	395,1719	12,1660	9,1844	401,0579	15,5635	11,9889

3) HT20K800

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
5,1514	0,4978	0,4650	5,2445	0,5206	0,4570	4,9665	0,6271	0,4700
10,2123	0,6213	0,5949	10,2593	0,6387	0,5793	10,3289	0,7563	0,5968
20,7275	0,8250	0,7926	20,8920	0,8343	0,7639	20,7623	0,9588	0,7951
40,2191	1,1476	1,0930	40,1588	1,1239	1,0541	40,1364	1,2693	1,0994
60,2527	1,4532	1,3836	63,1061	1,4450	1,3310	60,0881	1,5638	1,3863
80,2964	1,7558	1,6673	80,1799	1,6807	1,6473	80,3006	1,8508	1,6596
100,5396	2,0289	1,9371	100,4281	1,9482	1,8565	100,3648	2,1304	1,9326
130,1886	2,4308	2,2706	125,3742	2,2594	2,1685	125,3467	2,4549	2,2567
150,3550	2,7059	2,5958	155,3248	2,6248	2,5122	150,1905	2,7745	2,5804
175,4494	3,0254	2,9103	180,1891	2,9479	2,8111	175,3615	3,1006	2,8950
205,3847	3,4047	3,2681	200,5191	3,1862	3,1072	200,2411	3,4234	3,2185
250,7221	3,9267	3,8564	255,6765	3,8230	3,6780	250,3378	4,0135	3,8137
305,5779	4,5827	4,4297	305,6709	4,4066	4,2569	305,0351	4,6715	4,4665
406,0779	5,7107	5,5507	406,2783	5,5104	5,3429	400,1164	5,8083	5,5526

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
4,8115	0,7479	0,4763	4,9530	0,9473	0,5167	4,9370	1,2006	0,5761
10,0256	0,8913	0,6118	10,0598	1,1024	0,6655	9,9416	1,3661	0,7343
20,6073	1,1149	0,8209	20,2887	1,3506	0,8929	20,1193	1,6304	0,9734
39,9814	1,4469	1,1486	39,7088	1,7225	1,2393	39,4423	2,0314	1,3489
59,8667	1,7699	1,4522	59,9366	2,0810	1,5687	59,8746	2,4134	1,7003
80,2989	2,0715	1,7461	80,0979	2,4164	1,8807	80,0053	2,7708	2,0357
100,1996	2,3594	2,0213	100,1877	2,7445	2,1847	100,0695	3,1176	2,3524
125,1968	2,7078	2,3526	125,1338	3,1185	2,5379	124,8622	3,5162	2,7323
150,1019	3,0541	2,6934	149,9265	3,4979	2,8951	149,8083	3,9206	3,1110
175,3701	3,3887	3,0251	175,2100	3,8644	3,2450	175,0611	4,3084	3,4857
200,3315	3,7156	3,3542	200,0078	4,2314	3,5964	199,9714	4,6911	3,8596
249,7840	4,3476	3,9765	249,3070	4,9243	4,2526	249,1325	5,3870	4,5492
300,2079	4,9671	4,5875	300,0119	5,5977	4,9191	299,4847	6,1047	5,2508
399,8081	6,1433	5,7823	398,7739	6,9043	6,1701	397,9910	7,4401	6,5745

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
5,0260	1,4423	0,6147	4,7700	1,8242	0,7110	5,0110	2,0670	0,8227
9,8772	1,6124	0,7906	9,6774	2,0323	0,8915	9,7651	2,3973	1,1274
19,8965	1,8971	1,0534	19,4923	2,3493	1,1877	20,2240	2,9126	1,5710
39,3831	2,3432	1,4547	38,8664	2,8594	1,6593	38,2384	3,5903	2,1760
59,6722	2,7566	1,8430	59,4213	3,3476	2,1049	58,7831	4,2546	2,7849
79,8591	3,1555	2,2008	79,7156	3,8038	2,5235	79,1336	4,8739	3,3394
99,9029	3,5336	2,5535	99,7082	4,2410	2,9268	98,6858	5,4404	3,8660
124,6547	3,9608	2,9655	124,5316	4,7377	3,3991	123,8116	6,1004	4,4651
149,6519	4,4001	3,3798	149,3346	5,2449	3,8836	149,1155	6,7428	5,0631
174,8076	4,8242	3,7851	174,6896	5,7243	4,3517	174,2150	7,3340	5,6339
199,8917	5,2263	4,1861	199,4823	6,2080	4,7983	199,1099	7,9425	6,2038
248,5570	5,9938	4,9309	247,7898	7,0764	5,6269	246,9828	8,9747	7,2088
299,2108	6,7718	5,6964	298,6941	7,9557	6,4970	297,7083	10,0549	8,2487
396,9963	8,2028	7,1402	395,5186	9,5622	8,0993	400,9737	12,1254	10,2568

4) HT25K500

400A			400B			350C		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2ºAdsor	Pressão	1º Adsor	2ºAdsor
4,9070	3,1539	1,5422	5,0090	1,8900	1,4760	4,8875	2,1853	1,2520
9,5588	3,5197	1,9403	9,8137	2,1887	1,7914	9,6927	2,4785	1,5545
19,6293	4,0717	2,3919	20,4413	2,6371	2,2779	20,1210	2,9598	1,8984
40,9459	4,9790	3,0682	38,5937	3,1982	2,8085	39,6995	3,4588	2,4691
59,2900	5,6476	3,5582	58,9391	3,7758	3,3070	59,9836	4,0233	2,8503
80,0519	6,2697	3,9890	79,9490	4,2729	3,7054	79,5212	4,5582	3,2423
98,9660	6,8889	4,4319	100,2943	4,6535	4,0544	100,9401	4,9271	3,5707
126,1511	7,3842	4,8631	124,5759	5,0886	4,4929	128,5955	5,3663	3,9787
152,9016	7,9231	5,3103	149,4146	5,5678	4,9300	149,5032	5,7625	4,4060
174,3665	8,4291	5,6276	175,7460	5,9358	5,3304	175,5227	6,1247	4,7745
201,4903	8,7854	6,0948	203,3503	6,4169	5,6893	203,8529	6,5495	5,1398
253,1869	9,5343	6,7314	250,5689	6,9988	6,4405	249,3897	7,1990	5,7568
300,4260	10,1524	7,5291	303,4924	7,7155	7,0266	298,9752	7,9435	6,4862
403,8500	12,0891	8,7217	398,8192	8,9343	8,2798	400,2317	9,0635	7,5678

300D			250E			200F		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,8522	2,7240	1,1218	5,0115	3,1901	1,0146	4,8850	3,9218	1,0162
9,6474	3,0161	1,4165	9,5100	3,5133	1,3783	9,5879	4,2376	1,3005
20,2393	3,4852	1,8438	20,3983	4,2413	1,6806	19,4028	4,7804	1,7320
38,8466	4,0532	2,2791	39,6191	4,9367	2,1855	38,3066	5,4956	2,2213
58,1185	4,6702	2,7783	60,1178	5,4459	2,7195	58,3555	6,1636	2,6502
80,7642	5,1119	3,1371	78,3162	5,9466	3,1488	79,4676	6,7575	3,0913
102,0297	5,6684	3,5316	99,7810	6,4231	3,5053	100,0686	7,2167	3,4827
126,1067	6,0705	3,9679	123,1475	7,0580	3,9104	124,0996	7,7792	3,9209
153,5065	6,5007	4,2597	150,9665	7,5259	4,3107	148,4783	8,4359	4,3355
174,7209	6,8668	4,8122	177,9522	8,0017	4,7000	175,8270	8,8927	4,7395
199,9073	7,2785	5,1236	200,1992	8,3620	5,0558	203,1245	9,3328	5,1511
249,9681	7,8921	5,7619	247,9290	9,1721	5,8196	248,8249	10,0155	5,8380
297,7133	8,5915	6,4264	299,9682	9,9048	6,4344	297,6947	10,8924	6,5814
396,8637	10,0007	7,5583	398,1678	11,1317	7,9607	401,6196	12,7666	7,7691

150H			100I			50J		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
5,1290	4,4815	1,0420	4,8245	5,7508	1,1890	5,1675	6,9392	1,3684
9,8626	4,8584	1,3270	9,6808	6,0835	1,4902	9,9216	7,4272	1,8756
20,0046	5,3296	1,7509	19,7001	6,5845	1,9251	19,3939	8,1299	2,5229
39,6343	6,1548	2,2418	40,8634	7,4444	2,5007	39,1105	9,2221	3,5337
59,8263	6,7689	2,7151	59,4707	8,0552	3,0735	57,9274	10,1469	4,2974
79,4049	7,2556	3,1899	78,9880	8,7092	3,6033	78,1655	11,0821	5,0449
99,3413	7,7749	3,5666	99,4969	9,2622	4,0779	98,9198	11,8724	5,7111
123,9295	8,3589	4,0474	123,4717	9,9096	4,6081	123,4007	12,6976	6,4850
149,1312	8,9248	4,4866	148,6734	10,5645	5,1484	147,4828	13,5646	7,2382
174,7930	9,4000	4,9064	174,3351	11,1331	5,6935	173,2570	14,4276	7,9648
199,3301	9,8859	5,3600	198,8672	11,7331	6,2119	199,0210	15,5620	8,6568
246,6356	10,8173	6,1011	246,6685	12,7162	7,0805	251,9343	16,8085	9,8322
299,7789	11,6119	6,8928	297,2406	13,7571	7,9801	299,7817	17,9493	11,0481
404,0106	13,3187	8,3240	402,6838	15,5860	9,6988	401,8050	20,2963	13,3674

