



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**NATHÁLIA LA SALVIA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MCM-41 IMPREGNADA  
COM MAGNÉSIO E CROMO E SUAS PROPRIEDADES  
CATALÍTICAS PARA REAÇÕES DE CONVERSÃO DE  
ETANOL**

**TESE DE DOUTORADO**

**Campinas - SP**

**2014**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

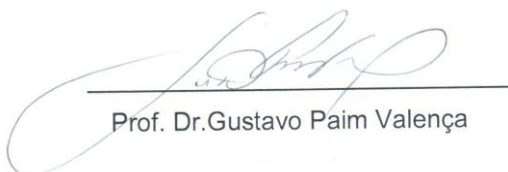
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**NATHÁLIA LA SALVIA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MCM-41 IMPREGNADA  
COM MAGNÉSIO E CROMO E SUAS PROPRIEDADES  
CATALÍTICAS PARA REAÇÕES DE CONVERSÃO DE  
ETANOL**

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

***Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença***



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Nathália La Salvia em 14 de março de 2014.

**Campinas - SP**

**2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L33s La Salvia, Nathália, 1985-  
Síntese e caracterização de MCM-41 impregnada com magnésio e cromo e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol / Nathalia La Salvia. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Coorientador: Sandra Bizarria Lopes Villanueva.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise. 2. Etanol. 3. Combustíveis. 4.

Peneiras moleculares

. 5. Peneira molecular mesoporosa. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Villanueva, Sandra Bizarria Lopes. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Synthesis and characterization of MCM-41 impregnated with magnesium and chromium and its catalytic properties for ethanol conversion

**Palavras-chave em inglês:**

Catalysis

Ethanol

Fuel

Molecular sieve

Mesoporous molecular sieve

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Renato Sprung

João Batista Oliveira dos Santos

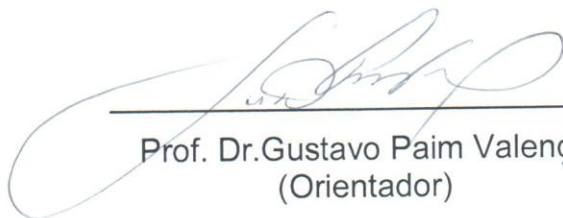
Ricardo Reis Soares

Antônio José Gomes Cobo

**Data de defesa:** 14-03-2014

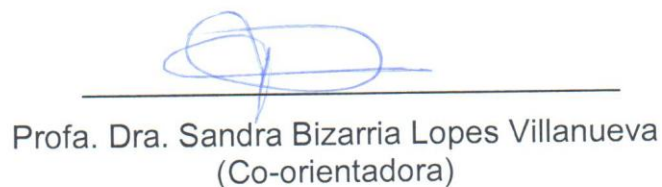
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA POR NATHÁLIA LA SALVIA E APROVADA EM 14 DE MARÇO DE 2014 PELA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELOS DOUTORES:



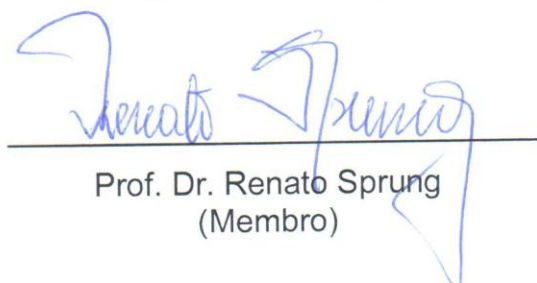
---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença  
(Orientador)



---

Profa. Dra. Sandra Bizarria Lopes Villanueva  
(Co-orientadora)




---

Prof. Dr. Renato Sprung  
(Membro)



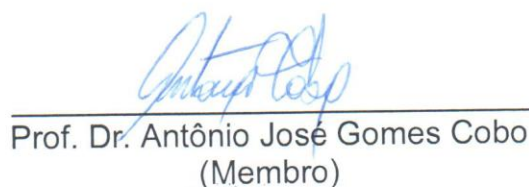
---

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos  
(Membro)



---

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares  
(Membro)



---

Prof. Dr. Antônio José Gomes Cobo  
(Membro)

Campinas, 14 de março de 2014.



*Dedico este trabalho a minha mãe, ao meu pai (in memoriam), aos meus irmãos, ao meu namorado e a todos meus familiares que me apoiaram na imersão e conquista deste sonho, que muito mais que família são minha estrutura espiritual, emocional e intelectual.*

“Tudo posso naquele que me fortalece!” (Filipenses 4:13)





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pela orientação, dedicação profissional, pelo incentivo, compreensão, apoio e principalmente pela paciência em cada etapa da realização deste trabalho visando meu completo e rico aprendizado.

À Profa. Dra. Sandra Bizarria Lopes Villanueva, pela co-orientação, pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo destes anos e especialmente pela amizade.

Aos integrantes do Laboratório para o Estudo dos Processos de Adsorção e Catálise, Willian, Sérgio, Adriana, Juan, Jefferson, Gizelle, Ivon, Juliana, Pablo, Natália, Thaisa, Julie K, Felipe, Gabriel e Edson. Agradeço todos os momentos especiais nestes anos: de aprendizado, trabalho, dificuldades, alegrias, conversas. Em especial, deixo com carinho aos meus amigos William e Sérgio que diretamente me apoiaram com muita dedicação no trabalho e na vida pessoal.

A Purdue University, em especial ao Prof. Dr. Fábio Ribeiro que gentilmente me recebeu e me orientou durante minha temporada nos Estados Unidos. E aos colegas do laboratório, em especial ao Atish, Anuj e o Cem por toda paciência e aprendizado.

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, pelo apoio nas análises dos catalisadores, em especial à Kelly e ao Adilson.

Ao Prof. Lisandro do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), pela realização das análises de Difração de raios X.

À todos os funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Especialmente à Rosangela, Fabiane, Alexandre, Edgar, Emerson.

Ao meu amado e saudoso PAI (*in memoriam*), que acreditou e confiou no meu potencial até o último dia de sua vida.

À minha querida mãe e meus irmãos que incondicionalmente acreditaram em mim, me dando apoio, atenção, amor e compreensão durante estes anos.

Ao meu namorado, pelo amor e amizade, e que carinhosa e atenciosamente me ajudou e esteve presente nos momentos mais difíceis da minha vida.

Em especial, à minha amiga Maria pela amizade e pelo companheirismo durante toda esta jornada.

Em especial, à minha amiga Sílvia (Xuia) pela linda amizade e por carinhosamente me fazer companhia.

Aos meus familiares, avós, tios e tias, primos e primas, que, através de orações e apoio, sempre me ajudaram a continuar.

À todos os meus amigos de Bragança-Paulista e de Campinas (UNICAMP) pelo companheirismo e amizade.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Deus, que me deu muita força nos momentos difíceis, coragem e esperança para dar continuidade quando já não se tinha mais vontade e muita paciência para suportar as adversidades deste período.

*“A maior recompensa do nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma”. [John Ruskin]*

*“A vitória é sempre possível para a pessoa que se recusa a parar”. [Napoleon Hill]*



## RESUMO

Peneiras moleculares do tipo MCM-41 foram sintetizadas com e sem alumínio estrutural e impregnadas com 5% de magnésio e 5 e 10% de cromo. As amostras foram então calcinadas e caracterizadas, e utilizadas na conversão catalítica de etanol. Esses materiais foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Adsorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Análise Termogravimétrica (TGA), Dessorção a Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>), Quimissorção de CO<sub>2</sub> e Picnometria de Hélio. Testes preliminares foram realizados para avaliar a eficiência do sistema reacional. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, as temperaturas de reação utilizadas foram 600, 625, 650, 675, 700 e 725 K e as pressões de etanol de 4310, 3128 e 2240 Pa, as massas utilizadas foram 30 e 60mg, e o fluxo de etanol foi mantido constante em  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Os compostos identificados foram o etileno, acetaldeído, dietil-éter, 1.3-butadieno, etano, acetato de etila e, com seletividade abaixo de 2%, crotonaldeído, butiraldeído, butanol, acetona, propanol, propeno, metano e metanol. Foi realizado também o balanço de massa do sistema e foram determinados os valores dos graus de avanço de cada reação. Os cálculos dos efeitos difusivos demonstraram que a transferência de massa externa para reações a 675, 700 e 725 K podem ser limitantes da reação. Foram realizados testes de desativação de 48 horas. Foram realizados também os cálculos da taxa global de reação e da taxa de giro para todos os sólidos e em todas as condições de reação.



## ABSTRACT

Molecular sieves of the MCM-41 type were synthesized and impregnated with 5% w/w Mg and loads of Cr: 5% and 10%. The solids were then calcined, characterized and tested as catalysts for the conversion of ethanol. These materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (DRX), N<sub>2</sub> adsorption, Transmission Electron Microscopy (TEM), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP- OES), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Thermogravimetric Analysis (TGA), Temperature-Programmed Desorption of NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>), CO<sub>2</sub> Chemisorption and Helium Pycnometry . Preliminary tests were conducted to evaluate the efficiency of the reaction system. The catalytic test reaction of ethanol was carried out in a fixed bed microreactor under differential conditions at 600, 625, 650, 675, 700 e 725 K and at 4310, 3128 e 2240 Pa of ethanol partial pressure. The mass of catalyst used in all tests were ca. 30 and 60 mg and the volumetric flow of ethanol saturated N<sub>2</sub> was  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . The compounds identified ethylene, acetaldehyde, diethyl ether, 1,3-butadiene, ethanol, ethyl acetate and selectivity with less than 2%, crotonaldehyde, butyraldehyde, butanol, acetone, propanol, propylene, methane, and methanol. The mass balance of the system was also performed and it was determined the values of the extent of reaction. The criteria for diffusion limitations were used in all cases. Calculations based on the experimental data suggest that data at 675, 700 and 725 K may be diffusion-limited. Deactivation tests were performed for 48 hours. The calculations of the overall reaction rate and turnover rate for all solid and all reaction conditions were also performed.





## SUMÁRIO

CAPÍTULO I .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II .....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1- Aspectos gerais do Etanol .....	5
2.2- MCM-41 .....	11
2.2.1- Introdução aos Materiais Porosos .....	11
2.2.2- Mecanismos de Formação da MCM-41 .....	14
2.2.2. a – Surfactantes .....	19
2.2.2. b – Fontes de Silício e Alumínio .....	20
2.2.2. c – Remoção do Agente Direcionador .....	24
2.2.2. d – Métodos de Modificação da MCM-41 .....	25
2.3 – Caracterizações da MCM-41 .....	27
2.3.1- Difração de Raios X .....	27
2.3.2- Adsorção de Nitrogênio .....	30
2.3.3- Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	33
2.3.4- Dessorção a Temperatura Programada de Amônia .....	34
2.3.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	37
2.3.6- Ressonância Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ ) .....	37
2.4 - Aplicações da MCM-41 .....	38
2.5- Catalisadores Óxidos e as Reações de Etanol .....	41
2.6- Rotas de Reação .....	46
2.7- Mecanismos de Reação .....	49
2.7.1- Reações de Desidratação .....	49

2.7.2- Reações de Desidrogenação .....	49
2.7.3- Reações de Condensação Aldólica .....	51
CAPÍTULO III .....	53
3. OBJETIVOS .....	53
3.1- Objetivos Gerais .....	53
3.2 - Objetivos Específicos.....	53
CAPÍTULO IV .....	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1- Sínteses dos Catalisadores .....	55
4.2 - Tratamento Térmico dos Catalisadores .....	56
4.3- Impregnações .....	57
4.3.1- Impregnação com Magnésio .....	57
4.3.2- Impregnação com Cromo .....	59
4.4 - Classificação das Amostras .....	59
4.5- Caracterizações dos sólidos .....	60
4.5.1- Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente .....	60
4.5.2- Espectroscopia de Absorção Atômica .....	61
4.5.3- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	61
4.5.4- Difração Raios X.....	62
4.5.5- Análise de Adsorção de N <sub>2</sub> .....	63
4.5.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	64
4.5.7- Ressonância Magnética Nuclear .....	64
4.5.8- Análise Termogravimétrica .....	64
4.5.9- Dessorção à Temperatura Programada .....	64
4.5.10- Quimissorção de CO <sub>2</sub> .....	65

4.5.11- Picnometria de Hélio.....	65
4.6- Testes Catalíticos .....	66
4.6.1- Instalação Experimental .....	66
4.6.2- Sistema de Reação e Metodologia de Trabalho .....	69
4.6.3- Análise da Reação de Etanol por Cromatografia Gasosa .....	70
CAPÍTULO V .....	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	73
5.1- Caracterizações dos sólidos .....	74
5.1.1- Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente .....	74
5.1.2- Espectroscopia de Absorção Atômica .....	74
5.1.3- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	75
5.1.4- Difração Raios X.....	78
5.1.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	83
5.1.7 Ressonância Magnética Nuclear .....	86
5.1.8- Análise Termogravimétrica .....	92
5.1.9 Dessorção à Temperatura Programada de NH <sub>3</sub> .....	95
5.1.10- Quimissorção de CO <sub>2</sub> .....	96
5.1.11- Picnometria de Hélio.....	97
5.2- Testes Catalíticos .....	98
5.2.1- Conversão .....	98
5.2.2- Seletividade .....	102
5.2.3- Desativação dos catalisadores .....	114
5.2.4- Balanço de Carbono .....	120
5.2.5- Efeitos Difusivos .....	125
5.2.6- Taxa Global de Reação .....	132

5.2.7- Taxa de giro (TOR).....	133
5.2.8- Graus de Avanço .....	136
5.2.9- Ajustes.....	141
CAPÍTULO VI.....	145
6. CONCLUSÕES .....	145
CAPÍTULO VII .....	149
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	151
ANEXOS .....	163
Anexo 1 - Isotermas.....	163
Anexo 2 - Testes Preliminares .....	164
Anexo 2.1 - Avaliação da Eficiência do Sistema Reacional .....	164
Anexo 2.2 - Produtos identificados e Tempos de Retenção .....	169
Anexo 2.3 - Calibrações.....	170
Anexo 2.4 - Conversão Térmica do Etanol .....	173
Anexo 3 - Balanço de Carbono .....	175
Anexo 4 - Cálculos dos Efeitos Difusivos.....	178
Anexo 5 - Taxa Global de Reação .....	187
Anexo 6 - Gráficos - Taxa Global de Reação.....	191
Anexo 7 - Taxa de Giro ( $s^{-1}$ ).....	194
Anexo 8 - Gráficos - Taxa de Giro ( $s^{-1}$ ) .....	200
Anexo 9 - Graus de Avanço .....	206
Anexo 10 - Ajustes.....	224

## LISTA DE FIGURA

Figura 2. 1: Visão geral das vias de produção do etanol. Fonte: Angelici <i>et al.</i> , 2013. ....6	6
Figura 2. 2: Produção científica em alcoolquímica. Fonte: Melo <i>et al.</i> , 2010.....7	7
Figura 2. 3: Histórico e projeções da produção de biocombustíveis. Fonte: Thompson <i>et al.</i> , 2009.....8	8
Figura 2. 4: Produtos químicos obtidos a partir do etanol. Fonte: Angelici <i>et al.</i> , 2013....9	9
Figura 2. 5: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a: hexagonal; b: cúbica; c: lamelar. Fonte: Mascarenhas <i>et al.</i> , 2001..... 13	13
Figura 2. 6: Impressão da estrutura da MCM-41. Fonte: Koster <i>et al.</i> , 2001..... 14	14
Figura 2. 7: Representação da formação de micelas em forma esférica e de bastões em meio aquoso. Fonte: Huo <i>et al.</i> , 1994. .... 15	15
Figura 2. 8: Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas. Fonte: Sayari, 1996..... 15	15
Figura 2. 9: Representação da formação da MCM-41. O diagrama mostra a automontagem do surfactante em matrizes micelar, seguido pela condensação de sílica em torno das micelas. Fonte: Macquarrie, 2011. .... 17	17
Figura 2. 10: Representação esquemática do mecanismo LCT. Fonte: Corma, 1997. . 18	18
Figura 2. 11: Mecanismo proposto para síntese da MCM-41. Fonte: Corma, 1997..... 18	18
Figura 2. 12: Representação esquemática de uma molécula surfactante. Fonte: Macquarrie, 2011. .... 19	19
Figura 2. 13: Cloreto de cetiltrimetilamônio, agente direcionador comumente utilizado na síntese da MCM-41. Fonte: <a href="http://www.sigmaaldrich.com">http://www.sigmaaldrich.com</a> , acesso em abril 2011.....20	20
Figura 2. 14: Expansão de uma micela pela inclusão de uma molécula hidrofóbica no interior hidrofóbico das micelas. Fonte: Macquarrie, 2011. ....20	20
Figura 2. 15: Ilustração esquemática da estrutura da MCM-41 e da estrutura das paredes de um aluminossilicato. Fonte: Naik <i>et al.</i> , 2010. ....22	22
Figura 2. 16: Substituição de silício em peneiras moleculares. “a”-camada de silício tetravalente. “b”- substituição de silício por alumínio. Fonte: Mascarenhas <i>et al.</i> , 2001.23	23

Figura 2. 17: Substituição de silício em peneiras moleculares. “a”- camada de silício tetravalente. “b”- substituição de silício por um metal. Fonte: Mascarenhas <i>et al.</i> , 2001. ....	23
Figura 2. 18: Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA+ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição. Fonte: Lang <i>et al.</i> , 2002. ....	26
Figura 2. 19: Difratoograma da MCM-41 calcinada. Fonte: Beck <i>et al.</i> , 1992. ....	27
Figura 2. 20: Difratoogramas de raios X das amostras MCM-41 e Cr/MCM-41. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> , 2005. ....	28
Figura 2. 21: Difratoogramas de raios X: (a) MCM-41, (b) Cr-MCM-41 (c) Cu- MCM-41 (d) V- MCM-41. Fonte: Gomes <i>et al.</i> , 2005. ....	29
Figura 2. 22: Difratoograma de raios X da Mg-AMCM-41. Fonte: Barrault <i>et al.</i> , 2004 ...	29
Figura 2. 23: Difratoogramas de raios X de: (A) FSM-16; (B) MCM-41H; (C) MCM-41N; (D) Ni-FSM-16; (E) Ni-MCM-41H; (F) Ni-MCM-41N. Fonte: Sugyama <i>et al.</i> , 2010. ....	30
Figura 2. 24: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da Cr-MCM-41. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> , 2005. ....	31
Figura 2. 25: Isoterma de adsorção/dessorção Si:Cr (1: 37), a curva de adsorção esta sendo representada pelos círculos fechados e a curva de dessorção pelos círculos abertos. A distribuição de tamanho de poros também foi apresentada. Fonte: Samanta <i>et al.</i> , 2005. ....	32
Figura 2. 26: Espectros de infravermelho de Cr/MCM-41 (a) antes da calcinação e (b) após a calcinação. Fonte: Fonte: Barrauly <i>et al.</i> , 2005 .....	34
Figura 2. 27: Curvas de TPD dos catalisadores suportados com Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em diferentes suportes (1) 6Cr/MCM-41, (2) 6Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (3) 6Cr/SiO <sub>2</sub> , (4) 6Cr/Si-2, (5) 6Cr/MgO. Fonte: Yang <i>et al.</i> , 2004. ....	35
Figura 2. 28: Curvas de NH <sub>3</sub> -TPD dos catalisadores Si/Al=32, Si/Al=10, Si/Ti= 5, com ajuste Gaussian. Fonte: Rosenholm <i>et al.</i> , 2004. ....	36
Figura 2. 29: Sólidos sintetizados com e sem Al, razão molar de [CTAB/TPAOH] e valores de acidez. Fonte: Naik <i>et al.</i> , 2010. ....	36
Figura 2. 30: Micrografias de vários materiais de MCM-41 contendo poros nos tamanhos: (a) 20, (b) 40, (c) 65 e (d) 100 nm. Fonte: Beck <i>et al.</i> , 1992. ....	37