5) HT25K650

400A			400B			350C		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,8775	1,0098	0,7558	5,1826	0,9117	0,7376	5,0377	1,1365	0,7275
9,8360	1,1769	0,9143	9,8753	1,0532	0,8888	9,8377	1,2804	0,8759
20,0650	1,4243	1,1535	20,2116	1,2734	1,1163	20,1178	1,5061	1,1038
39,5873	1,7882	1,4924	39,6368	1,6001	1,4360	39,6963	1,8511	1,4347
59,6771	2,1278	1,8037	59,9822	1,9041	1,7277	60,0059	2,1660	1,7307
80,1758	2,4516	2,0955	80,2764	2,1906	2,0007	80,2848	2,4578	2,0113
100,1633	2,7562	2,3664	100,3151	2,4622	2,2611	100,1650	2,7352	2,2689
125,3445	3,0945	2,6804	125,2611	2,7698	2,5627	125,2184	3,0568	2,5721
150,1066	3,4340	2,9929	150,0539	3,0810	2,8631	150,1134	3,3794	2,8744
175,3389	3,7624	3,2936	175,3220	3,3780	3,1550	175,2129	3,6897	3,1731
200,3157	4,0798	3,5882	200,2987	3,6674	3,4355	200,2509	3,9844	3,4641
250,3510	4,6362	4,1313	250,4005	4,1957	3,9564	249,9488	4,5378	3,9978
304,7927	5,2332	4,6581	304,9956	4,7689	4,4785	300,0966	5,0857	4,5274
400,2319	6,2269	5,6594	400,5881	5,7035	5,4616	399,9217	6,1129	5,5412

300D			250E			200F		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,9450	1,3768	0,6865	4,8530	1,7699	0,6707	4,9610	2,2560	0,7004
9,7502	1,5349	0,8332	9,6020	1,9376	0,8415	9,5873	2,4363	0,9186
20,1171	1,7787	1,0687	19,6775	2,2078	1,0995	19,4328	2,7259	1,1704
39,3992	2,1406	1,4180	39,1539	2,6112	1,4806	38,9551	3,1679	1,5689
59,8979	2,4787	1,7352	59,6526	2,9923	1,8265	59,3516	3,5836	1,9404
80,0900	2,7917	2,0282	79,8957	3,3422	2,1472	79,8197	3,9711	2,2777
100,0264	3,0864	2,3024	99,9855	3,6746	2,4438	99,7356	4,3409	2,5986
125,0798	3,4253	2,6271	124,8804	4,0511	2,7858	124,8351	4,7462	2,9635
149,8163	3,7625	2,9525	149,8163	4,4231	3,1344	149,5256	5,1521	3,3270
175,0179	4,0895	3,2595	174,8748	4,7781	3,4663	174,8295	5,5424	3,6875
200,1685	4,4020	3,5684	199,8822	5,1320	3,7953	199,8471	5,9215	4,0345
249,6568	4,9831	4,1288	249,0996	5,7488	4,3905	248,7424	6,5873	4,6631
299,7995	5,5569	4,6879	299,4007	6,3711	5,0010	299,1509	7,2606	5,3139
399,2208	6,6243	5,7427	398,2649	7,5093	6,1123	397,4527	8,4771	6,4915

150H			100I			50J		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,8756	2,8916	0,8269	4,9695	3,6341	0,9100	4,7894	4,1867	1,0673
10,1919	3,1201	1,0512	10,0814	3,8829	1,1619	9,6202	4,5209	1,4014
19,1428	3,4073	1,3177	20,5097	4,2738	1,4790	19,7162	5,0491	1,9195
38,6652	3,8881	1,7530	38,7080	4,7861	1,9941	39,4482	5,8693	2,7423
59,2150	4,3414	2,1627	58,9358	5,2965	2,4775	58,8479	6,5411	3,3363
79,5093	4,7643	2,5335	79,2863	5,7774	2,9162	78,9632	7,1848	3,9310
99,8086	5,1605	2,8785	99,4885	6,2358	3,3228	98,8996	7,7889	4,4759
124,4889	5,5985	3,2781	124,0717	6,7436	3,7871	123,4367	8,4660	5,1012
149,3327	6,0350	3,6798	148,9718	7,2576	4,2543	148,5361	9,1382	5,7278
174,6417	6,4602	4,0654	174,2757	7,7585	4,7050	173,7378	9,7777	6,3201
199,5725	6,8692	4,4462	199,2728	8,2462	5,1494	198,8373	10,4031	6,8980
248,2531	7,5788	5,1282	247,3247	9,0761	5,9389	246,0406	11,4327	7,8932
298,6053	8,3116	5,8347	298,0348	9,9360	6,7601	296,8835	12,5236	8,9389
396,2324	9,6341	7,1070	400,4773	11,6204	8,3482	401,3759	14,5663	10,9322

6) HT25K800

400A			400B			350C		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,9898	0,3743	0,3684	5,2445	0,3586	0,3529	4,9665	0,4848	0,3866
10,0963	0,4895	0,4846	10,2593	0,4690	0,4643	10,3289	0,6009	0,4943
20,4786	0,6540	0,6483	20,8920	0,6266	0,6211	20,7623	0,7668	0,6608
39,8015	0,9107	0,9205	40,1588	0,8725	0,8819	40,1364	1,0401	0,9271
59,8913	1,1968	1,1713	63,1061	1,1466	1,1222	60,0861	1,2717	1,1441
80,1856	1,4100	1,4128	80,1799	1,3508	1,3535	80,3008	1,5021	1,3734
100,2191	1,6490	1,6531	100,4281	1,5798	1,5837	100,3648	1,7840	1,5882
125,2725	1,9331	1,8648	125,3742	1,8520	1,7866	125,3467	2,0071	1,8537
150,2646	2,2525	2,1992	155,3248	2,1580	2,1069	150,1905	2,2892	2,1149
175,3180	2,5319	2,4025	180,1891	2,4257	2,3017	175,3615	2,5556	2,3559
200,3101	2,7605	2,7168	200,5191	2,6447	2,6028	200,2411	2,8480	2,6585
250,2074	3,2661	3,2064	255,6765	3,1291	3,0719	250,3378	3,3583	3,1657
300,4113	3,8070	3,6829	305,6709	3,6473	3,5284	305,0351	3,8178	3,6297
400,4922	4,7685	4,6689	406,2783	4,5684	4,4730	400,1164	4,7487	4,5569

300D			250E			200F		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,8115	0,5670	0,3917	4,9530	0,7225	0,3904	4,9370	0,9495	0,4283
10,0256	0,6888	0,5050	10,0598	0,8466	0,5099	9,9418	1,0847	0,5605
20,6073	0,8704	0,6809	20,2987	1,0503	0,6970	20,1193	1,2901	0,7647
39,9314	1,1530	0,9415	39,7088	1,3464	0,9720	39,4423	1,6102	1,0629
59,8667	1,4180	1,1942	59,9366	1,6343	1,2409	59,8746	1,9217	1,3367
80,2989	1,6759	1,4257	80,0979	1,9065	1,4902	80,0053	2,2028	1,6232
100,1996	1,9134	1,6606	100,1877	2,1579	1,7206	100,0695	2,4913	1,8907
125,1968	2,1959	1,9426	125,1338	2,4649	2,0048	124,8622	2,8176	2,1819
150,1019	2,4826	2,2156	149,9265	2,7481	2,3061	149,8083	3,1428	2,4897
175,3701	2,7494	2,4843	175,2100	3,0250	2,5871	174,9843	3,4622	2,8077
200,3315	3,0275	2,7558	200,0078	3,3092	2,8507	199,9151	3,7990	3,1075
249,7840	3,5327	3,2620	249,3070	3,8491	3,3867	248,9740	4,3651	3,6852
300,2079	4,0267	3,7533	300,0119	4,4055	3,9107	299,3467	4,9109	4,2246
399,8081	5,0311	4,7201	398,7739	5,4524	4,9279	397,8121	6,0151	5,3070