Figura 2. 31: Regiões de $^{29}\text{Si}$ para as unidades $\text{Q}^n$ em silicatos sólidos. Fonte: Mohamed, 2005. ....	38
Figura 2. 32: Conversão do etanol e rendimento de vários produtos em Ni-FSM-16, Ni-MCM-41H e Ni-MCM-41N. Fonte: Sugiyama <i>et al.</i> , 2010 .....	40
Figura 2. 33: Conversão do etanol em catalisadores contendo diferentes razões molares de V/Si e valores de rendimentos para os produtos etileno e acetaldeído. Fonte: Gucbilmez e Dogu, 2006.....	41
Figura 2. 34: Seletividade de catalisadores para reação de desidrogenação. Fonte: Silva <i>et al.</i> , 1983.....	42
Figura 2. 35: Seletividade final em 1,3- butadieno. Fonte: Silva <i>et al.</i> , 1983.....	43
Figura 2. 36: Seletividade aos produtos em função da conversão de etanol sobre Ag Al(K)SP. (*) Dietil éter (■) Etileno (□) Acetaldeído (•) 1,3- butadieno. Fonte: Gruver <i>et al.</i> , 1995.....	45
Figura 2. 37: Reações da conversão catalítica do etanol. Fonte: Di Cosimo <i>et al.</i> , 1998. ....	46
Figura 2. 38: Rota de formação de produtos da conversão do etanol. Fonte: Di Cosimo <i>et al.</i> , 2000.....	47
Figura 2. 39: Rota de formação de produtos da conversão do etanol em MCM-41 impregnada com Ba e Cr. Fonte: Salvia, 2010.....	47
Figura 2. 40: Esquema de reações proposto para conversão de etanol em Ni-MCM-41. Fonte: Sugiyama <i>et al.</i> , 2010.....	48
Figura 2. 41: Esquema de reações proposto para conversão de etanol em V-MCM-41. Fonte: Gucbilmez e Dogu, 2006.....	48
Figura 2. 42: Formação de etileno a partir da adsorção de uma molécula de etanol sobre alumina. Fonte: Knozinger, 1993.....	49
Figura 2. 43: Formação de éter etílico a partir da adsorção de etanol. Fonte: Knozinger, 1993. ....	49
Figura 2. 44: Formação de etóxidos na superfície. Fonte: Villanueva, 2005.....	50
Figura 2. 45: Reversibilidade do processo de formação de etanol. Fonte: Villanueva, 2005. ....	50
Figura 2. 46: Formação de acetaldeído. Fonte: Villanueva, 2005. ....	51

Figura 2. 47: Esquema da formação de n-butanol a partir da adsorção de etanol na superfície de catalisadores óxidos. Fonte: March, 1992. ....	52
Figura 4. 1: Representação esquemática da síntese da MCM-41.....	56
Figura 4. 2: Representação esquemática do sistema utilizado no laboratório para a calcinação da MCM-41. 1- Fluxímetro de bolhas; 2- Controlador de temperatura; 3- Reator de quartzo; 4- Forno; 5-Linha de gases.....	57
Figura 4. 3: Linha reacional. Legenda: 1 – cilindros de alimentação de gases; 2 – medidores mássicos de vazão; 3 – controlador dos medidores mássicos de vazão; 4 – conjunto de válvulas para controle de pressão e vazão de gás de arraste; 5 – sistema de saturação de gases; 6 – conjunto de válvulas para desvio de fluxo de gases; 7 – forno; 8 – reator em quartzo; 9 – cromatógrafo a gás; 10 – fluxímetro de bolhas, 11 – microcomputador; 12 – leito catalítico. ....	67
Figura 4. 4: Reator de quartzo e empacotamento do reator para realizar os testes catalíticos. ....	68
Figura 5. 1: Espectros de infravermelho da amostra (1:0) calcinada e não calcinada. .	76
Figura 5. 2: Espectros de infravermelho da amostra (50:1) calcinada e não calcinada...	77
Figura 5. 3: Espectros de infravermelho da amostra (15:1) calcinada e não calcinada.	77
Figura 5. 4: Espectros de infravermelho das amostras impregnadas com Mg e Cr. ....	78
Figura 5. 5: Difratomogramas de Raios X das amostras (1:0), (50:1), (15:1) calcinadas. ...	79
Figura 5. 6: Difratomogramas de Raios X das amostras (1:0), (50:1), (15:1) após adição dos metais Mg e Cr e posterior calcinação.....	80
Figura 5. 7: Difratomogramas de Raios X das amostras (1:0) e (50:1) após adição de 5% e posterior calcinação. ....	81
Figura 5. 8: Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (50:1), (50:1)5Mg, (50:1)5Mg5Cr e (50:1)5Mg10Cr. ....	83
Figura 5. 9: (a, b): Micrografia da amostra (15:1)5Mg10Cr com magnificação de 20nm (100k). ....	84
Figura 5. 10: Micrografia da amostra (15:1)5Mg10Cr com magnificação de 20nm (100k). ....	85
Figura 5. 11: Espectros de <sup>29</sup> Si-RMN da amostra (1:0), (a) não calcinada (b) calcinada. ....	87



Figura 5. 12: Espectros de $^{29}\text{Si}$ -RMN da amostra (50:1), (a) não calcinada (b) calcinada. .....	88
Figura 5. 13: Espectros de $^{29}\text{Si}$ -RMN da amostra (15:1), (a) não calcinada (b) calcinada. .....	89
Figura 5. 14: Espectros de $^{27}\text{Al}$ -RMN da amostra (50:1), (a) não calcinada (b) calcinada. .....	91
Figura 5. 15: Espectros de $^{27}\text{Al}$ -RMN da amostra (15:1), (a) não calcinada (b) calcinada. .....	92
Figura 5. 16: Perfis de TGA das amostras (1:0), (50:1) e (15:1) calcinadas e não calcinadas. ....	94
Figura 5. 17: Gráficos da conversão (%) versus temperatura (K) para os catalisadores (1:0)5Mg 5Cr e (1:0)5Mg 10Cr, a diferentes $W/F_{(t)}$ [g h mol $^{-1}$ ], sendo -■- = 0.1 e -□- = 0.2. .....	99
Figura 5. 18: Gráficos da conversão (%) versus temperatura (K) para os catalisadores (5:0)5Mg 5Cr e (5:0)5Mg 10Cr, a diferentes $W/F_{(t)}$ [g h mol $^{-1}$ ], sendo -■- = 0.1 e -□- = 0.2. .....	100
Figura 5. 19: Gráficos da conversão (%) versus temperatura (K) para os catalisadores (15:1)5Mg 5Cr e (15:1)5Mg 10Cr , a diferentes $W/F_{(t)}$ [g h mol $^{-1}$ ], sendo -■- = 0.1 e -□- = 0.2. ....	102
Figura 5. 20: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (1:0)5Mg5Cr. Legenda: tabela 5.20. ....	104
Figura 5. 21: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (1:0)5Mg10Cr. Legenda: tabela 5.20. ....	109
Figura 5. 22: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (50:1)5Mg5Cr. Legenda: tabela 5.20. ....	110
Figura 5. 23: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (50:1)5Mg10Cr. Legenda: tabela 5.20. ....	111
Figura 5. 24: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (15:1)5Mg5Cr. Legenda: tabela 5.20. ....	112
Figura 5. 25: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (15:1)5Mg10Cr. Legenda: tabela 5.20. ....	113

Figura 5. 26: Atividade catalítica em 48 horas dos catalisadores (1:0)5Mg5Cr e (1:0)5Mg10Cr. ....	115
Figura 5. 27: Atividade catalítica em 48 horas dos catalisadores (50:1)5Mg5Cr e (50:1)5Mg10Cr. ....	116
Figura 5. 28: Atividade catalítica em 48 horas dos catalisadores (15:1)5Mg5Cr e (15:1)5Mg10Cr. ....	117
Figura 5. 29: Gráficos dos ajustes da Atividade Catalítica (%) versus Tempo (min). ...	119
Figura 5. 30: Perfis da análise térmica dos sólidos pré e pós-reação dos catalisadores (1:0)5Mg 5-10Cr. ....	123
Figura 5. 31: Perfis da análise térmica dos sólidos pré e pós-reação dos catalisadores (50:1)5Mg 5-10Cr. ....	124
Figura 5. 32: Perfis da análise térmica dos sólidos pré e pós-reação dos catalisadores (15:1)5Mg 5-10Cr. ....	125
Figura 5. 33: Taxa global de reação versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com $W/F = 0.2045$ . ....	133
Figura 5. 34: TOR (s-1) (sítios ácidos) versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com $P_{EtOH} = 2240Pa$ , $m = 0.03g$ . ....	134
Figura 5. 35: TOR (s-1) (sítios básicos) versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com $P_{EtOH} = 2240Pa$ , $m = 0.03g$ . ....	135
Figura 5. 36: TOR (s-1) (sítios totais) versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com $P_{EtOH} = 2240Pa$ , $m = 0.03g$ . ....	135

## LISTA DE TABELA

Tabela 2. 1: Faixa de diâmetro de poro conforme classificação IUPAC e exemplos de materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos. ....	12
Tabela 2. 2: Resultados de adsorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores MCM-41 e Cr-MCM-41. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> , 2003. ....	31
Tabela 2. 3: Resultados de adsorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores MCM-41 e Cr-MCM-41. Fonte: Samanta <i>et al.</i> , 2005. ....	32
Tabela 2. 4: Resultados de adsorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores MCM-41, Mg-MCM-41 e Mg-Al-MCM-41. Fonte: Barrault <i>et al.</i> , 2004.....	33
Tabela 4. 1: Sólidos do tipo MCM-41 sintetizados com razão atômica (Si:Al) e concentrações mássicos de Mg e de Cr. ....	60
Tabela 4. 2: Parâmetros de operação do cromatógrafo HP 6890. ....	69
Tabela 4. 3: Parâmetros da Equação de Antoine (NIST). ....	70
Tabela 5. 1: Sólidos do tipo MCM-41 sintetizados com razão atômica (Si:Al) e concentrações mássicos de Mg e de Cr. ....	73
Tabela 5. 2: Resultado da análise de ICP-OES. ....	74
Tabela 5. 3: Resultado da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica.....	75
Tabela 5. 4: Resultado da análise de adsorção de N <sub>2</sub> . ....	82
Tabela 5. 5: Dados da TGA das amostras (1:0), (50:1) e (15:1) calcinadas e não calcinadas. ....	95
Tabela 5. 6: Dados da análise de TPD-NH <sub>3</sub> . ....	96
Tabela 5. 7: Dados da análise de Quimissorção de CO <sub>2</sub> . ....	97
Tabela 5. 8: Dados da análise de picnometria de hélio.....	98
Tabela 5. 9: Produtos das reações de etanol e seus símbolos utilizados nos gráficos de seletividade. ....	103
Tabela 5. 10: Parâmetros de entupimento (A e n).....	120
Tabela 5. 11: Balanço de carbono.....	121

Tabela 5. 12: Dados da análise térmica dos catalisadores de MCM-41 pré e pós-reação. .....	122
Tabela 5. 13: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa interna (TMI) nas temperaturas (K). .....	127
Tabela 5. 14: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa interna (TMI) nas temperaturas (K). .....	128
Tabela 5.15: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa interna (TMI) nas temperaturas (K). .....	129
Tabela 5. 16: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa externa (TME) nas temperaturas (K). .....	130
Tabela 5. 17: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa externa (TME) nas temperaturas (K). .....	131
Tabela 5. 18: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa externa (TME) nas temperaturas (K). .....	132
Tabela 5. 19: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5-10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa. ....	139
Tabela 5. 20: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5-10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa. ....	140
Tabela 5. 21: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5-10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa. ....	141
Tabela 5. 22: Modelos da Literatura e Modelos Modificados. ....	143
Tabela 5. 23: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo a 700 K. ....	144

## NOMENCLATURA

EtOH – Etanol

SiO<sub>2</sub> – Sílica

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Alumina

Mg – Magnésio

Cr – Cromo

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de Cromo

MgO – Óxido de Magnésio

NH<sub>3</sub> – Amônia

Si:Al – Razão silício:alumínio

*N* – Número de Avogadro [ $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ]

TC – Temperatura do Condensador [K]

*V* – Vazão de alimentação [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ]

*P*<sub>EtOH</sub> – Pressão parcial de etanol

*S*<sub>BET</sub> – Área superficial total

*t*<sub>r</sub> – tempo de retenção

*V*<sub>p</sub> – Volume de poro

*D*<sub>p</sub> – Diâmetro de poro

B.E.T. – Modelo de isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

W/F<sub>(T)</sub> – Tempo de contato (fluxo total)

W/F<sub>(EtOH)</sub> – Tempo de contato (fluxo etanol)

## **LETRAS GREGAS**

$\beta$  – Taxa de aquecimento

$\lambda$  – Comprimento de onda

$v$  – Vazão de fluído no sistema reacional

## **SIGLAS**

TCD – Detector de Condutividade Térmica

FID – Detector de Ionização de Chama

DRX – Difração de Raios X

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TPD-NH<sub>3</sub> – Dessorção à Temperatura Programada de Amônia

NMR – Ressonância Magnética Nuclear

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

O etanol ( $C_2H_5OH$ ) também chamado de álcool etílico (álcool) é um produto químico orgânico e é considerado como uma das mais relevantes fontes potenciais de bio-carbono. O etanol pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas, tais como sacarose e biomassa lignocelulósica e também a partir do refino do petróleo. A cana de açúcar quer sob a forma de sumo de cana ou melaço de cana, é a fonte mais importante de biomassa utilizada em países tropicais e subtropicais, como o Brasil para a produção de etanol. Nos EUA, o etanol é produzido quase exclusivamente a partir do milho (WEUSTHUIS *et al.*, 2011; SÁNCHEZ, 2008; CARDONA, 2007).

Várias políticas de apoio à produção e utilização de biocombustíveis nos transportes foram globalmente estabelecidas na última década, a fim de promover a independência energética e aliviar os impactos ambientais negativos causados pelo uso de combustíveis fósseis convencionais (por exemplo, gasolina, diesel, etc). Como consequência, o bioetanol se tornou o maior biocombustível com uma produção mundial maior que 100 bilhões de litros em 2011 e com um aumento esperado da produção de cerca de (3-7% ao ano) nos anos 2012-2015. O rápido desenvolvimento do mercado de bioetanol tem sido acompanhado por um crescente interesse na sua utilização como matéria-prima renovável para a fabricação de produtos químicos de base biológica. Além disso, o bioetanol foi recentemente identificado como um dos principais potenciais de base biológica de matérias-primas para a indústria química (POSADA *et al.*, 2013).

No Brasil, o álcool produzido destina-se principalmente ao uso como carburante. Além disso, o etanol tem uso doméstico, nas indústrias químicas e farmacêuticas, cosméticos, tintas, vernizes, perfumaria e indústria de bebidas. Na indústria química o etanol é convertido em acetaldeído, dietil-éter, acetato de etila, n-butanol, ácido acético entre outros que são utilizados como solvente, resinas, borracha sintética, plastificante, herbicida, anestésico, intermediários químicos, ceras e produtos medicinais (VILLANUEVA, 2005).

A abundância e preço reduzido de bioetanol fornecem uma excelente oportunidade para a utilização desta molécula renovável para a produção de produtos químicos de alto valor agregado. Um grande número de diferentes produtos químicos a granel pode ser obtido a partir de etanol, e desenvolvimentos tecnológicos devem resultar em processos de valorização mais eficientes. Este seria um grande passo, na

substituição de produtos químicos não renováveis por renováveis e fornecer um avanço para o desenvolvimento econômico das biorrefinarias (ANGELICI *et al.*, 2013).

Segundo Posada *et al.* (2013), devido ao grande número de opções para a conversão de bioetanol, a identificação de seus derivados mais promissores do ponto de vista da sustentabilidade (ou seja, econômico, ambiental, aspectos de saúde e segurança) é uma tarefa trivial. Dos doze derivados considerados, cinco foram categorizados como favoráveis, sendo eles: dietil éter, 1,3-butadieno, acetato de etila, propeno e o etileno. Dois como promissores, sendo eles: acetaldeído e o óxido de etileno. E cinco derivados como desfavoráveis, sendo eles: ácido acético, n-butanol, isobutileno, hidrogênio e a acetona.

A conversão catalítica de etanol para a obtenção de produtos com maior tamanho de cadeia carbônica é bem conhecido e têm sido investigadas há mais de três décadas. Atualmente, a preparação de catalisadores com características inovadoras, que possibilitem maior produção de produtos com alto valor agregado e menor produção de produtos secundários ou até mesmo a rápida degradação de produtos não desejáveis, é uma constante. Neste sentido, a catálise pode contribuir tanto na questão econômica quanto na ecológica, ou mesmo, nas duas concomitantemente. Dessa forma, a preparação e o estudo das características de novos catalisadores é uma necessidade do mercado.

Os catalisadores heterogêneos são utilizados em cerca de 90% dos processos químicos industriais e apresentam vantagens significativas, sendo elas: possibilidade de reaproveitamento do catalisador; menor contaminação dos produtos; facilidade de separação do catalisador do meio reacional e diminuição dos problemas de corrosão. Entretanto, esses sistemas podem apresentar problemas relacionados à transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (CORMA, 1995).

Segundo Jana *et al.* (2003), as peneiras moleculares microporosas são largamente utilizadas como catalisadores ácidos. Porém, estas peneiras sofrem limitações difusionais quando aplicadas em produtos petroquímicos e síntese de química fina. Por isso, a necessidade do desenvolvimento de peneiras moleculares com um diâmetro de poro na faixa de mesoporos tem apresentado um grande interesse de uso em reações mediadas por catalisadores, particularmente no tratamento de matéria-prima mais pesada e na síntese de moléculas grandes para produção de produtos e química fina.

As sínteses de novos materiais compósitos visam combinar as vantagens das peneiras moleculares mesoporosas com as das microporosas, que apresentam sítios ácidos mais fortes e estrutura cristalina. O progresso recente na síntese de materiais



mesoporosos com uma distribuição uniforme, na faixa de 2 a 10 nm, trouxe considerável atenção à aplicação destes materiais com muitas finalidades diferentes (JOHNSON, 1999).

A MCM-41 (*Mobil Composition of Matter no. 41*) é o nome dado para a primeira, de uma série de materiais mesoporosos que foram sintetizados por pesquisadores da Mobil Oil Company em 1992 (BECK *et al.*, 1992; CORMA, 1997). Uma característica bastante marcante à respeito de tal material, embora seja composta por paredes de sílica, apresenta grande diversidade de procedimentos de síntese e possibilidade de introdução de vários metais em sua rede estrutural, quer seja pela substituição isomórfica ou pela impregnação pós síntese (VARISLI *et al.*, 2008). Além disso, estes materiais também possuem grande área de superficial, que pode chegar até mais de  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , alta estabilidade térmica, possibilidade de controle do tamanho dos poros e hidrofobicidade. Tais características fazem da MCM-41 um promissor material para catálise e/ou suporte e para ser utilizada em processos de adsorção, troca iônica e controle ambiental.

A descoberta de silicatos mesoporosos com alta área superficial com poros ordenados inicia uma nova etapa na catálise. Segundo Jana (2003), a MCM-41 pode ser utilizada como um catalisador promissor para os processos com moléculas volumosas. Assim, a MCM-41 é um sólido com distribuição estreita de tamanho de poros mas com estrutura cristalina regular, sendo classificada como uma peneira molecular, porém com tamanho de poros na faixa de mesoporos. Trata-se, portanto, de um sólido modelo ideal para estudar o efeito de poros maiores em reações que já foram estudadas em  $\text{SiO}_2$  ou em zeólitas microporosas. Além disso, no caso específico de reações de conversão de etanol a MCM-41 pura (sem Al) é inerte até temperaturas onde a conversão térmica é importante (La Salvia, 2010).

Conversões químicas sobre catalisadores sólidos ácidos receberam grande atenção durante décadas (NDOU *et al.*, 2003). Um exemplo é a conversão do etanol a éter etílico e etileno, uma reação que recebeu muita atenção na literatura (COBO, 1985). A MCM-41 apenas com silício em sua estrutura não apresenta acidez apreciável (CORMA, 1997; KRESGE *et al.*, 1992) o que reduz a sua atividade catalítica [LI *et al.*, 2012; SUGIYAMA *et al.*, 2010; TUEL, 1999], mas a acidez pode ser introduzida através da incorporação de íons metálicos, como alumínio, titânio e zircônio em sua estrutura (NAIK *et al.*, 2010).

Segundo Martins e Cardoso (2006), há duas razões que fazem com que o uso de catalisadores básicos em reações de conversão de etanol ainda seja pequeno: a rápida adsorção do  $\text{CO}_2$  atmosférico, quando se empregam óxidos metálicos de alta basicidade, o que pode levar a uma desativação, exigindo tratamento *in situ* a uma alta

temperatura e, os processos petroquímicos, que são os grandes consumidores de catalisadores industriais atualmente, empregam reações que necessitam principalmente de catalisadores ácidos. O estudo de peneiras moleculares com propriedades básicas, particularmente aquelas com sítios fortes, ainda é recente. A fim de revelar o potencial de aplicação destes materiais, já crescente na química fina, é necessário que suas propriedades sejam mais conhecidas e que um número maior de reações seja avaliado.

Óxidos de metais alcalinos terrosos, como o MgO, podem ser depositados em peneiras moleculares mesoporosas para preparar bases sólidas com uma elevada área superficial e grande estabilidade (WANG *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2001). Reações de condensação do etanol em meio básico produzem moléculas maiores como o 1,3-butadieno e o 1-butanol. O 1-butanol é matéria prima amplamente utilizada como solvente. É também utilizado na produção de ácido acrílico e ésteres acrílicos, além de ser aditivo para a gasolina (LÉON, 2011). O 1,3-butadieno é um produto químico importante utilizado como monômero ou um co-monômero na fabricação de borrachas sintéticas. Por exemplo, de polibutadieno (PB), borracha de estireno-butadieno (SBR) e nitrilo-butadieno (NBR) são amplamente usados em produtos de pneus; resinas termoplásticas tais como acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) são usados em peças automotivas e máquinas comerciais e látex de estireno-butadieno (SBL) são usados em tintas, revestimentos de papel e costas do tapete. O 1,3-butadieno é também um intermediário na produção de neopreno (policloropreno) utilizado em roupas de mergulho, luvas, dispositivos ortopédicos e isolamento elétrico e adiponitrilo, um precursor para a produção de nylon 66 (WHITE, 2007).

O cromo é conhecido por suas propriedades desidrogenantes. Segundo Cavani *et al.* (1996), o óxido de cromo suportado em alumina, usualmente utilizado na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgCrO}_4$  apresenta diversas aplicações industriais em reações como a desidrogenação de parafinas, polimerização de etileno, oxidação de álcool e desidrogenação de etanol.

No próximo capítulo será apresentada a revisão bibliográfica contendo informações sobre aspectos gerais das reações do etanol. Catalisadores óxidos e peneiras moleculares, em especial materiais do tipo MCM-41 com suas características, propriedades e mecanismos de formação. No capítulo III serão apresentados os objetivos do trabalho. No capítulo IV será apresentada a descrição das metodologias e condições experimentais utilizadas para a realização deste trabalho. No capítulo V serão apresentados e discutidos os resultados da síntese, caracterizações e ensaios catalíticos. No capítulo VI, serão feitas as conclusões deste trabalho. E por fim, no Capítulo VII serão feitas as recomendações para futuros trabalhos.

## CAPÍTULO II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### ***2.1- Aspectos gerais do Etanol***

Segundo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1992) o etanol é um produto químico orgânico com muitas aplicações, por exemplo:

- a) Bebida alcoólica;
- b) Solventes (cosméticos, detergentes, desinfetantes, fármacos, alimentos);
- c) Matéria-prima para sínteses químicas;
- d) Combustível;

Segundo Varisli *et al.* (2008), o álcool e seus derivados são considerados como potenciais alternativas para o petróleo, podendo ser usados em substituição aos combustíveis derivados do petróleo e também como matéria-prima para indústria petroquímica. O etanol pode ser produzido de diferentes formas como descrito na Figura 2.1, através da fermentação de resíduos da produção agrícola, da produção de açúcar e também via refino do petróleo (ANGELICI *et al.*, 2013). O etanol produzido via petroquímico torna-se cada vez menos atraente, pois os preços do petróleo continuam a subir. Por outro lado, a produção de etanol a partir da biomassa tornou-se cada vez mais eficiente e competitiva, conduzindo assim a um produto final mais barato. Hoje em dia, 90% do etanol no mercado é derivado de biomassa (ANGELICI *et al.*, 2013; BADGER, 2002).

O etanol é considerado uma excelente alternativa para a gasolina, tem alta octanagem (aproximadamente 113), elevado índice de oxigênio e alto calor latente de vaporização. Entretanto, devido à baixa pressão de vapor do etanol, as partidas dos motores de algumas máquinas alimentadas com etanol apresentam alguns problemas. O dietil éter, que é produzido através da reação de desidratação de etanol, pode ser misturado ao álcool para resolver este problema. O álcool além de ser usado como combustível, no preparo de bebidas, dentre outras, pode ser utilizado também como matéria prima para fabricação de diferentes produtos químicos. A chamada alcoolquímica representa várias alternativas de transformação do álcool etílico ou etanol em outros compostos.

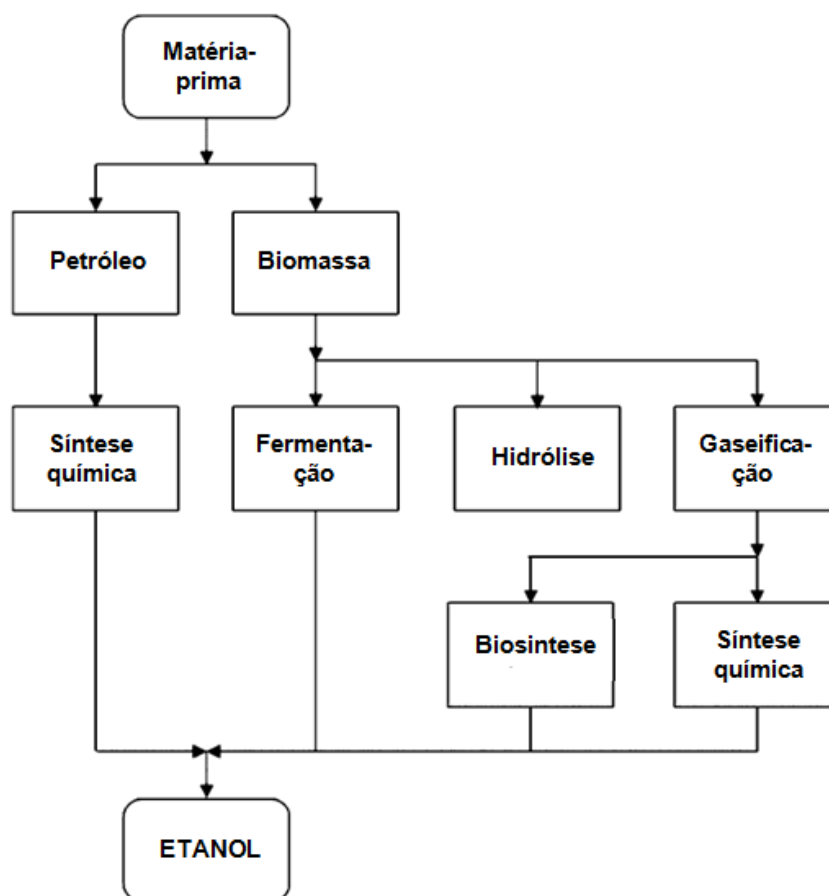


Figura 2. 1: Visão geral das vias de produção do etanol. Fonte: Angelici *et al.*, 2013.

No Brasil, o etanol é considerado como insumo para a indústria química desde as primeiras décadas do século 20. Nas décadas de 50 e 60 houve um crescimento significativo da indústria alcoolquímica. Nesse período, o etileno era gerado a partir do etanol visando complementar a produção das refinarias. Nos anos 70, esse panorama modificou-se com o crescimento da indústria petroquímica, baseado na disponibilidade de matéria-prima e na modernidade tecnológica. Pode-se afirmar que nesse período houve, praticamente, o desmonte dos processos que utilizavam etanol como insumo industrial (BASTOS, 2007).

Atualmente no Brasil, percebe-se o ressurgimento da alcoolquímica, devido ao interesse crescente das empresas em investirem em negócios sustentáveis do ponto de vista econômico, ambiental e social. As indústrias petroquímicas têm concentrado esforços para o desenvolvimento de matérias-primas alternativas aos derivados de petróleo. Boa parte dos produtos químicos derivados do petróleo podem ser obtidos também do etanol, em particular o etileno, matéria-prima para resinas, além de produtos, hoje importados, derivados do etanol, como os acetatos e o dietil éter.

O etanol é um dos mais importantes compostos orgânicos oxigenados, devido à facilidade de atuação como intermediário para os outros compostos orgânicos. Por esse motivo, nas regiões onde o etanol é produzido a partir de matérias-primas renováveis, a alcoolquímica possui elevado destaque econômico.

A produção de etanol via fermentação tem sido utilizada para obtenção de bebidas e especialmente de produtos químicos enquanto que a produção de etanol via síntese química tem sido utilizada principalmente com propósitos industriais, sendo o etanol também matéria-prima para a produção de uma variedade de produtos químicos, tais como: acetaldeído, 1,3- butadieno, dietil éter, acetato de etila, etileno, etc.

De acordo com Melo *et al.* (2010), a literatura científica referente aos processos que empregam etanol como matéria-prima é significativa, mas não é numerosa, nas décadas de 80 e 90 (Figura 2.2).

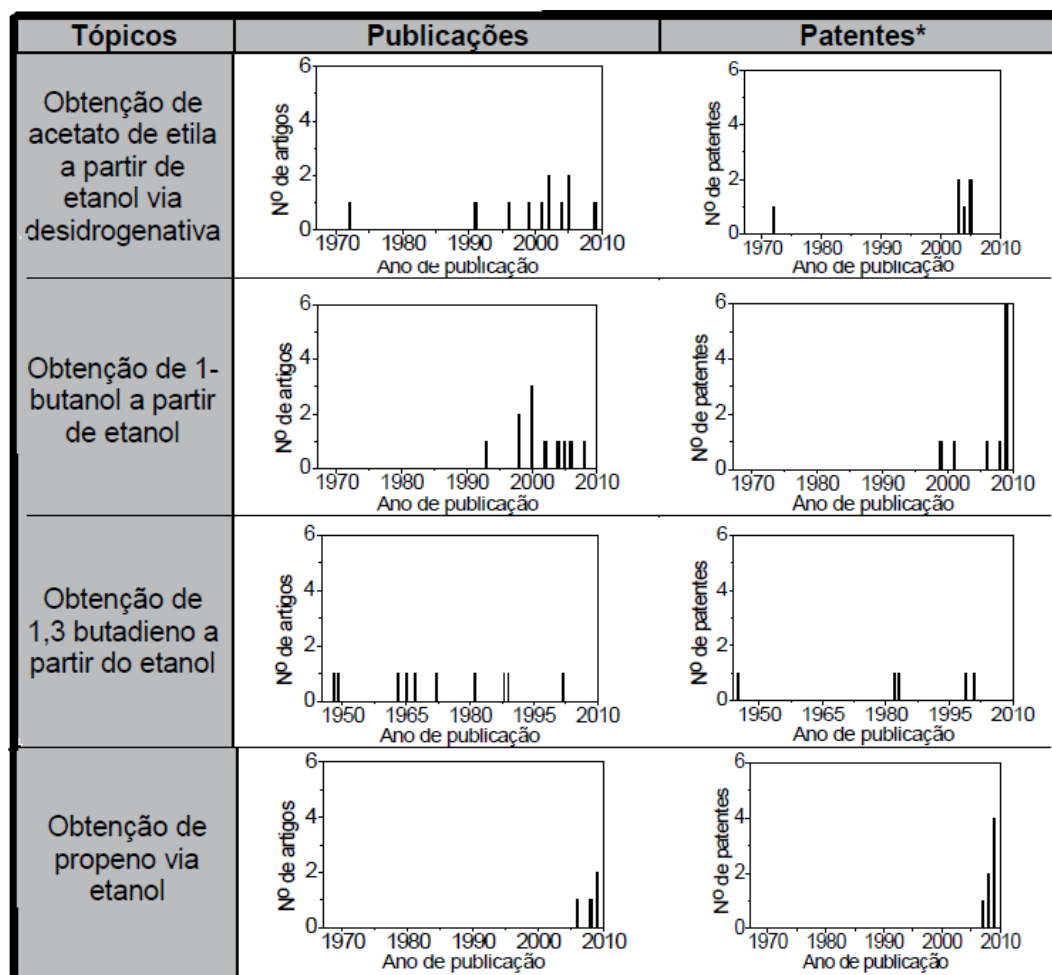


Figura 2. 2: Produção científica em alcoolquímica. Fonte: Melo *et al.*, 2010.

Ainda segundo Melo *et al.* (2010), a modernização da alcoolquímica esta associada, naturalmente, ao desenvolvimento de novos processos que envolvam menores custos de produção e investimento que os tradicionais. Frequentemente, esses novos processos referem-se à diminuição das etapas de síntese e a utilização de catalisadores multifuncionais que são capazes de conduzir essas reações. Esse fato torna a catalise heterogênea área chave no desenvolvimento de novos processos alcoolquímicos.

Atualmente, há no Brasil, um consenso no que concerne à importância dos processos de inovação para o desenvolvimento nacional. A atual conjuntura é, seguramente, um momento de oportunidades para que o país torne-se uma liderança no desenvolvimento de processos modernos no setor alcoolquímico. O Brasil logrará êxito em alcançar tal posição não somente produzindo bens oriundos de recursos renováveis, mas também na cessão de tecnologias neste setor.

Segundo Thompson *et al.* (2009), as quantidades de produção e utilização de biocombustíveis tem crescido rapidamente nos último anos, e algumas projeções indicam expectativas de novos aumentos dos volumes de biocombustíveis (Figura 2.3).

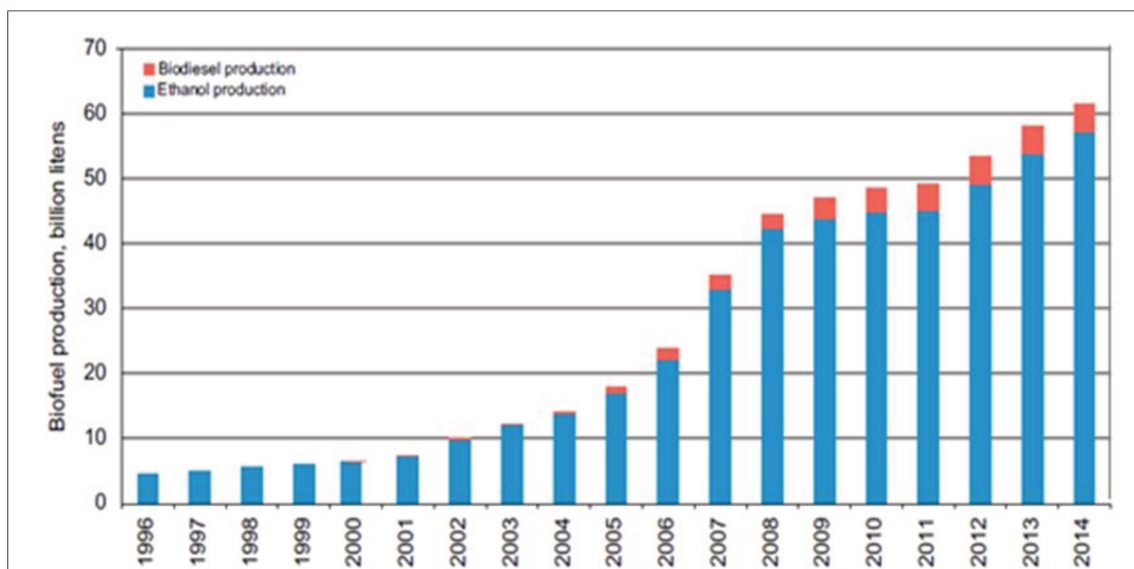


Figura 2. 3: Histórico e projeções da produção de biocombustíveis. Fonte: Thompson *et al.*, 2009.

O uso de alcoóis para obtenção de produtos com maior tamanho da cadeia carbônica é bem conhecido. Em particular, no caso do metanol dois importantes processos industriais foram desenvolvidos pela Mobil para a transformação de metanol em gasolina ou olefinas na década de 70 (CHANG, 1983). Nesses processos a seletividade do catalisador é altamente dependente da estrutura do catalisador. Catalisadores ácidos com tamanho de poro na faixa de 0,55 nm, como no caso das

ZSM-5, produzem hidrocarbonetos aromáticos na faixa de  $C_8$  ao passo que catalisadores ácidos com maior tamanho de poros resultam em compostos aromáticos mais pesados na faixa de  $C_{11}$ . A obtenção de olefinas ocorre quando a acidez dos catalisadores é diminuída e a temperatura aumentada. No entanto, hidrocarbonetos na faixa do diesel são produzidos somente em pequenas quantidades. O uso de etanol em processos de condensação sobre catalisadores básicos ou ácido-básicos resultam na formação de olefinas ou dienos.

Segundo Angelici *et al.* 2013, uma série de importantes produtos químicos a granel podem ser obtidos a partir do etanol (Figura 2.4).

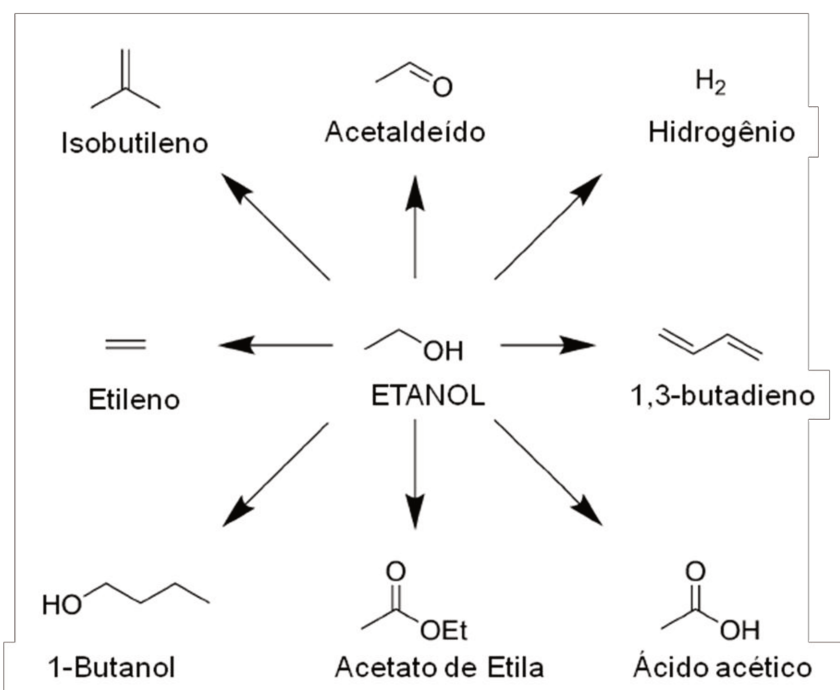


Figura 2. 4: Produtos químicos obtidos a partir do etanol. Fonte: Angelici *et al.*, 2013

O etanol apresenta muitas rotas alcoolquímicas possíveis, o éter etílico e o etileno são produtos obtidos diretamente do etanol, por desidratação. Quanto à sua aplicação, ambos os produtos encontram particular interesse industrial, seja pelo seu emprego direto, como no caso do éter etílico (solvente), seja pela sua utilização como matéria-prima na síntese de outras substâncias, como no caso de polímeros a base de etileno.