150H			100I			50J		
Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor	Pressão	1º Adsor	2º Adsor
4,9730	1,1283	0,5165	4,8887	1,5965	0,5998	4,8422	2,1230	0,7868
10,0849	1,2841	0,6462	10,1026	1,7636	0,7876	9,9714	2,3968	1,0498
19,3374	1,5444	0,8611	20,4900	2,0775	1,0305	20,2554	2,8216	1,4619
38,7115	1,9176	1,1988	38,9849	2,4968	1,4357	38,2205	3,4175	2,0254
59,4250	2,2813	1,5142	58,9060	2,8974	1,8192	58,8686	4,0122	2,5863
79,8521	2,6149	1,8236	79,4200	3,2921	2,1578	78,3614	4,5326	3,0925
99,6963	2,9224	2,0934	99,5609	3,6501	2,4883	99,3122	5,0578	3,5602
124,4893	3,2586	2,4154	124,2003	4,0729	2,8922	124,0142	5,6298	4,0976
149,3791	3,6180	2,7411	149,2588	4,4822	3,3015	148,8694	6,1968	4,6339
174,6370	3,9854	3,0669	174,4502	4,8962	3,7039	174,2298	6,7275	5,1395
199,7364	4,3229	3,3771	199,4986	5,3047	4,1149	199,2432	7,2487	5,6304
249,6673	4,9607	3,9868	247,7498	6,0326	4,8180	246,7589	8,1533	6,5119
298,7539	5,5619	4,6061	298,2043	6,7532	5,5618	297,6431	9,1048	7,4294
396,5446	6,7622	5,7227	395,1719	8,0945	6,8957	401,2487	10,8881	9,1887

7) HT33K500

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8990	1,3305	0,9013	4,8883	1,0586	0,8602	5,0115	1,3109	0,8013
11,1062	1,8000	1,2455	11,0480	1,4272	1,1512	11,0247	1,6645	1,0185
20,3779	2,3682	1,7182	22,3392	1,9171	1,5170	22,0782	2,1380	1,3487
39,0147	3,2263	2,2200	39,9127	2,4186	1,9920	40,2557	2,6354	1,7667
61,4089	3,9589	2,6306	59,3846	2,8322	2,3729	59,1823	3,0205	2,1235
82,9372	4,4615	3,0221	80,4341	3,2081	2,7282	80,9197	3,3904	2,3880
102,7217	4,8499	3,3713	100,6056	3,5296	2,9884	101,4984	3,6944	2,6391
125,9663	5,2616	3,7787	126,8213	3,9030	3,2794	125,6351	4,0141	2,9143
151,7125	5,6741	4,0984	150,7798	4,2070	3,5920	150,7988	4,3226	3,1488
176,8132	6,0403	4,4013	178,4260	4,5280	3,8394	174,6801	4,6006	3,3801
200,0441	6,3584	4,7232	200,6064	4,7638	4,1029	201,7845	4,9003	3,6325
248,6258	6,9874	5,1972	250,8388	5,2938	4,5585	249,8813	5,3882	4,0747
301,9563	7,6152	5,6858	301,4095	5,8235	5,0682	300,0288	5,8539	4,5764
397,6278	8,6140	6,6358	397,8184	6,7513	5,8983	397,7299	6,7161	5,3784

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
5,2242	1,4739	0,6783	4,9230	1,6539	0,5940	4,8640	1,8845	0,5708
10,8284	1,8178	0,8935	11,6837	2,1494	0,8120	10,5491	2,3957	0,7580
21,1148	2,3180	1,2038	21,3247	2,6460	1,0970	21,4053	3,0811	1,0693
43,1755	2,9852	1,5764	40,2391	3,2977	1,4780	41,9006	3,8793	1,4597
60,4180	3,3489	1,9069	60,0323	3,8034	1,7992	64,2343	4,4712	1,8025
80,4688	3,6989	2,1778	82,2256	4,2562	2,0967	81,6134	4,8316	2,1000
101,8469	4,0199	2,4223	102,2986	4,6007	2,3534	101,8894	5,1898	2,3762
125,1133	4,3353	2,6885	124,3895	4,9442	2,6642	125,4624	5,5579	2,6581
148,8554	4,6416	2,9202	148,5296	5,3008	2,9302	150,3500	5,9166	2,9477
175,4015	4,9719	3,1790	176,3251	5,6904	3,2028	173,9069	6,2394	3,1963
202,6948	5,2906	3,4280	203,3740	6,0361	3,4657	201,3893	6,6000	3,4486
249,0756	5,7837	3,8808	249,5648	6,5605	3,9223	248,2530	7,1759	3,9626
299,2839	6,2843	4,3311	297,1140	7,0715	4,3886	299,3935	7,7585	4,4930
396,3444	7,2214	5,1739	403,6973	8,2643	5,3114	395,1053	8,7830	5,4376

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9355	2,0033	0,5788	4,9185	2,3696	0,6397	4,9015	2,5251	0,7412
10,8249	2,5552	0,7804	11,3822	3,0217	0,8393	10,9146	3,2733	1,0743
21,5328	3,2507	1,0856	20,4647	3,7312	1,1867	20,0716	4,2375	1,6577
41,1364	4,0452	1,5306	42,7157	4,8605	1,7921	41,1837	5,8029	2,5303
59,7990	4,5797	1,8179	61,8648	5,5202	2,2196	60,9079	6,8139	3,2329
80,8694	5,0664	2,1153	76,7554	5,9565	2,6072	78,3157	7,5369	3,8795
100,5396	5,4604	2,3712	100,4906	6,5730	2,9726	99,9114	8,3126	4,4347
125,8542	5,9210	2,6925	125,7694	7,1473	3,3794	123,5034	9,0643	5,0566
148,2334	6,3000	2,9976	149,1736	7,6311	3,7866	148,7710	9,7951	5,6482
176,8759	6,7477	3,2984	173,3364	8,1095	4,1949	174,3939	10,4785	6,2182
202,9644	7,1197	3,5751	199,1308	8,6049	4,5191	199,5591	11,1059	6,7521
246,0261	7,6889	4,1072	254,1452	9,5715	5,4114	250,9478	12,2909	7,8081
298,2548	8,3563	4,7390	299,1342	10,2780	6,0763	298,3803	13,2982	8,7221
401,8480	9,6323	5,7496	396,9698	11,7523	7,4368	400,5418	15,3239	10,6352

8) HT33K650

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9608	1,1983	0,9030	4,8116	1,0535	0,8865	4,9005	1,3849	0,8483
9,6126	1,3809	1,0941	9,5707	1,2435	1,0693	9,7773	1,5704	1,0362
19,9846	1,6736	1,3797	19,9427	1,5232	1,3438	20,1902	1,8510	1,3063
39,5172	2,0939	1,7866	39,4191	1,9130	1,7314	39,5081	2,2494	1,6993
59,7092	2,4847	2,1508	59,5088	2,2702	2,0789	59,8534	2,6196	2,0494
80,0546	2,8497	2,4857	80,0587	2,6175	2,4083	80,1477	2,9675	2,3801
100,0881	3,1863	2,8015	100,1996	2,9236	2,7124	100,2374	3,2984	2,6869
125,0904	3,5769	3,1642	125,0945	3,2811	3,0554	125,2244	3,6709	3,0479
149,9854	3,9553	3,5199	149,9435	3,6361	3,4105	150,0785	4,0375	3,3977
175,1870	4,3145	3,8689	174,9765	3,9841	3,7442	175,2802	4,3895	3,7333
200,0820	4,6702	4,2031	200,1116	4,3206	4,0789	200,2773	4,7280	4,0643
250,0151	5,3139	4,8264	250,0243	4,9432	4,7050	250,0161	5,3688	4,6785
300,0095	5,9289	5,4536	299,9727	5,5491	5,2953	300,1128	5,9940	5,2950
399,9573	7,0914	6,6097	400,0637	6,6949	6,4319	399,8459	7,1641	6,4720

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9495	1,7029	0,8001	4,7860	2,1658	0,7838	4,8470	2,6362	0,8162
9,7291	1,8783	0,9754	9,8008	2,3621	0,9603	10,3167	2,8808	1,0368
19,9274	2,1598	1,2507	19,7639	2,6561	1,2412	19,6204	3,1751	1,3155
39,5059	2,5736	1,6490	39,2402	3,1045	1,6619	38,9434	3,6523	1,7567
59,6980	2,9668	2,0160	59,6725	3,5318	2,0273	59,5239	4,1170	2,1663
80,0433	3,3313	2,3589	79,9821	3,9279	2,4221	79,8386	4,5468	2,5496
100,1075	3,6684	2,6777	99,9440	4,2979	2,7575	99,8824	4,9560	2,9106
124,9616	4,0526	3,0523	124,8237	4,7202	3,1569	124,7722	5,4082	3,3248
149,7748	4,4468	3,4175	149,8208	5,1442	3,5472	149,5087	5,8663	3,7415
175,7558	4,8128	3,7704	174,9100	5,5405	3,9228	174,8688	6,3047	4,1460
199,9941	5,1845	4,1287	200,0402	5,9295	4,2873	199,6973	6,7392	4,5477
249,6920	5,8368	4,7720	249,1349	6,6245	4,9652	248,8278	7,4931	5,2682
299,5995	6,4999	5,4107	299,4922	7,3298	5,6509	299,1902	8,2538	6,0046
399,0720	7,7202	6,6338	398,3819	8,6019	6,9250	397,5943	9,6176	7,3859