Os componentes orgânicos capazes de serem gerados com base no etanol são de grande importância, e apresentam várias aplicações; dentre estas, cabe citar a formação do etileno através do etanol, processo que possui o maior número de estudos a respeito do tema, e que também pode ser tida como a 'ponte' entre os setores alcoolquímico e petroquímico, dado que um grande número de produtos intermediários

são produzidos com base no etileno. Particularmente, ele destina-se, como matéria prima, para a indústria de resinas.

Atualmente outro produto de elevado destaque é o butanol. O butanol é um produto com um imenso volume de derivados e é usado em plastificantes, resinas amínicas e butilamínicas. Ele também é usado como solvente em vernizes, solvente para tinta a óleo, tintas para impressão, desinfetantes e inseticidas. Além disso, o butanol tem sido usado como bio-combustível oxigenado para mistura na gasolina, com vantagens sobre o metanol e etanol. A energia contida no butanol é semelhante à da gasolina e não há problemas de compatibilidade ou miscibilidade.

O butanol é utilizado como solvente e é usado na formulação de tiner, *wash primer*, resinas de uréia-formaldeído e na preparação de lacas de nitrocelulose, produtos direcionados principalmente para a indústria de tintas e vernizes. Sua aplicação na área de plastificantes concentra-se na fabricação do dibutilftalato (DBP), diisobutilftalato (DIPB) e dibutilmaleato (DBM), empregados na formulação do PVC.

O acetato de etila, outro composto derivado do etanol, é um bom solvente para resinas alquílicas, nitrocelulósica, acetobutiratos, de celulose, fenóticas modificadas, uréia-formaldeído, epóxi, poliuretano, acrilatos e metacrilatos. Em tintas heliográficas e flexográficas para aplicação em embalagens, o acetato de etila pode ser também empregado sobre os seguintes suportes: filme celulósico, papel, folha de alumínio, PVC, poliéster, polietileno e polipropileno. Ele é frequentemente utilizado como solvente em substituição a compostos aromáticos, que são prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos. O acetato de etila pode ser empregado também em fragâncias (perfumes) e aromas (essências) e também na produção de couro artificial (PETROBRÁS – Soluções Químicas, 2011).

Outro composto importante e derivado do etanol é o 1,3-butadieno, ele é um dieno conjugado simples, gás incolor à temperatura ambiente com um odor suave, não corrosivo, mas um produto perigoso devido à sua elevada volatilidade, inflamabilidade, reatividade, toxicidade e propriedades cancerígenas (WHITE, 2007; LEVIN *et al.*, 2004). Ele é também considerado um importante intermediário químico. Utilizado na síntese da borracha sintética e também em outros polímeros em mistura com o estireno (SBR) ou acrilonitrila (NBR), os quais são amplamente utilizados na indústria automobilística (NUNES *et al.*, 2005).

O polipropileno, de um modo geral, lidera um novo período de crescimento da indústria dos poliolefinas. Ele possui um grupo interessante de propriedades, sendo elas, relativamente resistente ao calor, extremamente leve e pode ser usado numa grande gama de aplicações, como a utilização na área das fibras têxteis para vestimentas de uso esportivo, substituindo o poliéster, que possui um peso duas vezes



maior. A fibra de polipropileno apresenta também outra vantagem que é a sua durabilidade em comparação as demais fibras. Além disso, o polipropileno também é muito utilizado como termoplástico (CHUNG e RHUBRIGHT, 1994).

## **2.2- MCM-41**

### **2.2.1- Introdução aos Materiais Porosos**

Sólidos inorgânicos porosos são utilizados como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. Segundo Magalhães (2006), os materiais porosos em uso atualmente podem ser classificados com base nos detalhes de sua microestrutura em três grandes grupos, que são: os suportes amorfos ou paracristalinos, as peneiras moleculares cristalinas e os materiais lamelares modificados.

Os materiais amorfos (também denominados paracristalinos) representam uma classe significativa de sólidos inorgânicos que tiveram aplicações de natureza industrial ao longo do tempo. Como exemplos, podem-se citar as sílicas amorfas, ou mesmo as aluminas paracristalinas. A estrutura de tais sílicas é composta por partículas densas, sendo que a sua porosidade é resultante dos espaços interpartículas. Deste modo, a sua estrutura não tem um ordenamento a longa distância, e igualmente seus poros possuem uma tendência a apresentar uma distribuição mais larga de tamanhos.

Os materiais paracristalinos, como as aluminas, apresentam igualmente uma larga distribuição de dimensões de poros, entretanto, são mais nítidos os seus difratogramas de raios X, sendo constituídos, por alguns picos largos. Sua microestrutura é composta por diminutas regiões cristalinas de alumina de fases condensadas; sua porosidade, ainda, resulta de irregulares espaços entre tais regiões. Contrastando, porém, com estes sólidos com estrutura mal definidas, há materiais cuja distribuição de dimensão de poros é muito estreita, haja visto que esta é controlada, essencialmente, pela natureza cristalina de sua micro-estrutura. Recebem estes materiais a denominação de peneiras moleculares.

As peneiras moleculares apresentam propriedades catalíticas para vários tipos de reações envolvendo hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. São aluminossilicatos tendo uma estrutura cristalina definida, apresentando canais e cavidades com dimensões moleculares. O termo peneira molecular vem do fato de as dimensões destes poros serem tais que permitem a adsorção de moléculas apresentando certas dimensões, enquanto rejeitam outras de dimensões maiores.

Contudo, os poros das peneiras moleculares são capazes de cobrir apenas uma pequena faixa de diâmetros de aproximadamente 15 Å; da mesma forma, os membros mais comuns apresentam poros entre 6 e 8 Å; de um modo geral, os componentes que apresentam poros maiores são termicamente pouco estáveis, cujo resultado é em materiais amorfos, ou que possuem poros diminutos, quando aquecidos em condições menos intensas. Deste modo, o uso de peneiras moleculares está restrito às reações nas quais as moléculas reagentes sejam relativamente de tamanho menor.

No terceiro grupo de sólidos porosos, há os materiais cuja estrutura é composta de camadas, passíveis de afastamento umas das outras através da inclusão de pilares entre as mesmas. Este tratamento dá origem a materiais que apresentam certo nível de porosidade; como exemplo, tem-se as argilas, que podem inchar em contato com a água, e também ser pilarizadas através da interposição de cátions através das suas camadas de aluminossilicato, formando as argilas pilarizadas (PLS). A distribuição de poros destes materiais é relativamente mais estreita do que a distribuição dos materiais amorfos ou paracristalinos, embora mais larga do que dos materiais cristalinos.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o diâmetro dos materiais porosos, incluindo as peneiras moleculares, são divididos em três classes: microporosos ( $d < 2$  nm), mesoporosos ( $d = 2-50$  nm) e macroporosos ( $d > 50$  nm) (SING *et al.* 1985). A Tabela 2.1 apresenta exemplos de materiais que possuem diferentes tamanhos de poros, variando desde microporosos a macroporosos.

Tabela 2. 1: Faixa de diâmetro de poro conforme classificação IUPAC e exemplos de materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos.

<b>Materiais</b>	<b>Diâmetros de Poros (nm)</b>
<u>MICROPOROSOS</u> Zeólita Y, $\beta$	< 2
<u>MESOPOROSOS</u> MCM-41, MCM-48, MCM-50	2- 50
<u>MACROPOROSOS</u> MCM-9, Vidros porosos	> 50

Uma diferença importante entre peneiras moleculares mesoporosas, microporosas e zeólitas estão na organização das paredes desses materiais. As paredes dos tubos e poros dos materiais mesoporosos não têm uma organização igual à dos microporosos, isto é, enquanto nos materiais microporosos é possível definir uma célula unitária e posições cristalográficas, nos materiais mesoporosos a única organização é a geometria tetraédrica dos átomos.

Sendo assim, observou-se que há a necessidade de compostos que apresentassem estrutura cristalina, e poros que possuíssem dimensões superiores a 1,5 nm, ou seja, de compostos que possuam mesoporos de tamanhos bem definidos e com um arranjo regular no espaço. A primeira síntese de compostos mesoporosos ordenados foi descrita na literatura no ano de 1969. Porém, por conta da falta de análises mais aprofundada, esta descoberta não obteve o devido reconhecimento (CHIOLA *et al.* 1971).

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com poros realmente maiores foram sintetizadas por Beck *et al.* Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*) estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pode ser controlado pelo tamanho da cadeia carbônica do tensoativo.

Esta família é composta por três tipos de fases (Figura 2.5): a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal (Figura 2.6); a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente.

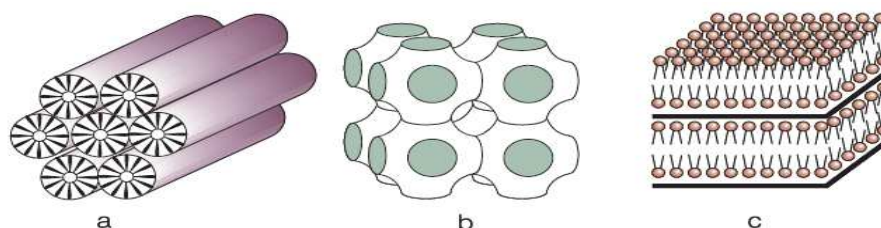


Figura 2. 5: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a: hexagonal; b: cúbica; c: lamelar. Fonte: Mascarenhas *et al.*, 2001.

A MCM-50 sofre colapso quando calcinada para a remoção do tensoativo entre as camadas de sílica. A MCM-48 apresenta maior potencial de uso em catálise, pois seu sistema de poros tridimensional a torna menos sensível a bloqueios. No entanto, sua síntese ocorre em condições mais limitadas que a MCM-41, daí existirem relativamente poucos trabalhos na literatura sobre a MCM-48 quando comparada com a MCM-41 (HARTMANN e BISCHOF, 1998).

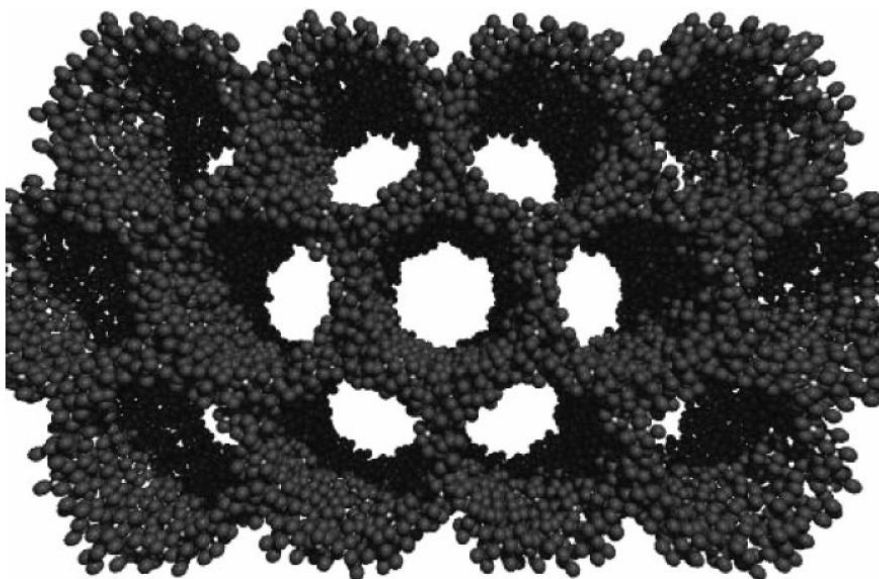


Figura 2. 6: Impressão da estrutura da MCM-41. Fonte: Koster *et al.*, 2001.

### 2.2.2- Mecanismos de Formação da MCM-41

Atualmente, há vários processos de síntese da peneira molecular MCM-41 descritos na literatura. Porém, há dois aspectos em comum dentre eles, o uso de uma fonte de sílica e do agente direcionador. Neste sentido, distintas fontes de sílica, surfactantes, razões (silício: metal), tempo e temperatura podem ser usadas, a partir das características esperadas do material a ser preparado.

Dentro de uma das proposições de mecanismo de sintetização da MCM-41, em um primeiro momento, seu comportamento é baseado naquele das soluções monodispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica, que consiste de compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos, e outra parte hidrofílica, polar, que interage significativamente com água; e são constituídos por grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos. (CORMA, 1997). Estas espécies, em meio a uma solução aquosa, apresentam a tendência de se auto-organizar (realizando agregação de moléculas), e em função das condições da solução podem formar micelas cilíndricas ou esféricas.

No momento em que a concentração do surfactante supera um valor limitante, atinge-se um estado crítico denominado CMC1 (First Critical Micelle Concentration), quando se formam micelas esféricas (Figura 2.7), onde no lado externo da micela, evidencia-se o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, no mesmo momento em que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Na sequência da

formação das micelas, há outra fase denominada CMC2 (Second Critical Micelle Concentration), que alude a uma agregação adicional das micelas esféricas, formando barras cilíndricas (SAYARI, 1996). Tal transformação é dependente da temperatura do grau de dissociação do ânion, bem como do comprimento da cadeia carbônica do surfactante (BIZ e OCCELLI, 1998).

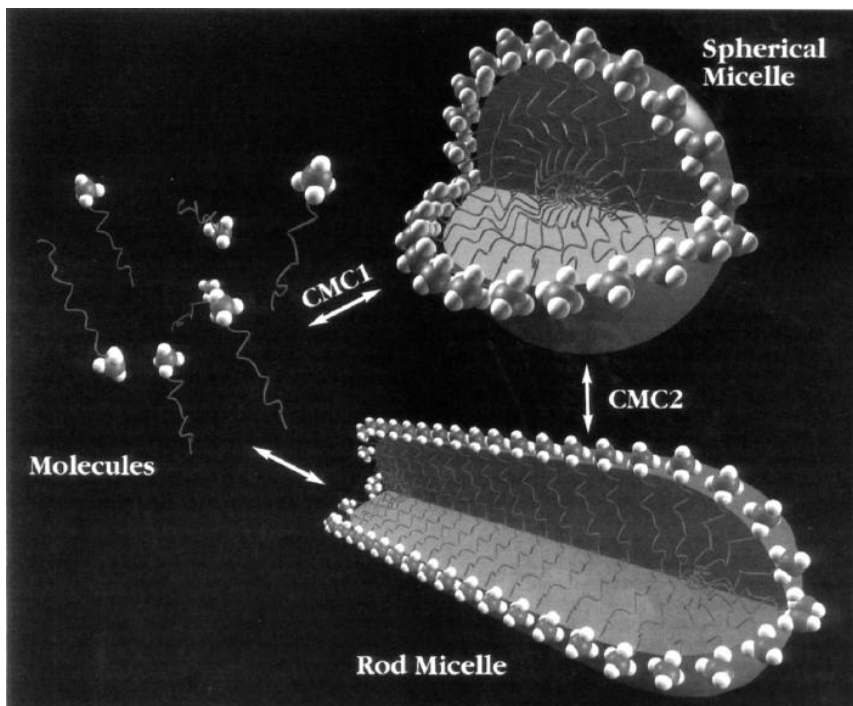


Figura 2. 7: Representação da formação de micelas em forma esférica e de bastões em meio aquoso. Fonte: Huo *et al.*, 1994.

A Figura 2.8 apresenta as formas de organização das micelas.

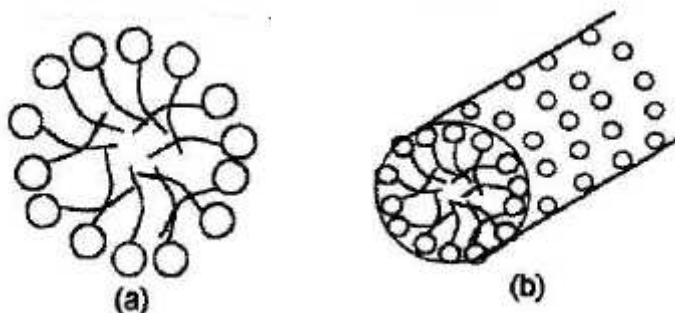


Figura 2. 8: Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas. Fonte: Sayari, 1996.

O equilíbrio entre três forças, sendo elas: a tendência da cadeia alquílica em maximizar suas interações orgânicas e conseqüentemente minimizar seu contato com a água; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação, determinam o tipo de empacotamento das moléculas surfactantes.

Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas (silicato ou aluminossilicato) interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro (Figura 2.9). Segundo o trabalho original, dependendo da razão molar direcionador/sílica há variação na mesofase formada, ou seja, se tal razão for menor que a unidade (neste caso, menor que um) a fase obtida é hexagonal, sendo a MCM-41; se estiver localizada entre 1,0 e 1,5, a fase formada é a cúbica, sendo a MCM-48; quando a razão direcionador/sílica abrange valores entre 1,5 e 2,0, os materiais são termicamente instáveis e a fase formada é lamelar, sendo a fase que leva o nome de MCM-50. E, por fim, na razão direcionador/sílica acima de 2,0, forma-se o  $[(\text{CTA})\text{SiO}_{2,5}]_8$  que é o octâmero cúbico, ou silicato de cetiltrimetilamônio. (CORMA, 1997).

Entretanto este mecanismo apresenta contra si dois aspectos relevantes: um deles é que para existirem micelas cilíndricas em solução, as concentrações de surfactante em que se sintetizam os materiais MCM-41 são significativamente menores do que as concentrações mínimas necessárias para haver tais micelas; e o outro aspecto é que os silicatos e aluminossilicatos não polimerizam em elevados valores de pH onde a síntese desses materiais é normalmente conduzida;

Desse modo, o mecanismo de direcionamento de cristal líquido falhava ao fornecer explicações em relação a esses dois aspectos, ou seja, o porquê das peneiras moleculares MCM-41 serem obtidas em condições bastante alcalinas e em concentrações muito reduzidas de surfactantes.

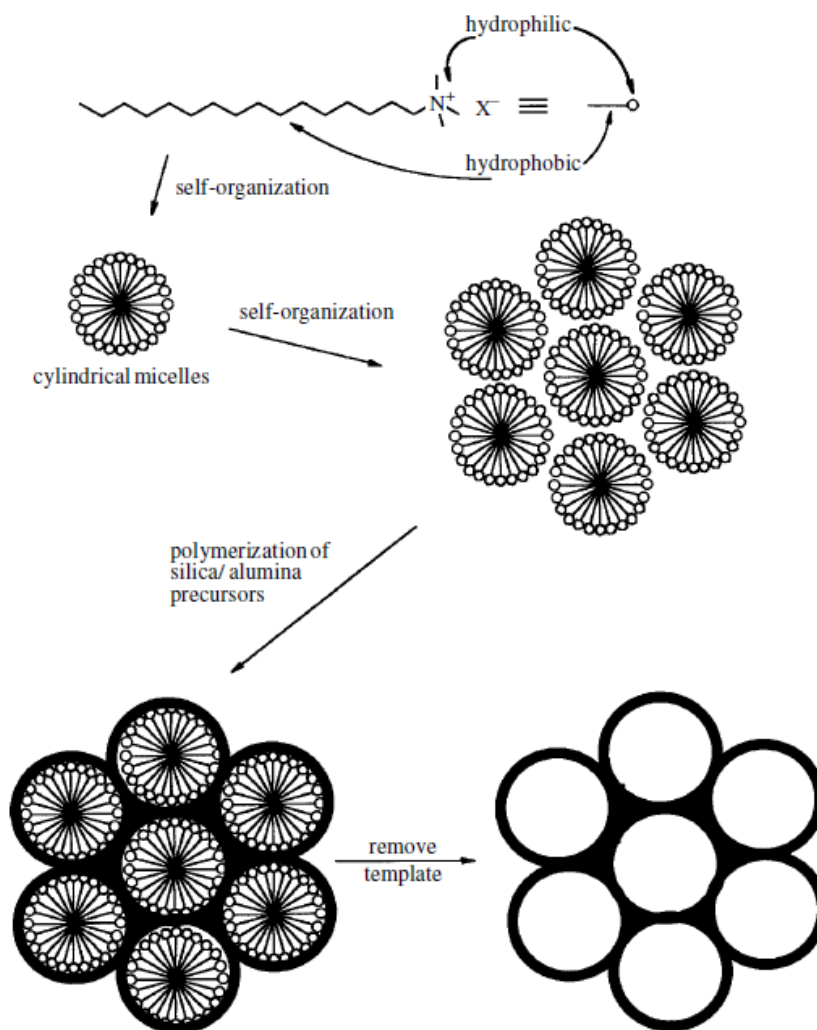


Figura 2. 9: Representação da formação da MCM-41. O diagrama mostra a automontagem do surfactante em matrizes micelar, seguido pela condensação de sílica em torno das micelas. Fonte: Macquarrie, 2011.