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
5,0285	3,0888	0,8670	4,8275	3,7516	0,9566	5,4676	4,2087	1,2370
10,1915	3,3216	1,0712	9,9905	4,0346	1,2385	9,6491	4,5573	1,7137
19,5003	3,6437	1,3953	20,5210	4,4809	1,6712	19,3719	5,6542	2,4189
38,6648	4,1752	1,8990	38,4638	5,0734	2,2291	45,7493	6,8623	3,1551
59,2964	4,6892	2,3657	58,8603	5,6821	2,7901	60,8806	8,1097	4,1802
79,6622	5,1687	2,7966	79,2568	6,2438	3,3089	82,6113	8,7457	5,0543
99,6396	5,6163	3,2000	99,2954	6,7807	3,7975	99,6288	9,5599	5,4746
124,3914	6,1295	3,6683	123,9910	7,3848	4,3482	125,2291	10,1946	6,2023
149,3886	6,6423	4,1387	149,0547	7,9776	4,9047	149,4545	11,0759	7,2353
174,5392	7,1361	4,5950	174,1848	8,5458	5,4393	177,0741	11,4917	7,6417
199,6386	7,6104	5,0397	199,2842	9,1108	5,9533	196,3459	12,7875	8,3011
248,1505	8,4494	5,8450	247,1316	10,0760	6,8941	252,0146	13,6134	10,1485
298,8095	9,3028	6,6634	298,0461	11,0738	7,8625	302,2185	15,5268	11,3958
395,9866	10,8507	8,1616	400,7954	12,9680	9,7094	399,7485	17,1489	12,9812

9) HT33K800

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,7714	1,0985	0,8406	4,9962	1,0029	0,8306	4,8225	1,2683	0,8013
9,6788	1,2909	1,0244	8,9525	1,1759	1,0055	9,8322	1,4522	0,9728
20,0559	1,5818	1,2989	20,2297	1,4389	1,2654	19,9588	1,7283	1,2309
39,6959	1,9938	1,6724	39,7827	1,8069	1,6275	39,7828	2,1098	1,5973
59,7754	2,3580	1,9990	59,7293	2,1338	1,9760	59,4176	2,4674	1,9456
80,0748	2,7014	2,3098	80,1923	2,4566	2,2808	80,3253	2,8047	2,2570
100,3281	3,0169	2,6087	100,2820	2,7592	2,5506	100,3128	3,1038	2,5497
125,3611	3,3673	2,9443	125,3764	3,0928	2,8908	125,1055	3,4552	2,9012
149,9084	3,7355	3,2780	150,0208	3,4208	3,2192	150,1028	3,8173	3,2430
175,5651	4,0664	3,5940	175,2225	3,7601	3,5424	175,1459	4,1622	3,5665
200,1482	4,3769	3,9157	200,3730	4,0744	3,8373	200,3016	4,4836	3,8966
249,8359	5,0214	4,5081	250,2652	4,6627	4,4712	249,8922	5,0943	4,4841
300,3926	5,6319	5,1161	300,2545	5,2503	5,0231	299,9836	5,7243	5,0702
400,3303	6,7595	6,2181	400,4018	6,3295	6,1451	399,5635	6,8996	6,2249

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
5,0965	1,5837	0,7512	4,8315	1,9066	0,7050	4,8369	2,4395	0,7755
9,7994	1,7560	0,9192	9,6418	2,1071	0,8965	9,5909	2,6378	0,9525
19,9721	2,0422	1,1796	19,6049	2,4169	1,1710	19,4569	2,9414	1,2399
39,3616	2,4676	1,5716	39,1835	2,8745	1,5769	38,7288	3,4283	1,6801
59,8603	2,8667	1,9210	59,6771	3,2923	1,9693	59,5342	3,8950	2,0803
79,9347	3,2412	2,2509	80,0276	3,6727	2,3163	79,7773	4,3247	2,4510
100,3312	3,5737	2,5621	99,8617	4,0376	2,6387	99,9182	4,7186	2,7988
125,1239	3,9515	2,9153	124,7567	4,4539	3,0219	124,7109	5,1697	3,2014
150,0189	4,3389	3,2732	149,7539	4,8584	3,4081	149,6570	5,6013	3,6312
175,0723	4,7092	3,6347	175,0067	5,2347	3,7664	174,7565	6,0326	4,0156
200,0235	5,0676	3,9789	199,7994	5,6137	4,1359	199,8048	6,4307	4,4079
249,4965	5,7334	4,6162	249,2928	6,2777	4,7876	248,7256	7,1493	5,1117
300,0020	6,3754	5,2437	299,3281	6,9535	5,4487	299,0779	7,8980	5,8306
399,0707	7,5881	6,3921	398,3967	8,1915	6,7097	397,1241	9,2557	7,1337

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
5,1471	2,7199	0,8403	5,0285	3,5692	0,9473	4,7565	4,4235	1,2142
9,9011	2,9871	1,0725	9,9870	3,8482	1,2228	9,5617	4,8349	1,6109
20,4623	3,4458	1,3830	20,4153	4,3099	1,6548	19,4277	5,5055	2,2522
39,2434	3,9630	1,8799	38,5114	4,9279	2,2142	40,0337	6,5893	3,2234
58,5357	4,4623	2,3219	59,0102	5,5278	2,7622	58,8455	7,4185	3,9846
79,4792	4,9626	2,7480	79,0999	6,1068	3,2754	79,1449	8,2181	4,7154
99,6507	5,4168	3,1358	99,4964	6,6381	3,7582	98,9995	8,9344	5,3762
124,4076	5,9274	3,5712	123,9824	7,2354	4,3292	123,3526	9,7402	6,1220
149,4560	6,4254	4,0287	149,0307	7,8419	4,8668	148,4520	10,5335	6,8553
174,6065	6,8910	4,4804	174,2631	8,4282	5,3775	173,7560	11,2785	7,5540
199,5526	7,3624	4,9254	199,3727	8,9875	5,8975	198,8042	11,9975	8,2325
248,3559	8,1516	5,7154	247,3326	9,9417	6,7950	245,7315	13,2133	9,3988
298,3708	8,9858	6,4980	298,1960	10,9163	7,7324	296,9579	14,4791	10,6192
395,9211	10,4895	7,9553	400,6231	12,7826	9,5680	400,9288	16,8364	12,9015

10) HT33Na500

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
4,9190	1,7849	1,2404	4,9580	1,4929	1,2123	4,9236	1,8647	1,0780
11,8364	2,1975	1,5096	11,0019	1,7670	1,5113	11,0946	2,1784	1,3036
20,6480	2,6173	1,9292	21,5361	2,1661	1,8510	21,7914	2,5973	1,6572
42,2507	3,3358	2,4418	39,5345	2,6730	2,3018	40,1511	3,0888	2,0652
60,8719	3,8097	2,8521	60,7168	3,1376	2,6803	59,0651	3,4858	2,4072
80,1822	4,2361	3,2465	82,0481	3,5247	2,9939	81,1167	3,8863	2,7255
101,0661	4,6492	3,5858	101,0144	3,8277	3,3032	101,4971	4,2152	3,0532
123,8908	5,0668	3,9314	125,9811	4,1924	3,6583	124,5285	4,5582	3,3753
150,8444	5,5306	4,3381	150,2342	4,5247	3,9805	150,3531	4,9243	3,6830
176,3787	5,9352	4,6664	175,3390	4,8532	4,2963	175,5301	5,2644	3,9840
202,7272	6,3114	4,9920	201,5139	5,1790	4,5804	202,0539	5,5999	4,3045
248,7760	6,8988	5,5504	249,8588	5,7337	5,1198	249,0494	6,1456	4,8422
299,8732	7,4986	6,0781	299,9041	6,2684	5,6601	301,3421	6,6998	5,3602
398,1080	8,5694	7,0548	398,1988	7,2890	6,5957	398,7335	7,6274	6,3500