Em uma etapa secundária desta primeira proposta de mecanismo, há o ordenamento hexagonal dos bastões, que produz uma estrutura cristalina líquida, e de formato hexagonal. Posteriormente, a terceira etapa configura-se pela incorporação de uma fonte de sílica ao redor da estrutura formada pelo surfactante em solução (Figura 2.9).

Esta primeira proposta de mecanismo, foi também proposta por Beck *et al.*, (1992). Então, resumidamente, o surfactante forma micelas cilíndricas apresentando um arranjo hexagonal. Os ânions silicato acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas de MCM-41. Este mecanismo foi proposto devido à grande semelhança entre as estruturas finais dos M41S e estruturas de fases de cristal líquido (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de

surfactante puro em água. Este é o chamado mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT (Liquid Crystal Templating) (Figura 2.10).

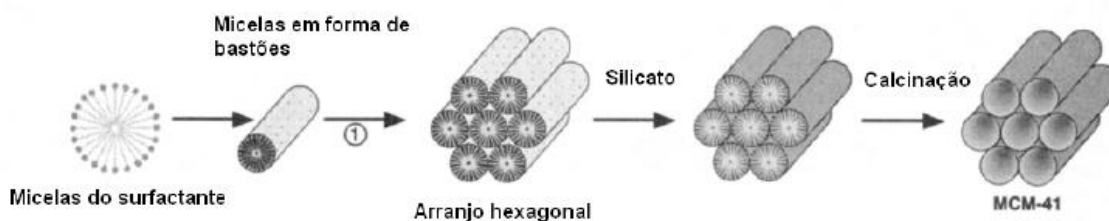


Figura 2. 10: Representação esquemática do mecanismo LCT. Fonte: Corma, 1997.

Outro mecanismo provável na formação da MCM-41 não leva em conta a formação da estrutura cristalina hexagonal visível na primeira etapa, sendo que após estudos essa estrutura não foi observada inicialmente nos géis de síntese e mesmo assim ocorreu a formação da MCM-41. (TUEL, A. 1999). De acordo com este mecanismo, a formação da estrutura cristalina líquida seria desfavorável do ponto de vista energético, em função de repulsões eletrostáticas. Tais repulsões reduziram-se após a formação de uma monocamada de sílica ao redor das micelas em formato de bastões, o que tornaria possível, em uma fase posterior, a condensação dos íons silanóis, bem como a agregação em estruturas de empacotamento hexagonal (Figura 2.11).

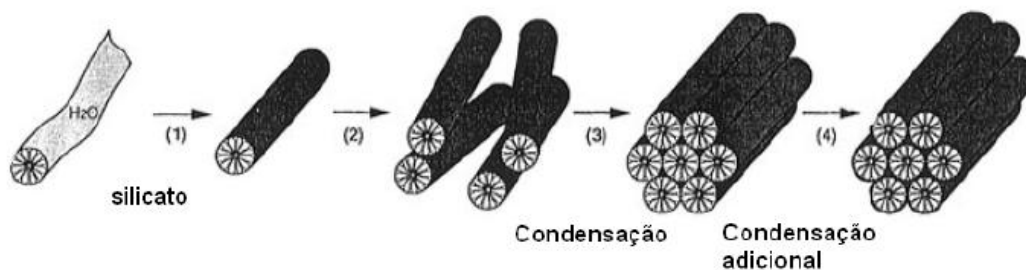


Figura 2. 11: Mecanismo proposto para síntese da MCM-41. Fonte: Corma, 1997.

O segundo mecanismo proposto, onde primeiro ocorre à formação de uma monocamada de sílica ao redor das micelas, é de modo geral mais coerente, uma vez que leva em consideração a energia de desestabilização da síntese de uma estrutura cristalina líquida hexagonal.



### 2.2.2. a – Surfactantes

Os surfactantes são conhecidos como agentes direcionadores, ou mesmo modeladores, funcionando como moldes da estrutura da MCM-41. Os surfactantes, portanto, configuram-se como moléculas anfifílicas que tem dois grupos em sua estrutura molecular, sendo um hidrofílico em uma extremidade, e um hidrofóbico na extremidade oposta, composto por uma cadeia carbônica de comprimento variável (Figura 2.12).

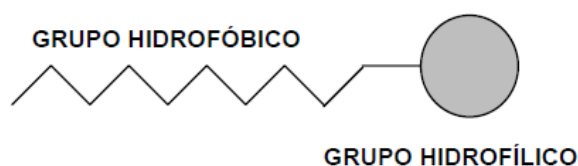


Figura 2. 12: Representação esquemática de uma molécula surfactante. Fonte: Macquarrie, 2011.

Com base na parte hidrofílica, os compostos surfactantes podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos. Os surfactantes aniônicos são compostos orgânicos que, ao longo de sua dissociação em água, sintetizam um ânion com um radical de hidrocarbonetos de cadeia longa. Já os surfactantes catiônicos são compostos que formam cátions em solução aquosa.

Os surfactantes anfóteros são substâncias que, a partir do pH da solução e da sua estrutura, comportam-se tanto como surfactantes aniônicos (com altos valores de pH), catiônicos (valores baixos de pH), ou mesmo como espécies neutras. Por fim, os surfactantes não iônicos são substâncias que não são capazes de formar íons em solução aquosa, ou seja, não são capazes de sofrerem dissociação. Eles são caracterizados pela ausência de interações eletrostáticas.

Os agentes direcionadores comumente utilizados na síntese da MCM-41 são os íons quaternários de amônio com pelo menos uma cadeia alquila longa, geralmente um grupo hexadecila (Figura 2.13).

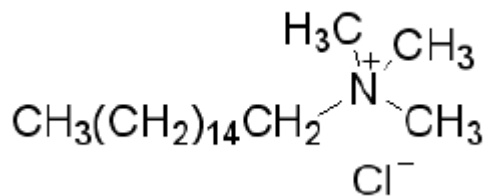


Figura 2. 13: Cloreto de cetiltrimetilamônio, agente direcionador comumente utilizado na síntese da MCM-41. Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com>, acesso em abril 2011.

Observou-se que independentemente do mecanismo adotado, é possível afirmar que a presença de um direcionador orgânico, com um comprimento de sua cadeia carbônica variável, torna possível a projeção de mesofases com distintos tamanhos de poros. Assim, no caso da MCM-41, o diâmetro do poro passou de 1,8 nm a 2,2 nm, e a 3,7nm, quando foram utilizados direcionadores com oito, doze e dezesseis átomos de carbono, respectivamente. Para que se possa obter poros com diâmetros maiores que 4 nm, torna-se necessário adicionar auxiliares orgânicos, como por exemplo o trimetilbenzeno na mistura reacional. Essas moléculas orgânicas ficarão preferencialmente no interior da micela ao invés de no meio aquoso da micela, fazendo assim a micela expandir (Figura 2.14). No entanto, essa situação pode comprometer a estrutura. De um modo geral, a regularidade reduz-se quando aumenta o tamanho do poro (MACQUARRIE, 2011).

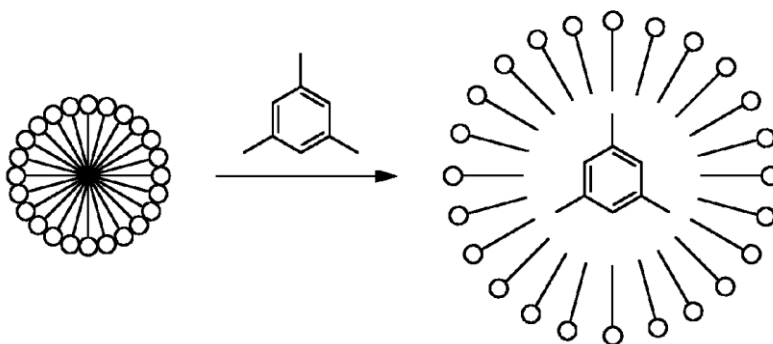


Figura 2. 14: Expansão de uma micela pela inclusão de uma molécula hidrofóbica no interior hidrofóbico das micelas. Fonte: Macquarrie, 2011.

### 2.2.2. b – Fontes de Silício e Alumínio

Atualmente, as sínteses de novos materiais compósitos visam combinar as vantagens das peneiras moleculares mesoporosas com as das microporosas, que apresentam sítios ácidos mais fortes e estrutura cristalina. Assim, muitos estudos

atualmente têm como objetivo a síntese de peneiras moleculares micro-mesoporosas, por exemplo, Al-MCM-41, contendo vários teores de Al (FERREIRA *et al.*, 2011).

Segundo Chakraborty e Viswanathan (1999), as peneiras moleculares MCM-41 apresentam alta área específica, distribuição de poros regular ( $20 - 100 \times 10^{-10}$  m) e os sítios ácidos de Brønsted gerados sobre a estrutura mesoporosa abrem novos caminhos para a produção de catalisadores mono e bifuncionais.

Segundo Naik *et al.* (2010), a funcionalização dos grupos hidroxil na estrutura dos mesoporos da sílica com silanos ( $\text{SiH}_4$ ) contendo grupos ácidos fornece um método alternativo para introduzir acidez em sílica mesoporosa. A acidez gerada pela incorporação de metais é usualmente associada com a natureza química das ligações produzidas pelo íon metálico na rede da sílica. Quando um cátion trivalente como o alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitui  $\text{Si}^{4+}$  na estrutura da sílica, resta uma carga negativa que pode ser compensada por um próton originando um sítio ácido de Brønsted (Figura 2.15).

A espécie  $\text{Al}^{3+}$  extra na rede da sílica pode ser uma fonte de acidez de Lewis na estrutura. Assim, a sílica mesoporosa com metal incorporado é um candidato a catalisador para várias reações orgânicas. Assim, os metais incorporados aos materiais mesoporosos e nas zeólitas estão substituindo cada vez mais catalisadores ácidos convencionais, normalmente minerais ácidos em reações orgânicas de maior importância industrial. O uso de tais catalisadores tem sido demonstrado em várias reações como: condensação aldólica, desidratação de alcoóis, Friedel-Crafts, Diels-Alder, etc (NAIK *et al.*, 2010).

Portanto, o uso do composto Al-MCM-41, em função do seu diâmetro de poros maior que o das zeólitas, torna-se útil na transformação catalítica de compostos orgânicos com moléculas volumosas.

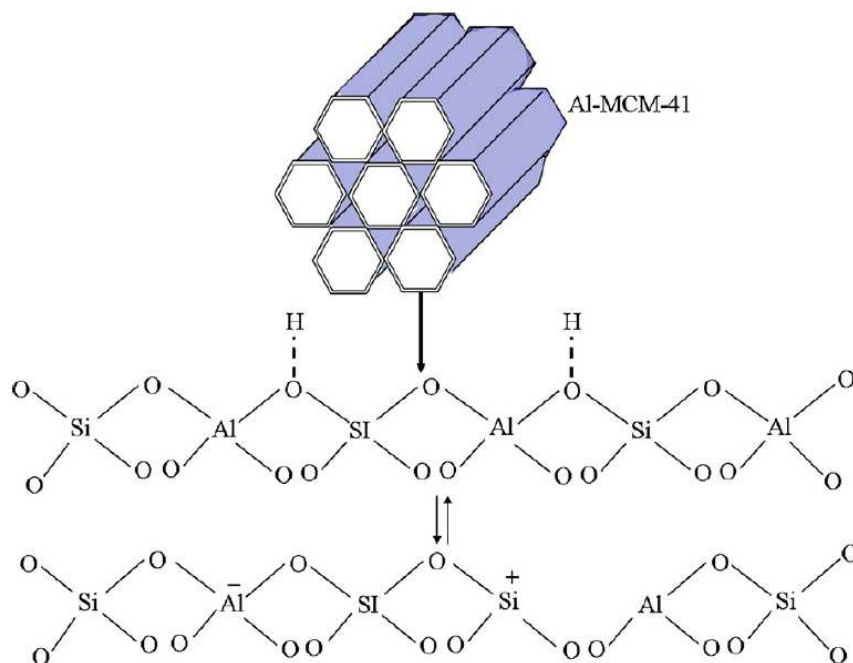


Figura 2. 15: Ilustração esquemática da estrutura da MCM-41 e da estrutura das paredes de um aluminossilicato. Fonte: Naik *et al.*, 2010.

Esses materiais apresentam algumas propriedades características, como alta capacidade de adsorção, troca iônica e acidez de Brønsted e de Lewis. Essas propriedades advêm justamente da substituição isomórfica de íons silício por alumínio, tal como mostrado na Figura 2.16.

Na sílica (Figura 2.16 “a”), cada átomo de silício, tetravalente, está ligado a quatro átomos de oxigênio. O sistema é eletricamente neutro. Quando um átomo de silício é trocado por um metal no estado de oxidação  $+3$ , alumínio, por exemplo, em uma mesma posição reticular, com o mesmo tipo de ligação com os átomos de oxigênio (Figura 2.16 “b”), uma carga negativa é gerada na estrutura, por sítio de substituição. Essa carga deve ser compensada por um cátion. Por isso, os aluminossilicatos apresentam características de troca iônica.

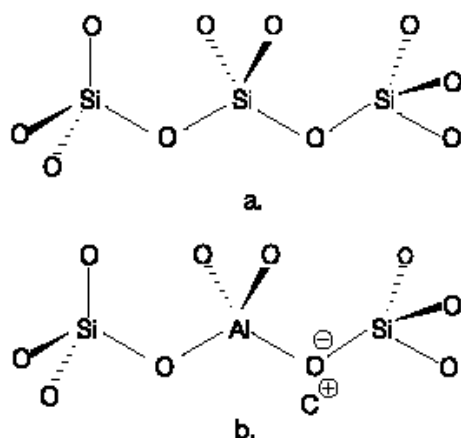


Figura 2. 16: Substituição de silício em peneiras moleculares. “a”-camada de silício tetravalente. “b”- substituição de silício por alumínio. Fonte: Mascarenhas *et al.*, 2001.

Se  $C^+$  da Figura 2.16 “b”, for o  $H^+$ , então o sólido terá acidez de Brønsted. A força dos sítios ácidos de Brønsted de uma peneira molecular pode ser modelada de acordo com a composição do sólido, como mostrado na Figura 2.17.

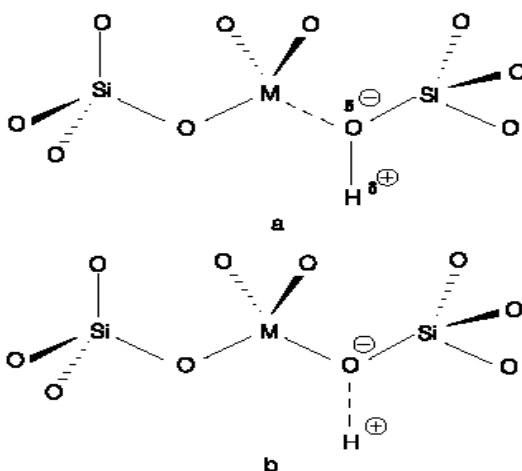


Figura 2. 17: Substituição de silício em peneiras moleculares. “a”- camada de silício tetravalente. “b”- substituição de silício por um metal. Fonte: Mascarenhas *et al.*, 2001.

Na estrutura “a” da Figura 2.17 é mostrado um sítio silanol, Si-OH, onde um par eletrônico do átomo de oxigênio ocupa um orbital vazio de M, enquanto na estrutura “b” da Figura 2.17 o par eletrônico do oxigênio interage fracamente com o  $H^+$ . Essas estruturas mostram também que a ligação O-H será mais fraca quanto mais forte for a ligação M-O e, portanto, o zeólita será mais ácida quanto maior for a acidez de Lewis do M.

Segundo Jana *et al.* (2003), a incorporação de alumínio é particularmente importante pois dá origem a catalisadores sólidos ácidos. Os mesoporos de Al-MCM-41 podem ser sintetizados não só diretamente como também por métodos de síntese com uma imensa gama de razões de Si/Al e pode exibir um arranjo hexagonal com mesoporos de tamanho uniforme dependendo do molde e das condições de síntese usadas.

Luan e colaboradores (1995) realizaram a síntese dos aluminossilicatos mesoporosos, MCM-41, utilizando distintas fontes de alumínio, tais como o sulfato de alumínio, a boemita, o aluminato de sódio, o ortofosfato de alumínio, e ainda o acetilacetato de alumínio, o isopropilato de alumínio e, por fim, o hidróxido de alumínio. A síntese foi efetuada a 150° C por quarenta e oito horas. Os resultados de ressonância magnética nuclear de alumínio<sup>27</sup> apresentaram que todos os aluminossilicatos, recém-sintetizados, com exceção ao preparado com sulfato de alumínio, exibiram um pico no espectro de RMN em 0 ppm associado ao alumínio fora da rede em ambiente octaédrico; a intensidade do sinal, nesta linha, varia conforme a natureza do reagente. O aluminossilicato gerado a partir do sulfato de alumínio apresentou todos os átomos de alumínio coordenados tetraedricamente e, portanto, estruturais. Posteriormente à calcinação, ocorre a desaluminação, e os átomos de alumínio passam a ser coordenados octaedricamente. Entretanto, a MCM-41 preparada com sulfato de alumínio, foi possível observar que o aquecimento a 550°C por vinte e quatro horas faz apenas o pico do alumínio tetraédrico tornar-se alargado, no entanto, sem diminuições de intensidade.

### **2.2.2. c – Remoção do Agente Direcionador**

Após a síntese da MCM-41, os seus mesoporos estão ocupados com o agente direcionador, sendo que este constitui quase cinquenta por cento em relação à massa do material (GOMES, *et al.*, 2005). Na catálise, as propriedades superficiais e porosas da MCM-41 são bastante importantes, para se adquirir uma estrutura porosa, uma etapa necessária é a dissociação entre o agente direcionador e a estrutura de sílcio. O direcionador pode ser removido através da calcinação do material ou por repetidas lavagens com solvente orgânico e/ou água.

A remoção do agente direcionador pode ser feita através do uso de um reator de microondas, o qual permite remoção de forma muito mais rápida (TIAN *et al.*, 2002). Existe também, outra maneira de remoção, que é a extração por solventes, ela é utilizada para evitar os efeitos nocivos que podem ser ocasionados na remoção por calcinação. Como uma alternativa aos solventes, Gomes e colaboradores em 2005,

utilizaram metanol modificado pela adição de CO<sub>2</sub> supercrítico, e obtiveram como resultado a remoção do direcionador em menor tempo, em função das propriedades apresentadas pelo fluido supercrítico, tais como baixa viscosidade e alta difusão (GOMES, *et al.*, 2005).

Entretanto o método mais utilizado para a remoção do direcionador é feita geralmente através da calcinação do material a uma temperatura de 550°C, uma vez a uma temperatura maior ocorre grande formação de grupos siloxanos, devido à desidroxilação da superfície da MCM-41 (RYCZKOWSKI *et al.*, 2005). Tal método pode, eventualmente, ocasionar um colapso na estrutura em materiais com baixa estabilidade térmica, bem como a diminuição da área superficial, em função da sinterização das partículas do material (GOMES, *et al.*, 2005). Portanto, a forma de remoção do direcionador escolhido influencia diretamente em diversas características morfológicas da MCM-41, tais como a porcentagem de grupos silanóis, o ordenamento de longo alcance e a área superficial (HITZ, 1997).

A escolha do método adequado de remoção do direcionador deve ser muito bem pensada e avaliada, para se garantir uma melhor obtenção com sucesso na preparação e características dos materiais mesoporosos.

### **2.2.2. d – Métodos de Modificação da MCM-41**

A MCM-41 é um material que apresenta uma estrutura relativamente neutra, assim sua aplicação torna-se limitada, seja ela, como catalisador ou mesmo como suporte (TUEL, 1999). Contudo, muitos pesquisadores têm alterado esta peneira mesoporosa de sílica através da inserção de heteroelementos, em geral com inserção de íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes, na superfície dos poros do material e/ou na estrutura, a partir dos métodos de síntese empregados, buscando assim realizar um aperfeiçoamento do potencial catalítico da MCM-41 e produzir catalisadores com características novas.

Quando o método de inserção dos heteroelementos exerce influência nas propriedades catalíticas e físico-químicas dos catalisadores obtidos (KUMAR *et al.*, 2004), a análise das características destes materiais tem sido objeto de interesse de muitos pesquisadores, assim as alterações dos materiais mesoporosos podem ser realizadas por diferentes métodos, quais sejam os métodos diretos, que podem ser hidrotérmicos ou não hidrotérmicos, ou até os métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese), tais como a impregnação aquosa e troca iônica do direcionador.

Quanto ao método direto de modificação da MCM-41, trata-se basicamente de uma preparação direta do mesoporo de sílica modificado; o precursor de silício e o precursor do íon metálico a ser inserido são acrescentados lentamente ao meio reacional, simultaneamente ou em sequência, de tal modo que estes se condensam em torno das micelas. Esse método permite que os íons metálicos sejam incorporados, sendo que no último caso, ocorre a substituição isomórfica do  $\text{Si}^{4+}$  pelo cátion metálico.

Entretanto outro método de modificação consiste em uma modificação pós-síntese, também referido como método indireto, ou até como método pela troca iônica, ou seja, ao longo da síntese da MCM-41 com um surfactante catiônico, a parte que possui carga positiva do agente direcionador (hidrofílica) sofre interação através de forças coulômbicas com a superfície do poro do material mesoporoso. Ao longo do processo de troca iônica, o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico, pois essa interação é quebrada (Figura 2.18) (LANG *et al.*, 2002).

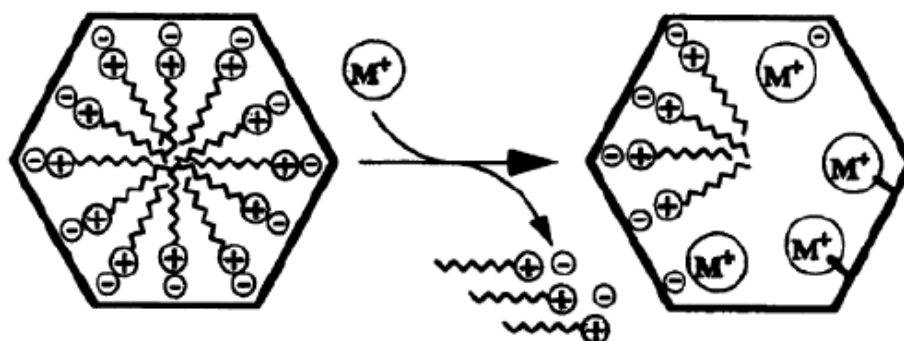


Figura 2. 18: Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA+ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição. Fonte: Lang *et al.*, 2002.

O método da impregnação, por ser mais simples e rápido, torna-se geralmente um dos métodos mais utilizados na preparação de catalisadores heterogêneos. Porém, ainda foi pouco explorado na preparação da MCM-41 modificada. Há duas maneiras principais de impregnação, sendo elas, a impregnação incipiente e a impregnação por evaporação.

Na impregnação incipiente, o volume de solvente acrescentado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de tal modo que após a adição da solução, o suporte aparente estar apenas umedecido. Na impregnação por evaporação, a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte (CIOLA, 1981). A MCM-41 é misturada a uma solução que contém o precursor metálico a ser impregnado e esta solução é submetida a aquecimento e agitação a temperatura constante, e só termina



quando todo o solvente é totalmente evaporado. Este método recebe o nome de impregnação por evaporação. Após, o material obtido é submetido à calcinação, a fim de que ocorra a deposição do catalisador na superfície interna ou externa do suporte e a decomposição do precursor.

Embora seja bastante utilizado na preparação de catalisadores heterogêneos, para o caso da MCM-41, o método de impregnação por evaporação não necessariamente assegura a introdução das espécies metálicas nos mesoporos, podendo possibilitar a contração ou até mesmo o bloqueio dos mesmos e promovendo a diminuição do ordenamento de longo alcance do material (ZHANG *et al.*, 2001).

## 2.3 – Caracterizações da MCM-41

### 2.3.1- Difração de Raios X

Beck *et al.* (1992), apresentaram o resultado de difração de raios X para a MCM-41. Os picos a  $2\theta = 2,1; 3,6$  e  $4,3$  são típicos dos arranjos hexagonais da MCM-41, com seus respectivos planos cristalinos (100), (110) e (200) (Figura 2.19).

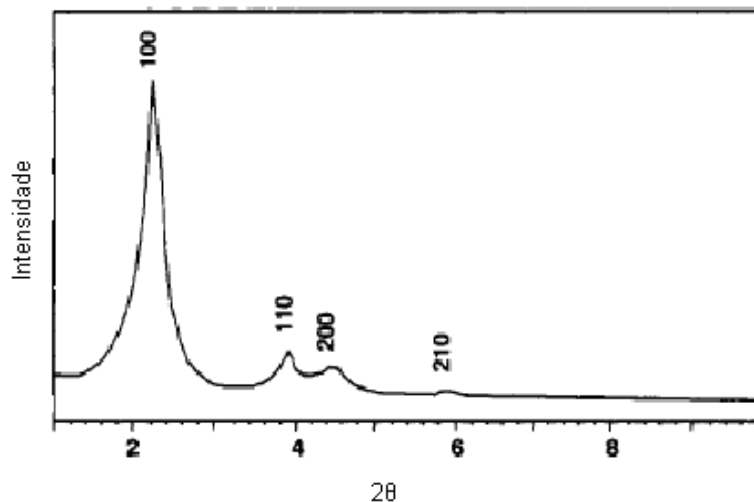


Figura 2. 19: Difratograma da MCM-41 calcinada. Fonte: Beck *et al.*, 1992.

Segundo Oliveira *et al.* (2005), os difratogramas de raios X (Figura 2.20) mostraram que a presença de 5% (em massa) de cromo nos poros não causou um colapso na estrutura, pois antes e após a adição do cromo, foram observados picos a  $2\theta = 2,1; 3,6; 4,3$ , que são típicos dos arranjos hexagonais da MCM-41.

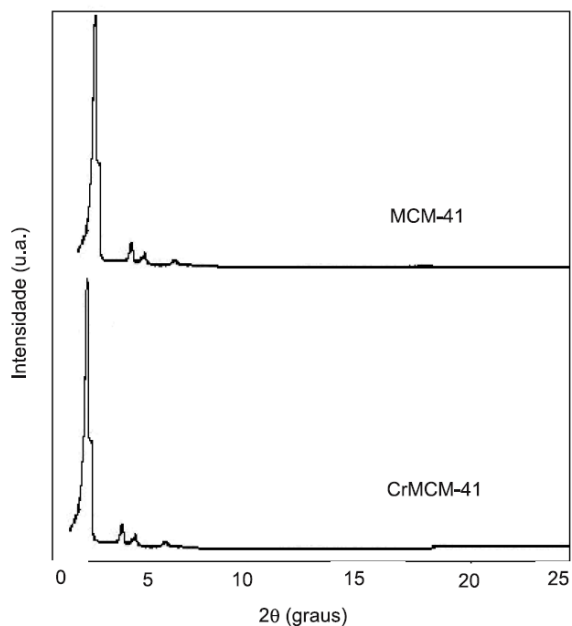


Figura 2. 20: Difratomogramas de raios X das amostras MCM-41 e Cr/MCM-41. Fonte: Oliveira *et al.*, 2005.

Gomes *et al.* (2005), estudaram o efeito dos metais de transição, como o vanádio, cobre e cromo impregnados na MCM-41 para a oxidação catalítica da anilina. Segundo eles, como pode ser visto na Figura 2.21, todos os difratogramas independente dos metais introduzidos nos poros da MCM-41 apresentaram o padrão de difração com os planos típicos dos mesoporos da estrutura hexagonal da MCM-41.

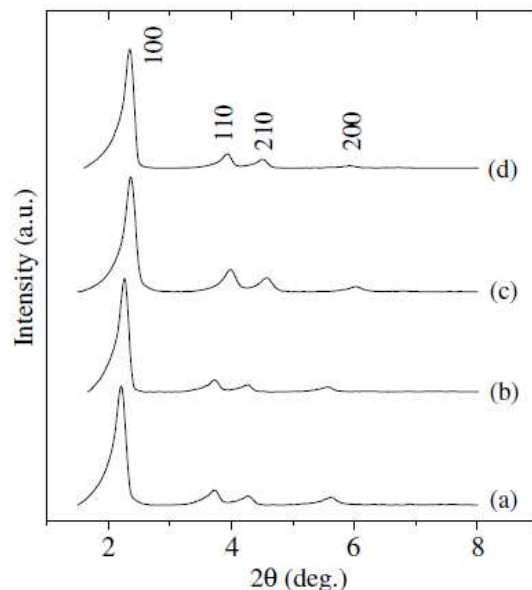


Figura 2. 21: Difratomogramas de raios X: (a) MCM-41, (b) Cr-MCM-41 (c) Cu- MCM-41 (d) V- MCM-41. Fonte: Gomes *et al.*, 2005.

Barrault *et al.* (2004), sintetizaram o catalisador Mg- AIMCM-41. A Figura 2.22 apresenta o difratograma de raios X do catalisador Mg- AIMCM-41, com os planos cristalinos característicos do arranjo hexagonal da MCM-41.

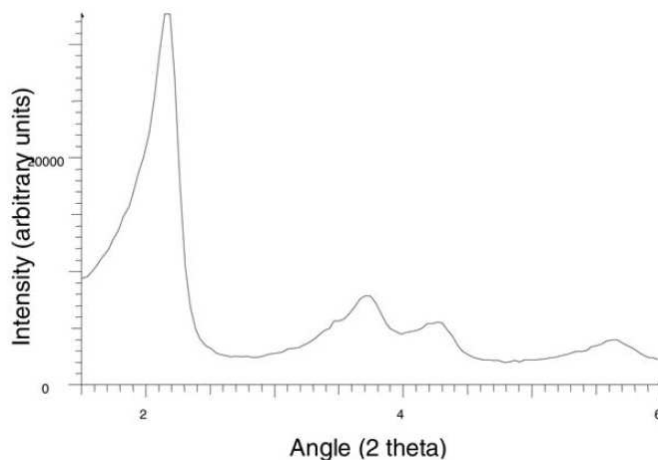


Figura 2. 22: Difratomograma de raios X da Mg- AIMCM-41. Fonte: Barrault *et al.*, 2004

Sugiyama *et al.* (2010), sintetizaram os sólidos FSM-16 (análogos a MCM-41, com arranjo hexagonal, porém com a razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,00$ ) e MCM-41 e impregnaram com níquel. A MCM-41 foi preparada com e sem condições hidrotérmicas. A MCM-41 preparada com condições hidrotérmicas foi identificada com a nomenclatura de Ni-MCM-41H, já a MCM-41 preparada sem condições hidrotérmicas foi identificada

com Ni-MCM-41N. Os difratogramas dos catalisadores FSM-16, MCM-41H, MCM-41N e dos catalisadores impregnados com níquel são apresentados na Figura 2.23.

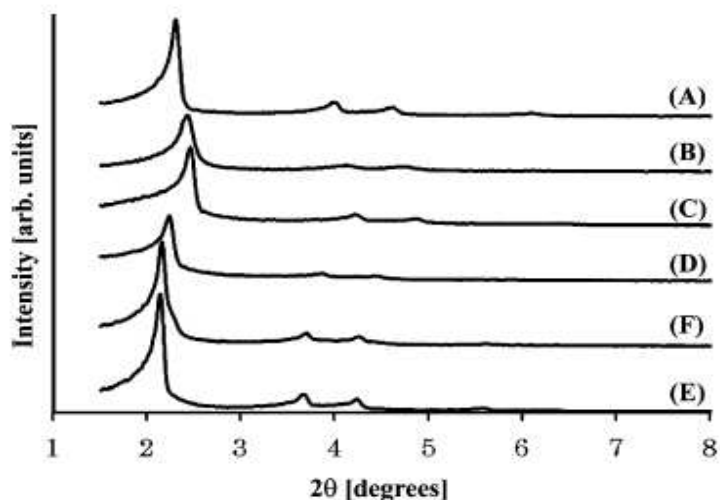


Figura 2. 23: Difratogramas de raios X de: (A) FSM-16; (B) MCM-41H; (C) MCM-41N; (D) Ni-FSM-16; (E) Ni-MCM-41H; (F) Ni-MCM-41N. Fonte: Sugyama *et al.*, 2010.

Independente da adição de Ni nos catalisadores, em todos os difratogramas foi possível observar a formação do pico característico da estrutura hexagonal nos ângulos  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $5^\circ$  e referente aos planos cristalinos (100), (110) e (200). Pode-se observar que o pico de difração referente ao plano cristalino (100) da FSM-16 foi menos intenso que o mesmo pico na MCM-41H e MCM-41N. Entretanto, este mesmo pico para o catalisador Ni-FSM-16 apresentou-se com maior intensidade do que os Ni-MCM-41H e Ni-MCM-41N. Portanto, os catalisadores impregnados com Ni apresentam ter um maior efeito na estrutura da MCM-41 do que na estrutura da FSM-16. Este resultado indica que o efeito da impregnação de Ni na distribuição de tamanhos de poros e espessura das paredes pode ser responsável pela diferença na atividade catalítica de todos estes catalisadores analisados.

### 2.3.2- Adsorção de Nitrogênio

Uma característica de peneiras moleculares mesoporosas é a influência do diâmetro do poro no catalisador que é de grande importância na síntese orgânica e a possibilidade de modificar as dimensões dos poros. Então, dependendo do tamanho da molécula dos reagentes e produtos, essas podem ser selecionadas de acordo com diâmetro do poro mais adequado para uma reação específica (CORMA, 1999).

Oliveira *et al.* (2005), apresentaram os resultados para adsorção de  $N_2$  para os sólidos MCM-41 e Cr-MCM-41, mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2: Resultados de adsorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores MCM-41 e Cr-MCM-41.  
 Fonte: Oliveira *et al.*, 2003.

Sólidos	Cromo (m/m %)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
MCM-41	0	1653	0,37
Cr-MCM-41	1,60	1192	0,29

Pode-se observar que a incorporação do cromo levou a uma diminuição da área superficial específica de MCM-41 e do volume de mesoporos. Ambos os sólidos mostraram uma isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos (Figura 2.24). A curva apresentou uma inflexão acentuada de histerese, indicando uma distribuição não uniforme de poros. Observou-se, também um largo pico entre  $0,6287 < P/P_0 < 1,0000$  devido à condensação capilar no preenchimento dos mesoporos.

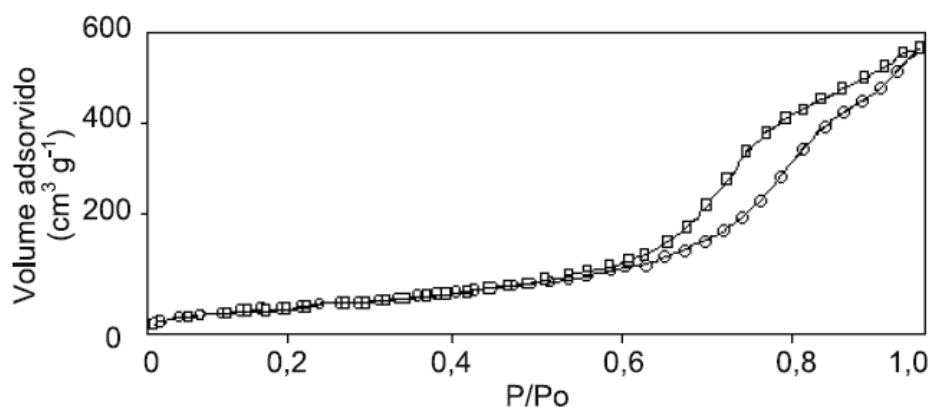


Figura 2. 24: Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio da Cr-MCM-41. Fonte: Oliveira *et al.*, 2005.

Samanta *et al.* (2005), sintetizaram catalisadores de MCM-41 variando a concentração molar de silício por cromo e avaliaram os comportamentos destes catalisadores na reação de oxidação seletiva dos cicloalcanos. As características texturais dos sólidos foram analisadas por adsorção de N<sub>2</sub> e os resultados apresentados na Tabela 2.3 e na Figura 2.25.

Tabela 2. 3: Resultados de adsorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores MCM-41 e Cr-MCM-41. Fonte: Samanta *et al.*, 2005.

MCM-41		
Si:Cr (razão molar)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
1: 0	970	0,76
1: 37	667	0,62
1: 17	460	0,54
1: 15	582	0,47

As isotermas apresentadas são do tipo IV, concluindo assim que poros encontram-se na faixa de mesoporos. A área superficial apresentada por estes mesoporos são altas, considerando que a concentração de cromo era grande.

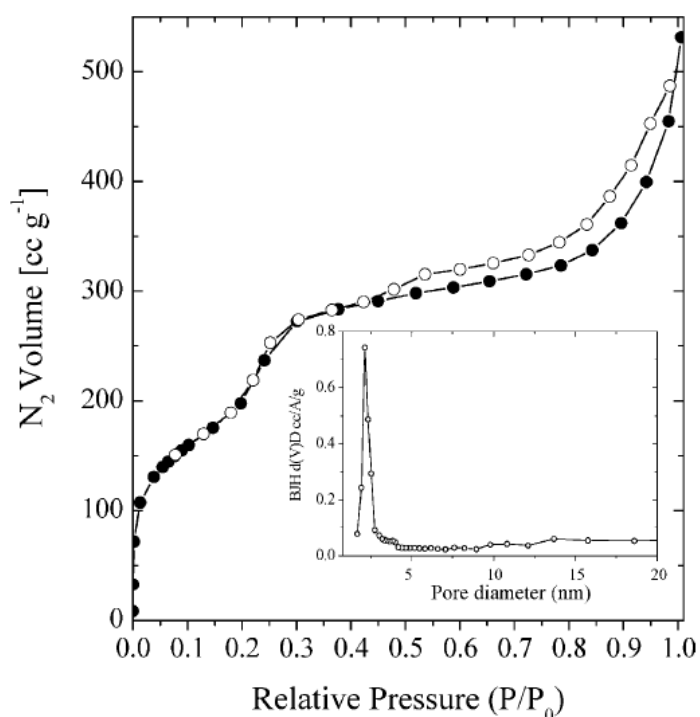


Figura 2. 25: Isotherma de adsorção/dessorção Si:Cr (1: 37), a curva de adsorção esta sendo representada pelos círculos fechados e a curva de dessorção pelos círculos abertos. A distribuição de tamanho de poros também foi apresentada. Fonte: Samanta *et al.*, 2005.

Barrault *et al.* (2004), sintetizaram os catalisadores MCM-41, Mg-MCM-41 e Mg-Al-MCM-41. A Tabela 2.4 apresenta as áreas superficiais destes catalisadores.

Observa-se uma pequena diminuição no valor da área superficial com a introdução dos metais que pode ser causada pela obstrução dos poros.

Tabela 2. 4: Resultados de adsorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores MCM-41, Mg-MCM-41 e Mg-Al-MCM-41. Fonte: Barrault *et al.*, 2004.