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8943	2,2282	0,9446	4,8766	2,7854	0,8791	4,9360	3,3941	0,9131
11,1828	2,5572	1,1851	10,7676	3,0865	1,0989	11,6070	3,7999	1,1727
20,9683	2,9769	1,5319	20,3918	3,5219	1,4439	20,4668	4,2482	1,5442
42,9676	3,6356	1,9433	42,1538	4,2398	1,8836	41,5818	5,0181	2,0139
60,6563	4,0395	2,3145	59,6232	4,6858	2,2611	60,4288	5,5494	2,4306
79,9323	4,4242	2,6531	79,2592	5,1237	2,6321	79,9641	6,0285	2,8293
100,9479	4,8046	2,9644	102,1497	5,5635	2,9490	101,0273	6,4877	3,1352
125,6947	5,2140	3,3186	124,0714	5,9427	3,3088	125,6276	6,9631	3,5413
149,1288	5,5800	3,6533	146,7417	6,3253	3,6234	150,4156	7,3997	3,9072
174,3518	5,9614	3,9641	177,6029	6,8311	3,9712	173,2443	7,7856	4,2643
203,7152	6,3739	4,2944	202,3771	7,2028	4,3050	199,6968	8,2233	4,5980
248,4010	6,9267	4,8304	244,9662	7,7967	4,8884	249,6385	8,9797	5,2147
303,3388	7,5539	5,4205	300,9003	8,5382	5,4871	299,7618	9,6355	5,8322
397,7728	8,5560	6,3686	397,3415	9,6520	6,5472	395,5392	10,8065	6,9914

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8668	3,8844	1,0020	4,9425	4,7510	1,1092	4,8285	5,8101	1,2201
10,6829	4,2799	1,2893	11,1132	5,2167	1,4092	10,9944	6,4607	1,5501
22,2390	4,9013	1,6578	21,7241	5,8918	1,8961	20,1074	7,3019	2,0857
39,2257	5,5533	2,2477	42,1020	6,8276	2,6496	41,6173	8,7680	2,9146
61,5671	6,2563	2,6569	58,8858	7,4394	3,1352	59,7867	9,7274	3,4487
81,1230	6,7970	3,0426	78,8197	8,0987	3,6794	78,7590	10,6005	4,0473
102,1947	7,3065	3,4017	99,1661	8,7254	4,1175	99,4401	11,4422	4,5293
122,4194	7,7525	3,8093	125,6265	9,4519	4,6430	123,0607	12,2999	5,1073
150,4008	8,3281	4,2003	149,4636	10,0264	5,1341	148,2103	13,1344	5,6475
176,2555	8,8157	4,6876	175,0791	10,5955	5,6728	173,6773	13,9190	6,2401
198,8231	9,2123	5,0829	198,2928	11,0913	6,1754	199,7799	14,6653	6,7929
246,9220	10,0112	5,7767	257,7557	12,2464	6,9958	252,3758	16,0227	7,6954
300,4307	10,8174	6,4401	300,6759	13,0849	7,8615	298,9561	17,1063	8,6477
395,0152	12,0729	7,8291	397,6247	14,7011	9,4952	401,6893	19,2997	10,4447

11)HT33Na650

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8540	0,8251	0,7389	4,8419	0,8102	0,7025	4,8916	1,0115	0,6983
12,0155	1,0307	0,9203	11,7358	0,9919	0,8758	11,6823	1,2054	0,8721
21,6725	1,2740	1,1464	22,4726	1,2327	1,0817	21,4451	1,4443	1,0766
39,7559	1,6397	1,4800	40,6182	1,5476	1,3972	40,6948	1,8005	1,3839
60,0534	1,9859	1,7698	62,5824	1,8626	1,6627	60,1883	2,0923	1,6443
81,1950	2,3063	2,0432	81,8634	2,1076	1,8958	80,6764	2,3667	1,8763
101,8239	2,5861	2,2752	101,4737	2,3360	2,1307	101,6672	2,6233	2,0820
125,5729	2,8809	2,5468	124,6686	2,5900	2,4077	125,4312	2,8923	2,3581
149,7561	3,1657	2,8097	151,1058	2,8668	2,6273	149,6654	3,1531	2,6222
175,9210	3,4609	3,0847	175,9558	3,1157	2,9258	176,3435	3,4296	2,8578
202,7369	3,7432	3,3675	199,9864	3,3480	3,1401	200,6338	3,6714	3,0949
248,4025	4,1891	3,8160	250,2073	3,8178	3,5798	250,0626	4,1397	3,5063
304,4649	4,7284	4,2164	300,8031	4,2604	3,9990	300,7475	4,5872	3,9240
399,1807	5,6011	5,0775	399,5358	5,0707	4,7450	399,1098	5,4026	4,7684

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9830	1,2666	0,6672	4,9165	1,5604	0,6581	4,9985	2,0033	0,7106
11,7683	1,4585	0,8422	11,1594	1,7797	0,8485	10,8412	2,2176	0,8985
21,4398	1,6997	1,0446	22,4123	2,1188	1,0640	21,9408	2,5776	1,1958
40,0849	2,0675	1,3660	40,1248	2,5279	1,4589	39,8684	3,0334	1,5579
59,9910	2,3936	1,6543	61,0149	2,9108	1,7449	60,1884	3,4533	1,8670
81,4496	2,7073	1,9207	80,7822	3,2239	2,0029	80,2547	3,8198	2,1695
100,5298	2,9633	2,1616	99,6196	3,5004	2,2537	100,6388	4,1624	2,4528
125,5091	3,2758	2,4139	125,7280	3,8616	2,5451	125,1367	4,5445	2,7614
150,6889	3,5728	2,6850	150,8587	4,1855	2,8149	149,7574	4,9027	3,0749
174,8254	3,8445	2,9595	175,3653	4,4817	3,1348	176,6106	5,2674	3,3958
201,6198	4,1318	3,2309	200,5281	4,7724	3,4002	200,0629	5,5677	3,6698
248,9162	4,6079	3,6955	248,4055	5,3041	3,9270	248,5061	6,1561	4,1935
299,9749	5,0984	4,1600	300,5952	5,8511	4,4286	299,9911	6,7401	4,7982
397,9651	5,9955	5,0065	397,6400	6,7836	5,3094	396,4964	7,7612	5,7953

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
4,7835	2,3084	0,8093	4,8554	3,0260	0,9170	4,8430	3,8584	1,1333
11,5765	2,6478	0,9944	11,5270	3,3621	1,1915	11,2830	4,3707	1,5409
21,6455	3,0063	1,3129	20,9996	3,7851	1,5420	21,9781	5,0867	2,0995
42,7327	3,6076	1,7118	40,8741	4,4705	2,1132	41,0369	6,0352	2,9548
60,5772	4,0156	2,0455	59,6431	4,9939	2,5073	58,9723	6,7552	3,6378
79,9901	4,4146	2,4010	79,8167	5,4964	2,9500	79,4919	7,4815	4,2688
100,2312	4,7982	2,7206	100,6199	5,9684	3,3481	99,6733	8,1259	4,8284
126,0269	5,2420	3,0942	123,9878	6,4563	3,7975	124,0332	8,8330	5,4526
149,9121	5,6180	3,4172	149,3397	6,9549	4,2359	148,4346	9,4911	6,0438
174,4232	5,9861	3,7709	173,8884	7,4191	4,6846	173,4975	10,1377	6,6389
199,4636	6,3525	4,0987	200,2994	7,8946	5,1116	198,6058	10,7633	7,1911
248,4791	7,0292	4,7010	247,5253	8,6669	5,8620	253,2241	11,9932	8,2637
298,8388	7,6651	5,3230	297,5852	9,4170	6,6058	299,1184	12,8932	9,1715
404,0232	8,9528	6,6391	398,5616	10,9054	8,0274	401,3418	14,7899	11,0147

12) HT33Na800

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
4,9390	0,8512	0,6424	4,9276	0,7596	0,6075	5,0320	0,8837	0,5763
11,3524	0,9836	0,7707	11,7666	0,8854	0,7335	11,4721	1,0034	0,6911
21,7394	1,1839	0,9638	22,3726	1,0655	0,9190	22,3110	1,1911	0,8660
40,2993	1,4903	1,2367	40,6806	1,3281	1,1777	40,7441	1,4627	1,1193
60,4997	1,7801	1,4837	60,7067	1,5751	1,4133	60,7678	1,7168	1,3404
80,6793	2,0464	1,7231	81,0638	1,8043	1,6333	80,8677	1,9498	1,5503
100,9941	2,2964	1,9423	100,8302	2,0137	1,8410	101,0432	2,1693	1,7552
126,2034	2,5833	2,1907	125,2878	2,2621	2,0825	125,4185	2,4212	1,9941
150,0833	2,8378	2,4318	149,8615	2,5060	2,3169	150,0650	2,6680	2,2206
175,7211	3,0995	2,6824	175,7756	2,7575	2,5458	175,3954	2,9161	2,4579
200,6803	3,3455	2,9146	201,7323	2,9964	2,7707	201,3082	3,1611	2,6780
250,3493	3,8093	3,3395	250,7191	3,4060	3,1850	249,7638	3,5925	3,1007
300,5989	4,2426	3,7588	299,3359	3,7901	3,6139	299,8538	4,0220	3,5162
399,3123	5,0483	4,5584	399,0992	4,5920	4,3944	398,7382	4,8576	4,3089