Adsorção de N <sub>2</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
MCM-41	895
Al-MCM-41	856
Mg-Al-MCM-41	825

### 2.3.3- Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

Segundo Barrauly *et al.* (2005), apresentaram os espectros de infravermelho da amostra contendo cromo, antes e após a calcinação (Figura 2.26). As amostras mostraram uma banda de absorção larga em 3400cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento da ligação OH da água. Na região de 2921 e 2851cm<sup>-1</sup>, o espectro apresentou bandas relativas ao estiramento C-H de grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do agente direcionador da estrutura. Em 1653cm<sup>-1</sup> e 1400cm<sup>-1</sup>, observaram-se bandas de deformação da ligação OH da água e da ligação C-H de grupos CH, do direcionador da estrutura, respectivamente. Na região de 1400 a 700cm<sup>-1</sup>, notou-se uma banda devido à vibrações fundamentais da rede, em concordância com dados da literatura. Após a calcinação a 550°C, as bandas relativas ao agente direcionador desaparecem, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na remoção deste composto.

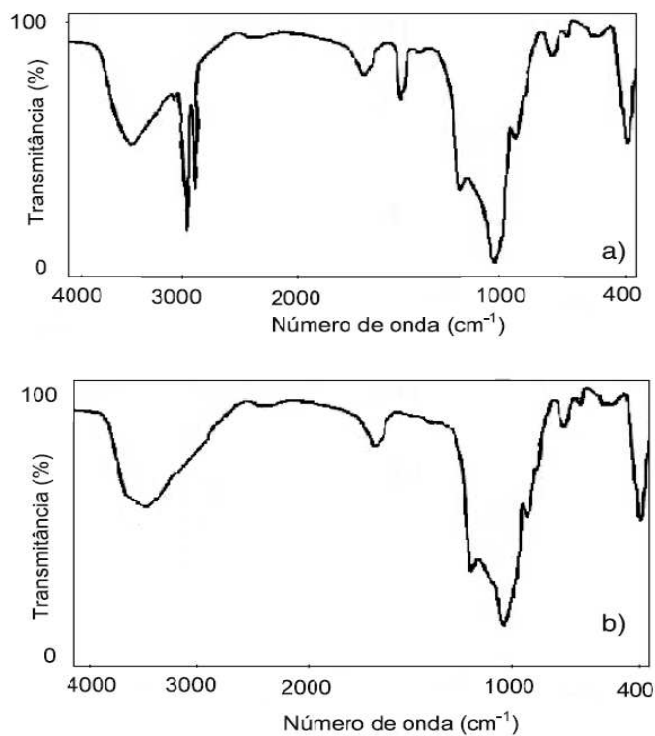


Figura 2. 26: Espectros de infravermelho de Cr/MCM-41 (a) antes da calcinação e (b) após a calcinação. Fonte: Barrauly *et al.*, 2005

#### 2.3.4- Dessorção a Temperatura Programada de Amônia

Yang *et al.*, (2004) sintetizaram e estudaram uma série de catalisadores suportados com 6% de cromo em massa usando MCM-41, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Si-2 como suporte. Para determinar os sítios ácidos dos catalisadores, foi utilizada a técnica de NH<sub>3</sub>-TPD. De acordo com a Figura 2.27 pode-se observar que a ordem de acidez dos catalisadores analisados: 6Cr/MCM-41 > 6Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 6Cr/SiO<sub>2</sub> > 6Cr/MgO ~ 6Cr/Si-2.



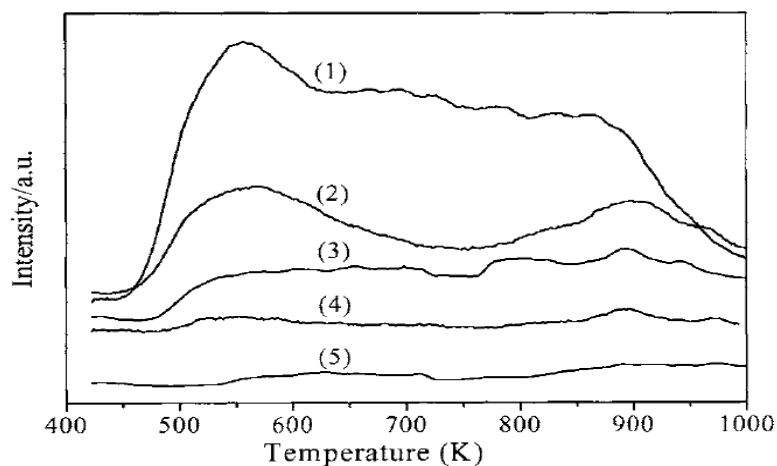


Figura 2. 27: Curvas de TPD dos catalisadores suportados com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em diferentes suportes (1) 6Cr/MCM-41, (2) 6Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3) 6Cr/ $\text{SiO}_2$ , (4) 6Cr/Si-2, (5) 6Cr/MgO. Fonte: Yang *et al.*, 2004.

Rosenholm *et al.* (2004) utilizaram a análise de  $\text{NH}_3$ -TPD para identificar os sítios ácidos dos catalisadores. Os catalisadores sintetizados foram a MCM-41 substituindo átomos de Si por Al e Ti na estrutura da MCM-41. De acordo com a Figura 2.28, podemos ver que o número total de sítios ácidos aumenta quando a temperatura inicial é reduzida. Isto é provavelmente devido ao maior número de  $\text{NH}_3$  fracamente adsorvido. A adição de heteroátomos, como alumínio e titânio na estrutura da MCM-41 aumenta claramente a sua acidez.

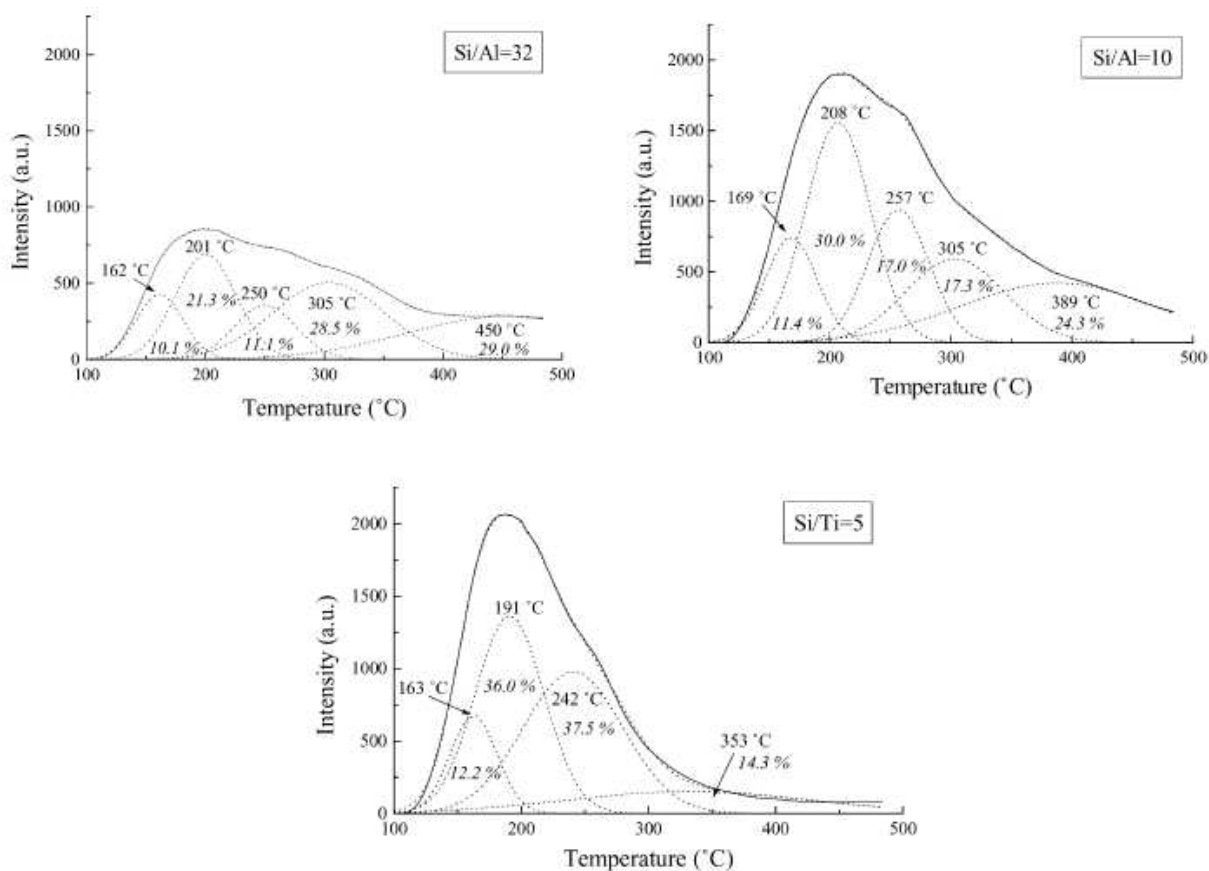


Figura 2. 28: Curvas de NH<sub>3</sub>-TPD dos catalisadores Si/Al=32, Si/Al=10, Si/Ti= 5, com ajuste Gaussian. Fonte: Rosenholm *et al.*, 2004.

Naik *et al.* (2010) sintetizaram quatro tipos de catalisadores, sendo eles, MCM-41 com e sem alumínio e variaram as concentrações do agente direcionador (brometo de hexadeciltrimetilamonio) com hidróxido de tetrapropilamonio, na tentativa de aumentar a acidez da peneira molecular. Os sólidos sintetizados encontram-se especificados na Figura 2.29.

Catalyst code	Catalyst type	[CTAB/TPAOH]	Acidity, $\mu\text{m/g}$ (250–500 °C)
MC-1	Al-free MCM-41	–	–
MC-2	Al-MCM-41	$\infty$	140
MC-3	Al-MCM-41	0.75	260
MC-4	Al-MCM-41	0.20	460

Figura 2. 29: Sólidos sintetizados com e sem Al, razão molar de [CTAB/TPAOH] e valores de acidez. Fonte: Naik *et al.*, 2010.

### 2.3.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão são mostradas na Figura 2.30, onde pode-se observar a fase hexagonal regular com vários canais uniformes de materiais de MCM-41 com tamanhos de poros de 20 a 100 nm (BECK *et al.*, 1992).

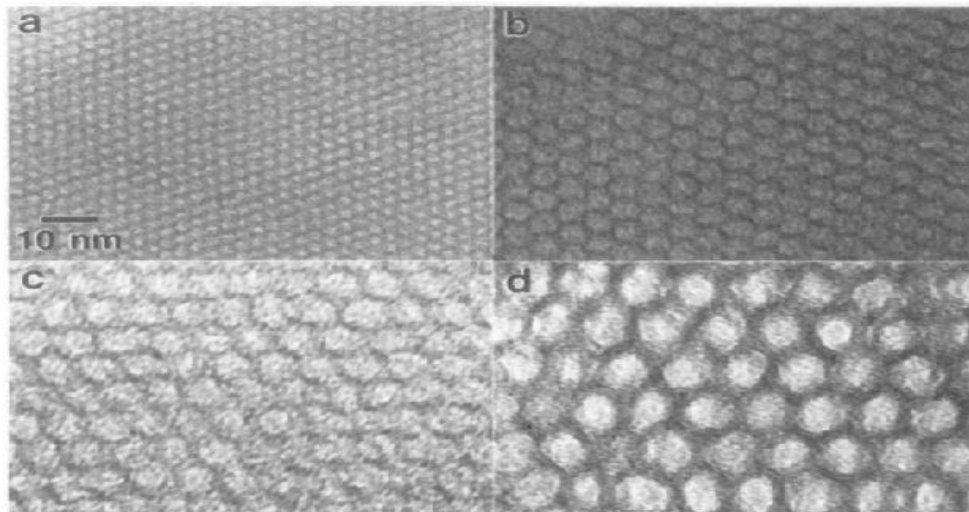


Figura 2. 30: Micrografias de vários materiais de MCM-41 contendo poros nos tamanhos: (a) 20, (b) 40, (c) 65 e (d) 100 nm. Fonte: Beck *et al.*, 1992.

### 2.3.6- Ressonância Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ )

Segundo Mohamed (2005), estudos estruturais  $^{29}\text{Si}$  NMR para materiais mesoporosos dependem do local de  $\text{SiO}_4$  que pode ser afetado pelo deslocamento químico do átomo central de Si. Para determinar o deslocamento dos grupos de  $\text{SiO}_4$ , duas características marcantes, sendo o número de pontes de SiO formado pelo  $\text{SiO}_4$  tetraédrico (grau de polimerização) e o número de átomos de Si ou Al na segunda esfera de coordenação do silício central com um determinado número de pontes de SiO (grau de Al tetraédrico substituído) são usados.  $Q^n$  é a notação comumente utilizada para apresentar a estrutura de construção ou de anions silicatos. Nesta notação, Q representa um átomo de Si ligado a quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro. O n sobrescrito indica a conectividade, ou seja, o número de unidades de outros Q ligados ao  $\text{SiO}_4$  tetraedro. Então,  $Q^0$  denota o ânion monomérico ortossilicatos  $\text{SiO}_4^{-4}$ ,  $Q^1$  grupos terminais de cadeia,  $Q^2$  setores médios em cadeias ou ciclos,  $Q^3$  locais de ramificação de cadeia e  $Q^4$  grupo reticulados tridimensionalmente (Figura 2.31).

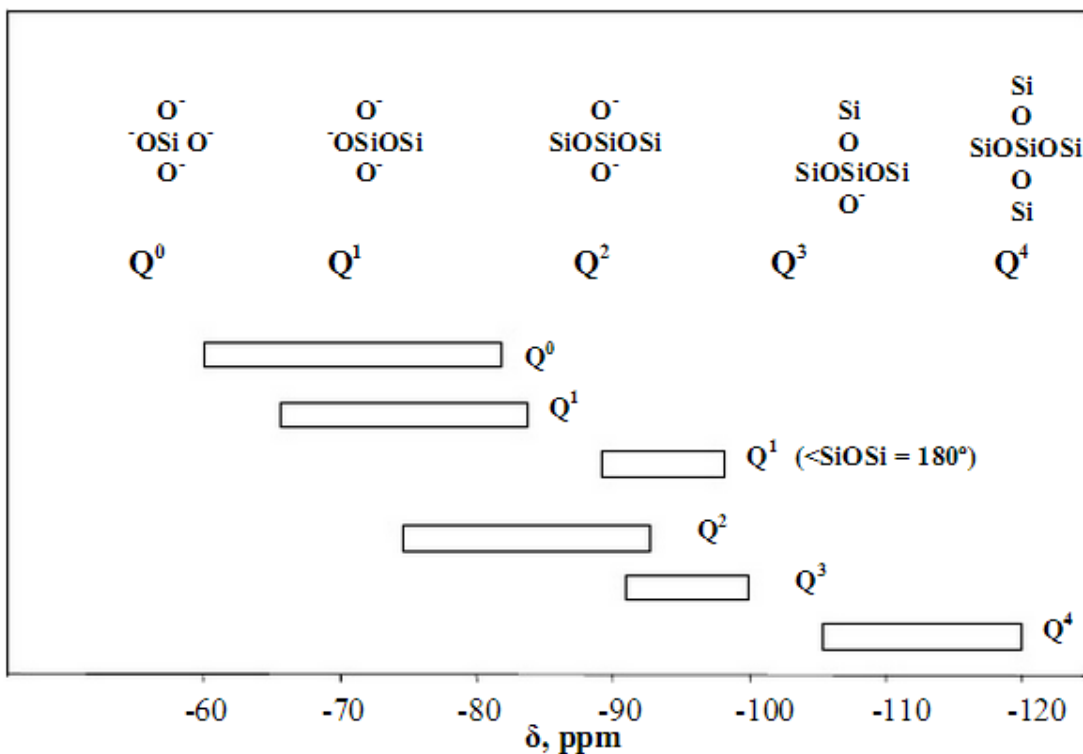


Figura 2. 31: Regiões de  $^{29}\text{Si}$  para as unidades  $Q^n$  em silicatos sólidos. Fonte: Mohamed, 2005.

A Figura 2.31 mostra a faixa de deslocamentos químicos  $^{29}\text{Si}$  de unidades de  $Q^n$  em silicatos sólidos. A substituição de um ou mais átomos de Si por átomos de Al na esfera de coordenação exterior de uma unidade  $Q^n$  resulta em significativas mudanças de deslocamento. Em geral, cada um  $\text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si-O-Al}$  substituído provoca um deslocamento químico de 5 ppm para o átomo central de silício (MOHAMED, 2005). A técnica de  $^{27}\text{Al}$  NMR é capaz de distinguir entre a coordenação de Al em tetraedro e octaedro, esta varia nitidamente nas faixas de 50 a 80 ppm para  $\text{AlO}_4$  e na faixa de -10 a 20 ppm para  $\text{AlO}_6$  (Mohamed, 2005).

## 2.4 - Aplicações da MCM-41

A maioria das aplicações catalíticas para craqueamento e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados esta relacionada com MCM-41, e foram patenteados pelos laboratórios da Mobil. Embora, a MCM-41 (sílica pura) tenha atividade catalítica e estabilidade térmica limitadas, podendo ser gerados sítios ácidos e básicos, durante ou após a síntese, os sítios ácidos e básicos em silicatos mesoporosos

podem ser gerados tanto por substituição isomórfica quanto por impregnação de heteroátomos a MCM-41.

Assim, a MCM-41 pode ser utilizada em diversos campos da catálise, podendo atuar como um catalisador ácido, um catalisador básico, um catalisador de oxi-redução e até, como suporte de metais e de complexos de metais de transição. Cauvel *et al.*, (1997), sintetizou  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si/MCM-41}$ , um catalisador básico, que produziu monoglicerídeo. Já no ano de 2000, Rodriguez e colaboradores sintetizaram  $(\text{HO})\text{NR}_4\text{Si/MCM-41}$ , um catalisador básico também que levou a formação de compostos orgânicos policíclicos como os cromenos (1-benzopirano) e as coumarinas (1-benzopirano -2-ona).

Porém, a MCM-41 é considerada um catalisador ácido quando há a incorporação de cátions trivalentes, como alumínio e boro à sua estrutura ou incorporação de heteropoliácido, tornando-a ativa para a catálise ácida. Há muitas publicações sobre MCM-41 como um catalisador ácido em reações de processo de química fina e em reações de hidrocarbonetos de interesse na indústria de petróleo. Le e Thomson (1993) sintetizaram Al-MCM-41 para atuar como catalisador ácido para reação de alquilação de naftaleno com  $\alpha$ -olefinas de cadeia longa. Em 1993, Le e Thomson com o catalisador Al-MCM-41/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , realizaram o craqueamento da nafta. Aufdembrink e colaboradores (1993), sintetizaram a Al-MCM-41/ $\text{SiO}_2 - \text{AlO}_3$ , como um catalisador ácido e promissor para o craqueamento de gásóleo.

Quando ocorre substituição isomórfica de Ti, V ou Sn na rede de sílica pode-se classificar a MCM-41 como sendo um catalisador promissor para oxi-redução. A presença destes metais em posições tetraédricas gera catalisadores ativos em numerosas reações de oxidação seletiva de moléculas orgânicas volumosas com hidroperóxidos como agentes oxidantes. Ulagappan e Rao (1996) sintetizaram o catalisador Cr-MCM-41, que promoveu a oxidação de fenol, 1-naftol e anilina com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Burch *et al.* (1996), sintetizaram a Mn-MCM-41, para reação de oxidação de propeno a  $\text{CO}_2$ . O catalisador H-MCM-41 está sendo utilizado para elevar o grau de olefinas em diversos processos petroquímicos (PELRINE, 1993). Uma das rotas pesquisadas é a oligomerização de olefinas C3, C4 ou C5 para hidrocarbonetos na faixa de  $\text{C}_6 - \text{C}_{18+}$ . O desproporcionamento de olefinas sobre H-MCM-41 produz isobuteno (KIM e INUI, 1996). Este é um aditivo para aumentar a octanagem da gasolina.