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9445	1,0509	0,5179	5,0534	1,2859	0,4781	4,8165	1,5735	0,5167
11,2872	1,1721	0,6253	11,0702	1,4069	0,5991	12,0236	1,7364	0,6688
21,9935	1,3632	0,8011	21,8135	1,6108	0,7864	21,6739	1,9397	0,8532
40,4837	1,6452	1,0634	40,2181	1,9156	1,0683	39,9327	2,2696	1,1463
60,5307	1,9091	1,3016	60,2106	2,2062	1,3283	60,0811	2,5847	1,4238
80,4678	2,1501	1,5279	80,6362	2,4799	1,5672	80,3471	2,8758	1,6755
101,0579	2,3841	1,7452	100,8857	2,7337	1,7909	100,7622	3,1503	1,9165
125,4466	2,6461	1,9835	125,2288	3,0213	2,0544	125,2089	3,4596	2,1981
149,4995	2,8947	2,2187	149,6732	3,2986	2,3065	149,4608	3,7535	2,4673
175,6605	3,1578	2,4718	175,5734	3,5830	2,5745	175,6868	4,0601	2,7464
201,0207	3,4034	2,7083	200,7108	3,8475	2,8203	201,0187	4,3415	3,0203
249,4764	3,8481	3,1412	249,1870	4,3303	3,2754	248,5223	4,8396	3,4897
300,2473	4,2924	3,5867	299,8013	4,8103	3,7421	299,8476	5,3561	3,9794
398,5472	5,1106	4,3979	397,5180	5,7023	4,6158	396,9764	6,2852	4,8887

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,7635	1,7806	0,5814	4,8315	2,2677	0,6692	4,7552	2,7456	0,8374
11,7026	1,9515	0,7294	11,4106	2,4654	0,8557	11,5461	3,0639	1,1378
21,3387	2,1739	0,9294	22,2782	2,7701	1,1377	21,7559	3,5023	1,5383
39,7264	2,5399	1,2581	39,6922	3,1883	1,5118	40,9406	4,1834	2,1903
59,9558	2,8885	1,5601	59,6983	3,6035	1,8801	59,5856	4,7430	2,6741
80,2754	3,2094	1,8343	79,9361	3,9861	2,2224	79,8342	5,2891	3,1636
100,6485	3,5100	2,0993	100,1828	4,3443	2,5430	99,9658	5,7856	3,5991
124,8951	3,8469	2,4029	124,4510	4,7499	2,9099	124,3285	6,3391	4,1049
149,2221	4,1721	2,6959	149,3756	5,1481	3,2687	148,9197	6,8613	4,5917
174,6317	4,5023	2,9999	174,8772	5,5394	3,6235	174,4819	7,3760	5,0702
200,5888	4,8325	3,2824	200,3884	5,9117	3,9702	199,8210	7,8603	5,5199
247,9907	5,3955	3,8033	247,3994	6,5542	4,5995	246,2345	8,6916	6,3188
299,2997	5,9676	4,3481	298,5494	7,2157	5,2450	297,9376	9,5530	7,1518
395,7288	6,9881	5,3388	400,5028	8,4801	6,4691	400,6852	11,1564	8,7156

13) HT33NH500

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8678	0,8874	0,6370	4,9654	0,8019	0,6516	4,8585	1,0598	0,5867
11,4454	1,1554	0,8520	11,0081	1,0211	0,8449	11,8672	1,3118	0,7615
21,2271	1,4723	1,0967	21,9703	1,3214	1,0913	20,7389	1,5522	0,9810
41,0603	1,9313	1,4789	43,0920	1,6968	1,4664	40,7073	1,9287	1,3162
60,4973	2,2750	1,7453	59,6906	1,9182	1,6822	60,5933	2,2126	1,5084
81,1711	2,5786	1,9885	79,9838	2,1512	1,8953	80,8911	2,4557	1,7009
101,1919	2,8337	2,1992	100,9566	2,3656	2,0914	101,2118	2,6698	1,8795
125,5104	3,1105	2,4279	125,5572	2,5936	2,3030	125,3194	2,9001	2,0812
149,8519	3,3646	2,6453	150,1840	2,8044	2,5018	149,7787	3,1169	2,2658
175,7104	3,6166	2,8615	175,6195	3,0085	2,7019	176,0762	3,3349	2,4541
200,8806	3,8464	3,0631	201,3407	3,2025	2,8885	201,4176	3,5308	2,6310
248,8759	4,2491	3,3957	248,9066	3,5362	3,2036	248,4846	3,8680	2,9408
298,8791	4,6395	3,7526	298,2471	3,8695	3,5305	299,2946	4,2120	3,2572
395,2643	5,3728	4,3874	395,4287	4,5360	4,0895	395,9737	4,8399	3,8304

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8800	1,2077	0,6069	4,8550	1,5771	0,5136	4,8683	2,0021	0,5582
11,4900	1,4603	0,7790	11,3059	1,8480	0,6736	10,2760	2,2475	0,7269
21,4939	1,7571	0,9936	21,0734	2,1679	0,8962	21,9478	2,6645	0,9603
41,5995	2,1740	1,3423	40,4770	2,6160	1,1741	38,9599	3,0880	1,3291
60,1805	2,4689	1,5502	60,5946	2,9671	1,5026	61,2095	3,5210	1,5800
80,8373	2,7451	1,7574	78,6073	3,2404	1,6932	80,8521	3,8409	1,8039
101,2841	2,9824	1,9670	100,9688	3,5422	1,8813	100,7023	4,1259	2,0272
126,2975	3,2387	2,1899	126,3916	3,8375	2,0099	123,7377	4,4281	2,2450
149,4272	3,4556	2,3941	146,0431	4,0466	2,2881	150,1949	4,7476	2,4576
174,9351	3,6818	2,5897	174,7606	4,3317	2,5154	175,0786	5,0233	2,6954
200,8836	3,9010	2,7892	201,8540	4,5875	2,7227	200,3819	5,2830	2,9086
248,6432	4,2756	3,1211	246,2563	4,9800	3,0668	248,0630	5,7251	3,2945
299,5185	4,6436	3,4324	301,8822	5,4235	3,4119	300,1437	6,1478	3,6926
396,0107	5,3035	4,0620	397,2683	6,0524	4,1862	395,1097	6,8402	4,4596

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8855	2,3023	0,5468	4,8225	3,0462	0,6921	4,8135	3,6316	0,8336
11,3374	2,6358	0,7263	10,5036	3,3662	0,9229	10,7464	4,0560	1,1695
20,3335	3,0054	0,9771	21,3122	3,8622	1,2447	21,4483	4,6931	1,6126
42,0582	3,6058	1,3643	42,1259	4,5184	1,6531	40,7470	5,5440	2,3694
59,7814	3,9755	1,6398	61,1668	4,9811	1,9850	60,4830	6,2473	2,8720
83,5891	4,4075	1,8935	80,7509	5,3899	2,3002	79,5946	6,8363	3,3575
102,5585	4,7064	2,1199	100,1955	5,7497	2,5963	99,3609	7,3753	3,7889
125,7504	5,0285	2,3938	123,8367	6,1466	2,9180	122,2797	7,9378	4,2725
147,7477	5,3112	2,6601	147,7885	6,5206	3,2430	147,8746	8,5076	4,7436
173,5509	5,6280	2,9080	174,4673	6,9126	3,5773	173,5610	9,0302	5,1960
201,7019	5,9516	3,1437	199,5449	7,2585	3,8912	198,3678	9,5012	5,6264
246,7794	6,4183	3,5450	254,6709	7,9496	4,3904	250,4103	10,4295	6,4540
296,7293	6,8996	3,9732	299,5030	8,4520	4,9424	298,0353	11,2123	7,1516
399,4708	7,8680	4,8220	397,0072	9,4773	6,0073	401,4674	12,7376	8,5990

14) HT33NH650

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9025	0,5967	0,4989	5,0515	0,5794	0,4847	4,8695	0,7004	0,4690
10,9677	0,7301	0,6267	11,5970	0,7046	0,6084	11,0686	0,8370	0,5898
22,3090	0,9379	0,7855	21,1879	0,8576	0,7573	22,7260	1,0390	0,7282
40,4317	1,1842	1,0142	40,5623	1,0849	0,9706	40,6481	1,2591	0,9353
59,6878	1,3961	1,1971	60,3962	1,2690	1,1421	59,8393	1,4469	1,1041
80,8315	1,6011	1,3703	81,0619	1,4365	1,2966	81,2796	1,6296	1,2527
101,2760	1,7809	1,5183	101,7009	1,5876	1,4388	101,3150	1,7842	1,3960
126,0101	1,9803	1,6920	125,8510	1,7508	1,5911	126,0880	1,9602	1,5510
150,4665	2,1637	1,8423	150,9536	1,9103	1,7365	151,0315	2,1252	1,7055
175,9056	2,3429	2,0047	176,1186	2,0620	1,8898	175,9178	2,2801	1,8523
202,6808	2,5178	2,1525	201,9436	2,2084	2,0316	202,4313	2,4347	1,9946
250,4273	2,7985	2,4166	251,0687	2,4635	2,2826	250,3538	2,6926	2,2481
305,5502	3,0950	2,6768	305,2682	2,7251	2,5270	305,2391	2,9701	2,5004
400,1601	3,5693	3,1564	399,9575	3,1705	2,9781	399,9720	3,4273	2,9707

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8318	0,9072	0,4536	4,9965	1,1482	0,4639	4,9275	1,4295	0,4867
11,1379	1,0497	0,5762	11,4982	1,3218	0,5869	11,3097	1,6179	0,6298
22,1720	1,2546	0,7217	21,6994	1,5411	0,7690	20,8213	1,8526	0,8299
40,3213	1,5005	0,9397	42,4108	1,8567	0,9875	42,7241	2,2348	1,0762
60,1932	1,7145	1,1296	61,1915	2,0773	1,1849	60,8378	2,4777	1,2932
80,8656	1,9086	1,2970	80,4167	2,2735	1,3643	80,1698	2,7043	1,4890
101,6801	2,0846	1,4446	100,6251	2,4633	1,5235	100,9888	2,9236	1,6636
125,7318	2,2705	1,6110	125,2928	2,6796	1,7018	125,4959	3,1584	1,8597
149,9966	2,4466	1,7696	152,0102	2,8908	1,8730	149,5886	3,3745	2,0567
176,2699	2,6277	1,9307	176,1129	3,0655	2,0491	175,6231	3,5959	2,2456
201,5315	2,7919	2,0811	200,5440	3,2316	2,2127	201,7791	3,8042	2,4274
249,8635	3,0830	2,3662	248,9720	3,5433	2,5096	248,8875	4,1475	2,7450
301,0915	3,3681	2,6362	300,4326	3,8563	2,8149	299,7284	4,4926	3,0671
399,2619	3,8760	3,1280	397,9269	4,4147	3,3472	396,4564	5,1177	3,6442

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9200	1,6209	0,5317	4,7845	2,0921	0,6078	4,7595	2,5956	0,7501
12,0268	1,8539	0,6697	10,6734	2,3347	0,7951	10,8558	2,9427	1,0133
21,2402	2,0991	0,8853	21,9519	2,7198	1,0477	20,5363	3,4148	1,4390
41,7546	2,4953	1,1601	41,6272	3,1938	1,4407	41,8909	4,1713	1,9710
60,3141	2,7785	1,4090	59,7000	3,5316	1,7215	60,2590	4,6695	2,4104
80,8889	3,0516	1,6290	79,7949	3,8604	1,9962	79,4347	5,1183	2,8237
100,7277	3,2877	1,8246	100,1539	4,1631	2,2410	99,3791	5,5381	3,1933
125,0916	3,5528	2,0478	124,8228	4,4976	2,5189	123,5099	6,0010	3,5978
149,1678	3,7984	2,2679	149,3207	4,8044	2,7973	148,3276	6,4412	3,9827
175,6891	4,0530	2,4769	174,9105	5,1069	3,0623	173,9516	6,8679	4,3682
201,9397	4,2866	2,6795	199,7700	5,3867	3,3124	199,3647	7,2666	4,7245
246,9253	4,6576	3,0400	247,6258	5,8875	3,7524	251,7132	8,0185	5,3981
299,6869	5,0694	3,4068	298,6200	6,3710	4,1930	298,7857	8,6276	5,9860
395,5750	5,7527	4,1384	398,4906	7,2644	5,0924	399,7068	9,8367	7,1576

15) HT33NH800

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,7775	1,4956	0,9546	4,8240	1,1898	0,9009	4,9660	1,4769	0,7845
9,8353	1,7039	1,1417	9,9277	1,3845	1,0978	9,8145	1,6468	0,9490
20,1908	2,0205	1,4337	20,3904	1,6743	1,3791	20,4252	1,9349	1,1613
39,3297	2,3804	1,7509	39,5753	1,9931	1,6821	39,3498	2,2710	1,4727
58,2186	2,6815	2,0492	58,1580	2,2637	1,9683	58,9124	2,5588	1,7480
79,9554	2,9805	2,2916	80,0019	2,5390	2,1973	79,9908	2,8338	2,0082
100,2683	3,2317	2,5220	99,9779	2,7804	2,4263	99,8953	3,0857	2,2271
124,9703	3,5110	2,7844	125,1189	3,0443	2,6733	125,0057	3,3595	2,4695
149,8255	3,7817	3,0334	149,8465	3,3027	2,9256	149,6771	3,6229	2,7145
175,0890	4,0347	3,2875	175,2375	3,5357	3,1556	174,9712	3,8812	2,9526
199,9951	4,2873	3,5148	199,8885	3,7686	3,3912	199,9795	4,1325	3,1856
249,4707	4,7013	3,9218	249,5478	4,1794	3,7890	249,3325	4,5568	3,5937
299,3137	5,1207	4,3225	299,6664	4,5824	4,1924	299,3491	4,9781	3,9953
398,7343	5,8937	5,0481	399,0359	5,3229	4,9191	398,3614	5,7496	4,7518

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8642	1,8835	0,6748	5,0919	2,1540	0,6414	4,8187	2,8069	0,6843
9,9525	2,0594	0,8328	9,9097	2,3280	0,8237	9,7691	2,9948	0,8787
20,3896	2,3497	1,0422	20,0457	2,6407	1,0924	20,1297	3,2969	1,1485
39,2683	2,6861	1,3646	38,4293	3,0586	1,4051	38,4521	3,6826	1,4837
58,3512	2,9960	1,6459	58,5278	3,4749	1,6829	58,4587	4,0787	1,8007
79,7358	3,2975	1,9001	80,0145	3,8026	1,9617	79,4860	4,4282	2,0816
99,7220	3,5663	2,1384	98,9544	4,0961	2,2104	99,5233	4,7482	2,3464
124,6997	3,8636	2,4015	124,7231	4,4231	2,4874	124,7051	5,0677	2,6425
149,6569	4,1563	2,6478	149,4252	4,7305	2,7677	147,1105	5,5344	2,9352
174,9203	4,4322	2,8989	174,7397	5,0276	3,0266	174,5736	5,9798	3,2178
199,9133	4,6962	3,1568	199,6459	5,3147	3,2924	200,1484	6,2919	3,5359
248,9244	5,1416	3,5744	248,1313	5,8194	3,7361	248,2664	6,8118	4,0112
298,8389	5,5963	3,9992	299,3625	6,2982	4,1889	298,8443	7,3187	4,4914
396,7285	6,4569	4,7882	396,4968	7,2033	5,0553	395,3967	8,2793	5,3749

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
4,9284	3,1253	0,7722	4,8367	3,7619	0,8743	4,9064	4,6342	0,8599
10,1852	3,3759	0,9674	9,7363	4,0501	1,1059	9,9438	5,0088	1,2175
19,8261	3,6874	1,2699	19,4844	4,4386	1,4732	19,9624	5,5629	1,6986
40,6034	4,2173	1,6495	39,7462	5,0654	1,9942	39,5148	6,3325	2,4472
59,0840	4,6207	2,0136	58,4258	5,5693	2,4250	58,0873	6,9124	3,0464
79,3968	5,0170	2,3364	78,6877	6,0711	2,8302	78,2980	7,4789	3,6135
99,0360	5,3767	2,6431	98,7963	6,5076	3,2011	98,0494	7,9920	4,1191
123,5390	5,8016	2,9802	123,1411	6,9913	3,6193	122,5474	8,5564	4,6710
149,3129	6,1744	3,3142	147,9555	7,4785	4,0385	147,5914	9,0954	5,2256
173,7597	6,5523	3,6422	173,5608	7,9311	4,4351	172,9211	9,6087	5,7518
199,2988	6,8964	3,9454	198,5385	8,3647	4,8234	198,0315	10,0978	6,2480
247,1309	7,4886	4,4877	245,6817	9,0814	5,4778	250,9010	11,0058	7,2170
297,3720	8,1296	5,0403	295,8513	9,8678	6,1584	298,8046	11,6356	8,0358
401,9474	9,3212	6,1449	401,0000	11,3150	7,4898	403,3034	12,9232	9,6280

16) MgO

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2º Ads
4,8470	3,2422	2,1105	4,8440	2,5552	2,0079	5,0470	3,2654	1,9192
9,6522	3,6750	2,5013	9,8537	3,0227	2,4236	10,4145	3,7257	2,2951
19,8249	4,2711	3,0724	20,1286	3,5648	2,9685	20,3316	4,2298	2,7919
38,2277	5,0134	3,7098	40,6784	4,2692	3,6609	38,1823	4,8074	3,3202
59,2888	5,6313	4,2282	58,9279	4,7358	4,0668	58,6708	5,3144	3,7733
79,0360	6,1905	4,7049	79,6822	5,1887	4,4864	79,7319	5,7767	4,1860
100,1840	6,6616	5,1290	100,0889	5,5847	4,8661	100,2306	6,1764	4,5563
124,4144	7,1741	5,5710	125,0299	6,0287	5,2881	125,0233	6,6068	4,9673
149,9892	7,6564	6,0140	150,0169	6,4471	5,6934	149,9183	7,0252	5,3566
175,0222	8,1100	6,4260	174,9936	6,8628	6,0724	175,1200	7,4217	5,7273
200,0194	8,5480	6,8227	200,3231	7,2343	6,4464	200,0660	7,8060	6,0881
250,0138	9,2622	7,4843	249,8267	7,9281	7,1193	249,7026	8,4958	6,7566
299,3487	9,9633	8,1473	300,2659	8,5853	7,7712	299,7993	9,1668	7,4023
399,5880	11,2314	9,3684	399,8406	9,8034	8,9578	399,3279	10,3916	8,5994

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,7955	4,0445	1,8042	4,8920	4,8941	1,5855	4,8152	6,0210	1,3816
9,6518	4,4252	2,1645	9,6001	5,2765	1,9578	9,6667	6,3759	1,7049
19,9778	4,9560	2,6502	19,9721	5,8113	2,4391	19,8956	6,8962	2,1952
38,5852	5,6040	3,1959	38,5283	6,4444	3,0926	38,4007	7,5611	2,7652
59,1861	6,1276	3,6546	58,8226	6,9982	3,5183	59,1652	8,1605	3,2611
79,5826	6,5701	4,0491	79,8325	7,5011	3,9085	79,7048	8,6795	3,7316
99,9791	6,9867	4,4263	100,0245	7,9285	4,2875	99,8969	9,1464	4,1451
124,9252	7,4422	4,8463	124,6638	8,4065	4,7268	124,5873	9,6632	4,6037
149,7690	7,8722	5,2601	149,7121	8,8747	5,1658	149,5436	10,1619	5,0647
175,5330	8,2157	5,6588	174,7656	9,3192	5,5656	174,6993	10,6326	5,5029
199,4567	8,5700	6,0022	199,8599	9,7537	5,9589	199,6812	11,0949	5,9268
249,2670	9,2453	6,6868	248,9342	10,4945	6,6682	248,6532	11,8778	6,6800
299,4710	9,9259	7,3456	299,3886	11,2204	7,3614	298,8520	12,6726	7,4519
398,6164	11,1841	8,5688	397,8950	12,5345	8,6715	396,7961	14,1003	8,8438

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8785	6,6078	1,1078	4,9099	7,9335	1,0654	5,5007	8,2705	1,5066
9,6836	6,9203	1,4125	9,8680	8,2410	1,3689	10,9704	9,3110	1,8734
19,8052	7,4297	1,8801	19,8363	8,7689	1,8517	19,7629	9,8392	2,7460
38,1569	8,1227	2,4508	40,1305	9,6915	2,4873	40,6195	12,0175	3,4323
58,7579	8,7746	2,9879	59,5251	10,3717	3,1073	64,2364	13,0614	5,0457
79,3946	9,3391	3,4835	79,2365	11,0286	3,6741	82,0208	13,4071	5,5262
99,5100	9,8498	3,9313	99,1985	11,6363	4,2091	100,5309	14,0816	6,7491
124,2362	10,4044	4,4347	123,8634	12,2990	4,8105	121,5409	15,8989	7,2250
149,0289	10,9493	4,9437	148,5028	12,9905	5,4214	157,1197	16,3983	8,4891
174,1335	11,4951	5,4332	174,2668	13,6255	5,9990	176,9999	18,2519	8,9523
199,3863	12,0040	5,9513	198,7477	14,2928	6,5671	210,6413	18,3149	10,0249
247,8982	12,8646	6,7653	247,1625	15,3162	7,5535	247,3447	20,8100	10,9392
297,9438	13,7870	7,5935	297,5147	16,3667	8,5876	312,0103	21,1882	13,0697
396,0923	15,3186	9,1240	400,8723	18,4256	10,5339	398,4014	25,1744	14,2904

17) Al2O3

400A			400B			350C		
Pressão	1º Ads	2º Ads	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,7910	0,8148	0,5821	4,9435	0,7100	0,5536	5,1500	0,8317	0,4890
9,9029	0,9692	0,7094	10,0401	0,8410	0,6798	9,9603	0,9641	0,6138
20,3312	1,1814	0,8877	20,4786	1,0348	0,8582	20,4857	1,1558	0,7991
39,4599	1,4849	1,1590	39,7044	1,3258	1,1295	39,2464	1,4442	1,0606
60,1018	1,7509	1,4071	60,2185	1,5878	1,3729	59,8473	1,7369	1,3193
79,9871	2,0021	1,6057	80,0894	1,8355	1,5659	80,4483	1,9902	1,5627
100,4858	2,2294	1,8287	100,6230	2,0556	1,7811	100,0269	2,2257	1,7926
124,9207	2,5082	2,0829	129,9397	2,3784	2,0233	125,3308	2,5084	2,0384
150,4751	2,7699	2,3220	150,2186	2,6160	2,3164	150,0775	2,7973	2,3496
180,0781	3,0773	2,5746	175,5276	2,8819	2,5120	175,5808	3,0581	2,5524
200,7813	3,2604	2,8509	200,4073	3,1123	2,7644	199,9339	3,3357	2,8274
255,3764	3,7723	3,3004	255,4267	3,6121	3,2277	250,1130	3,8529	3,3122
300,4123	4,1955	3,8026	305,5182	4,0614	3,7479	300,4134	4,3143	3,8300
400,4164	5,1218	4,6245	405,8699	4,9384	4,5798	404,5940	5,2797	4,6960

300D			250E			200F		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,9856	0,9756	0,4661	4,9865	1,2855	0,5393	5,0920	1,7493	0,6583
9,8010	1,2222	0,6091	10,3029	1,5144	0,6810	10,2039	1,9696	0,8096
20,0657	1,3447	0,8058	19,8161	1,7549	0,9154	19,4053	2,2276	1,0296
39,4398	1,6804	1,0877	38,7762	2,0910	1,2210	39,0861	2,6084	1,3477
69,9539	1,9925	1,3558	59,3005	2,4213	1,4950	59,3804	2,9495	1,6674
80,1357	2,2789	1,6109	79,8758	2,7404	1,7698	79,5877	3,3212	1,9860
100,2714	2,5305	1,8506	99,9605	3,0468	2,0216	100,1734	3,6318	2,2456
125,2584	2,8132	2,1253	125,8066	3,3733	2,3124	124,6594	3,9983	2,5440
149,9591	3,1181	2,4013	149,8066	3,6933	2,6269	149,8611	4,3474	2,8643
175,0739	3,4384	2,6815	174,9572	3,9990	2,8995	174,7509	4,6880	3,1995
200,4596	3,7145	2,9620	200,1078	4,2915	3,1939	199,8510	5,0374	3,5346
249,6872	4,2450	3,4752	249,1309	4,8646	3,7523	248,3265	5,7000	4,1157
300,1263	4,7513	3,9747	299,9432	5,4103	4,2588	299,9465	6,2769	4,7238
399,4710	5,6980	4,9180	398,5007	6,4384	5,2677	397,7320	7,3545	5,7661

150H			100I			50J		
Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds	Pressão	1º Ads	2ºAds
4,8405	2,1215	0,7114	5,0030	2,6465	0,6376	4,8370	3,0497	0,5610
10,0598	2,3338	0,8643	10,3193	2,8523	0,7873	10,3067	3,2679	0,7697
19,4605	2,5959	1,1026	19,3163	3,1074	1,0330	19,0634	3,5461	1,0348
38,8295	2,9961	1,4465	38,7364	3,5155	1,4187	41,1315	4,1674	1,5098
59,3845	3,3811	1,7807	58,9949	3,9225	1,7642	59,6877	4,6206	1,9806
79,7861	3,7261	2,0855	79,4833	4,3122	2,0885	79,3685	5,0854	2,4206
99,6969	4,0580	2,3818	99,3686	4,6960	2,3945	99,1005	5,5400	2,8383
124,4488	4,4429	2,7195	124,4118	5,1003	2,7706	123,5855	6,0791	3,3198
149,4920	4,8305	3,0611	149,1586	5,5144	3,1452	148,6859	6,6302	3,8096
174,6834	5,2077	3,4212	174,2069	5,9563	3,5493	173,9898	7,1640	4,2869
199,6039	5,5804	3,7680	199,6642	6,3701	3,9247	198,8336	7,6864	4,7650
248,3612	6,2379	4,3827	247,6649	7,0861	4,5711	246,3232	8,5788	5,6066
298,5396	6,9273	5,0112	298,2216	7,8564	5,2764	297,0332	9,5474	6,4946
397,0204	8,0791	6,1545	400,1988	9,4631	6,5569	400,4521	11,5021	8,1883