Sugiyama *et al.*, (2010), sintetizaram os sólidos FSM-16 e MCM-41 e impregnaram com níquel. A MCM-41 foi preparada com e sem condições hidrotérmicas. A MCM-41 preparada com condições hidrotérmicas foi identificada como Ni-MCM-41H, já a MCM-41 preparada sem condições hidrotérmicas foi identificada como Ni-MCM-

41N. Estes catalisadores apresentaram atividade catalítica para conversão de etanol em metano,  $\text{CO}_2$ , buteno, propeno, acetaldeído e etileno (Figura 2.32).

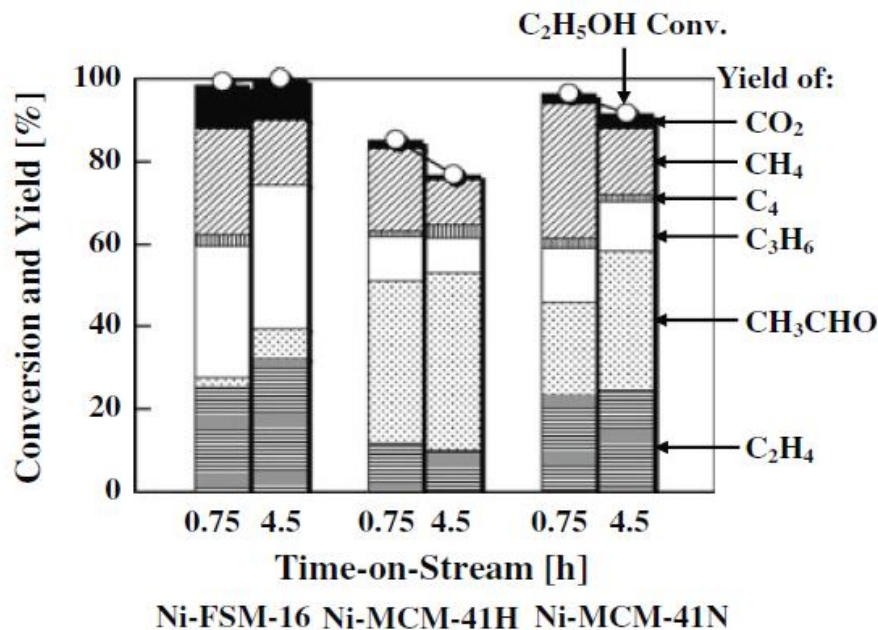


Figura 2. 32: Conversão do etanol e rendimento de vários produtos em Ni-FSM-16, Ni-MCM-41H e Ni-MCM-41N. Fonte: Sugiyama *et al.*, 2010

Gucbilmez e Dogu (2006) sintetizaram o catalisador mesoporoso V-MCM-41 com várias razões molares de V/Si e estudaram o efeito da oxidação seletiva do etanol em diversas temperaturas e obtiveram como produtos principais etileno e acetaldeído (Figura 2.33).

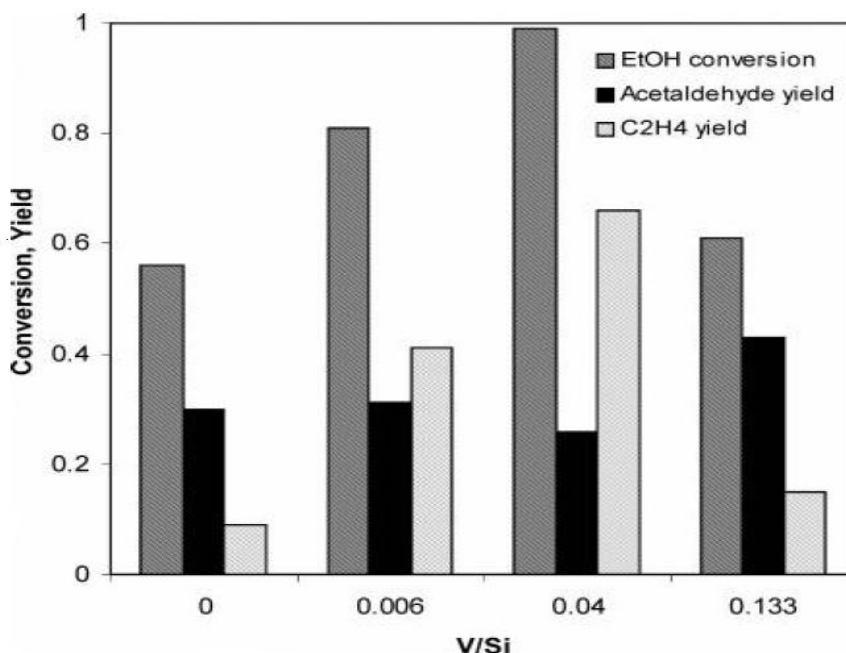


Figura 2. 33: Conversão do etanol em catalisadores contendo diferentes razões molares de V/Si e valores de rendimentos para os produtos etileno e acetaldeído. Fonte: Gucbilmez e Dogu, 2006.

## 2.5- Catalisadores Óxidos e as Reações de Etanol

Segundo Figueiredo *et al.* (1989), o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além de temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e a direção de uma reação química. Não é errado, portanto, admitir que grandes números de processos sejam catalíticos. Destes, a maioria emprega catalisadores sólidos.

Em cada caso o catalisador favorece uma entre várias reações possíveis. Esta propriedade do catalisador designa-se por seletividade. Já a atividade de um catalisador é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação. Outra característica importante do catalisador, quando usado em processos fortemente endotérmicos ou exotérmicos, é a sua condutibilidade térmica. Uma boa condutibilidade favorece as transferências de calor e ajuda a diminuir os gradientes de temperatura.

Conversões químicas sobre catalisadores sólidos ácidos receberam grande atenção durante décadas (NDOU *et al.*, 2003). Um exemplo é a conversão do etanol em éter etílico e etileno, uma reação que recebe muita atenção na literatura (COBO, 1985). A substituição de catalisadores líquidos básicos por catalisadores sólidos básicos tem vantagens ambientais para os processos industriais no que diz respeito à

redução da corrosão do reator, separação mais fácil do produto e o reaproveitamento do catalisador usado (NDOU *et al.*, 2003).

Silva *et al.* (1983), estudaram catalisadores ácido-básicos ( $\text{MgO-SiO}_2$ ) e básicos ( $\text{MgO}$ ) na transformação direta de etanol em 1,3- butadieno, em uma grande faixa de condições experimentais. Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 653 e 713 K. A pressão parcial do etanol foi de 1,9 a 18,9 kPa. A seletividade de desidrogenação foi definida como a razão entre as taxas de desidrogenação e desidratação do etanol. Já a seletividade final do butadieno foi definida como a relação entre as velocidades de formação do butadieno e desidrogenação do etanol. Foram observados quatro produtos orgânicos: etileno, éter etílico, acetaldeído e 1,3-butadieno. A maior seletividade em 1,3- butadieno foi observada para o catalisador  $\text{MgO-SiO}_2$ .

A Figura 2.34 mostra a seletividade de desidrogenação (SD) em função da conversão para reação de desidrogenação. Verifica-se que a seletividade de desidrogenação permanece praticamente constante com o aumento da conversão. Dentre os óxidos estudados, o  $\text{MgO}$  apresentou maiores valores de seletividade para reação de desidrogenação quando comparado ao sistema  $\text{MgO-SiO}_2$ , consistente com o caráter mais básico e, portanto mais ativo na desidrogenação. A pequena variação dos valores de seletividade de desidrogenação sugere que a desidratação e a desidrogenação do etanol são reações paralelas, envolvendo o mesmo intermediário de adsorção. Sendo oportuno ressaltar que a necessidade do sítio ácido na desidratação do produto condensado também é importante, mesmo que o sítio cause a desidratação do etanol. Assim, a presença de sítios ácidos também influencia a seletividade.

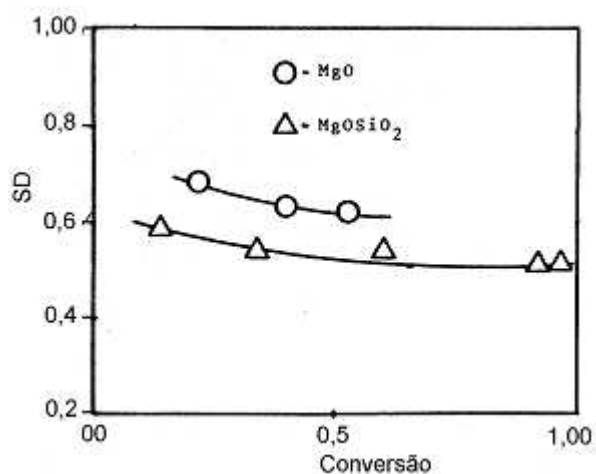


Figura 2. 34: Seletividade de catalisadores para reação de desidrogenação. Fonte: Silva *et al.*, 1983.



Já a Figura 2.35 mostra a variação de seletividade final a 1,3-butadieno (SF) com o aumento da conversão. Para um esquema simplificado de reações do tipo  $E \rightarrow A \rightarrow B$  (onde, E (etanol), A (acetaldeído) e B (1,3-butadieno)), a variação da seletividade final a 1,3-butadieno com o aumento da conversão foi observado. Até uma conversão intermediária (~50%), o catalisador de  $MgO-SiO_2$  foi muito mais seletivo do que o  $MgO$ . Essa diferença diminuiu com o aumento do grau de conversão. Do ponto de vista prático, um catalisador eficiente para a produção direta de 1,3-butadieno a partir de etanol deve possuir altos valores de seletividade para desidrogenação e seletividade final a 1,3-butadieno.

Atualmente nota-se que o trabalho de Silva *et al.* (1983), foi relacionado aos aspectos da cinética da reação de transformação de etanol em 1,3-butadieno em uma única etapa. Além disso, como a reação foi realizada à pressão atmosférica, não foi possível saber se compostos ainda maiores poderiam ser obtidos, tais como ciclohexeno ou vinilciclohexeno. Sabe-se, por exemplo, que o 1,3-butadieno pode dimerizar a cima de 650K e 3MPa formando vinilciclohexeno ou pode reagir com etileno (um dos produtos de reação paralela de desidratação de etanol) formando ciclohexeno nesta mesma faixa de temperatura e pressão.

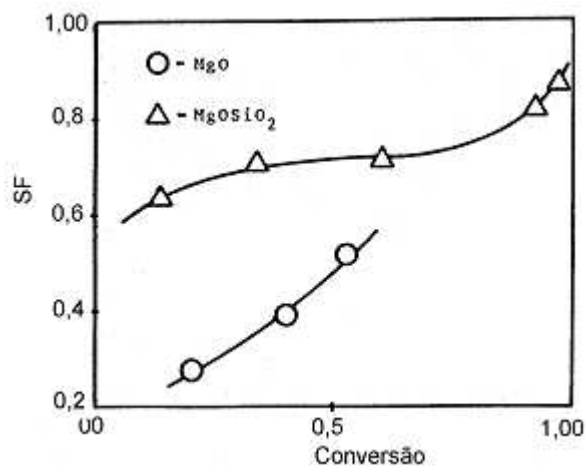


Figura 2. 35: Seletividade final em 1,3- butadieno. Fonte: Silva *et al.*, 1983.

Kitayama *et al.* (1995) estudaram a conversão de etanol em 1,3- butadieno sobre catalisadores bifuncionais ácido-bases ( $NiO/MgO.SiO_2$ ). As reações para este processo procederam via desidrogenação (formação do acetaldeído) e processo de desidratação. A desidrogenação utilizou sítios básicos enquanto a desidratação utilizou sítios ácidos do catalisador. As reações foram realizadas num reator de leito fixo a 553 K e pressão atmosférica.

A área superficial destes catalisadores é outro parâmetro importante na sua atividade como demonstrado neste mesmo estudo. O catalisador de óxido ternário (NiO/MgO.SiO<sub>2</sub>) apresentou uma grande área superficial (498-784 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) atribuída a sua estrutura lamelar. A seletividade do catalisador para o 1,3- butadieno a partir do etanol foi superior a 90% e o rendimento do 1,3- butadieno foi de 53% em mols.

Figueiras *et al.* (1970), estudaram a desidratação de metanol e tert-butanol sobre sílica-alumina, observando que nesta reação participam tantos os sítios ácidos quanto os básicos do catalisador, sendo a desidratação do tert-butanol mais sensível à presença de sítios ácidos fortes do que para o metanol.

Segundo Díez *et al.* (2003), as argilas aniônicas do tipo hidratalcitas são largamente utilizadas como catalisadores porque apresentam grandes áreas superficiais, propriedades ácido-bases e estabilidade estrutural. Esses autores sintetizaram hidratalcitas com razão molar Al/(Al + Mg) entre 0,10 e 0,90, assim como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO, com o objetivo de verificar o efeito da composição química desses sólidos em reações de desidrogenação/desidratação de alcoóis.

Outro catalisador bifuncional estudado por Gruver *et al.* (1995), para conversão do etanol foi a sepiolita aluminada modificada com prata (Ag Al(K)SP), onde obtiveram como produtos o etileno, acetaldeído, 1,3- butadieno e dietil éter. A reação foi processada a 557 K e pressão de vapor de etanol de 6,66 kPa. Sobre Ag Al(K)SP o rendimento do 1,3- butadieno é baixo. Dietil éter e etileno foram os produtos mais abundantes indicando que este catalisador é principalmente ácido. Entretanto, a seletividade para o acetaldeído é significativa. Então, deve ser aceito que a desidrogenação do álcool pode ocorrer nos sítios de Lewis revelados na superfície de sepiolita por infravermelho usando a piridina como molécula teste. As reações de desidrogenação e desidratação podem ocorrer nos mesmos tipos de sítios. Na sepiolita não tratada, que não possui acidez de Lewis, os únicos produtos formados da conversão de etanol são éter e etileno. Apenas a desidratação do etanol é observada. A Figura 2.36 mostra que no catalisador Ag Al(K)SP as seletividades à 1,3-butadieno e etileno aumentam linearmente com a conversão total.

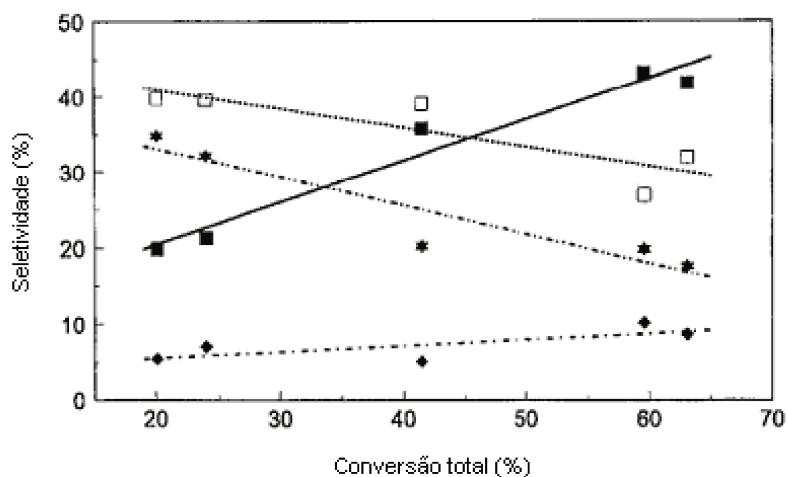


Figura 2. 36: Seletividade aos produtos em função da conversão de etanol sobre Ag Al(K)SP. (\*) Dietil éter (■) Etileno (□) Acetaldeído (•) 1,3- butadieno. Fonte: Gruver *et al.*, 1995.

Óxido de nióbio e compostos de nióbio são muito utilizados em um número importante de reações por sua reconhecida acidez e atividade redox em combinação com vários suportes. Assim a desidratação do etanol, 1-propanol e 1-butanol foram estudadas em pressão atmosférica usando silicato de nióbio microporoso AM-11 (*Aveiro-manchester structure number 11*) entre 423 e 573 K. A seletividade atinge 100% para alcenos com o aumento da temperatura para todos os três alcoóis com conversão de 100% entre 523 e 573 K. Abaixo de 470 K são formados também éteres e as seletividades deles decrescem fortemente com o tamanho do álcool (BRADÃO *et al.*, 2002).

Ndou *et al.* (2003) estudaram a conversão de etanol e a seletividade à 1-butanol sobre óxidos metálicos alcalis e modificados com catalisadores de MgO. O catalisador de MgO exibiu alta atividade de reação. Vários intermediários da reação (acetaldeído, crotonaldeído, butanal) e butanol sobre MgO (100 kPa, 723 K) revelaram que a reação de dimerização não ocorre através da reação de condensação aldólica. A reação é proposta para proceder através de um mecanismo em qual uma ligação C-H na posição  $\beta$  do etanol é ativada pelos óxidos metálicos básicos se condensando posteriormente com qualquer outra molécula de etanol através da desidratação do 1- butanol.

## 2.6- Rotas de Reação

A obtenção de compostos derivados de etanol e butanol pode ser dividida em três classes: aqueles derivados de etileno ou buteno (rota olefínica), aqueles derivados de compostos halogenados e aqueles derivados de compostos carbonilados. A rota carbonílica do etanol inclui os seguintes produtos: ácido acético, aldeídos, butenos, butadieno, olefinas com maior tamanho de cadeia, butanol e acetato de etila enquanto compostos derivados da rota carbonílica do butanol incluem butiraldeído, ácido butílico, e possivelmente dienos com oito átomos de carbono e etil-cicloexeno. Todos esses compostos são obtidos a partir de rotas carbonílicas e em reações de condensação.

O etanol apresenta muitas rotas alcoolquímicas. Di Cosimo *et al.* (1998), estudaram a conversão catalítica do etanol sobre catalisadores óxido mistos de Mg-Al. O acetaldeído foi encontrado como produto primário da desidrogenação. Por outro lado a condensação aldólica do acetaldeído resultou na formação de n-butanol. A desidratação do etanol levou à formação de dietil éter e etileno (Figura 2.37).

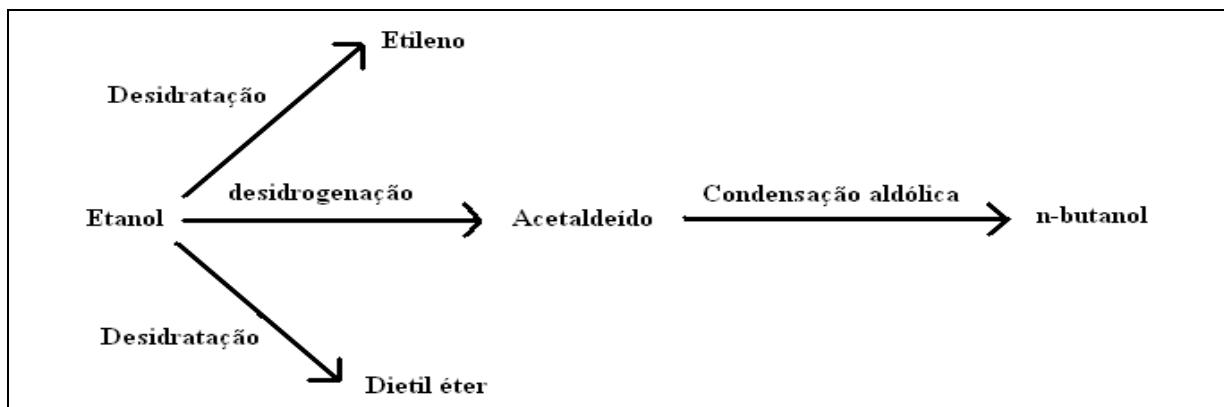


Figura 2. 37: Reações da conversão catalítica do etanol. Fonte: Di Cosimo *et al.*, 1998.

Em 2000 Cosimo e colaboradores apresentaram uma rota mais completa de formação de produtos a partir do etanol (Figura 2.38). O 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 hidroxibutanal como produto; este último quando sofre desidratação dá origem ao crotonaldeído que hidrogenado pode formar tanto álcool croílico como butiraldeído, ambos, se hidrogenados, levam à formação de n-butanol.

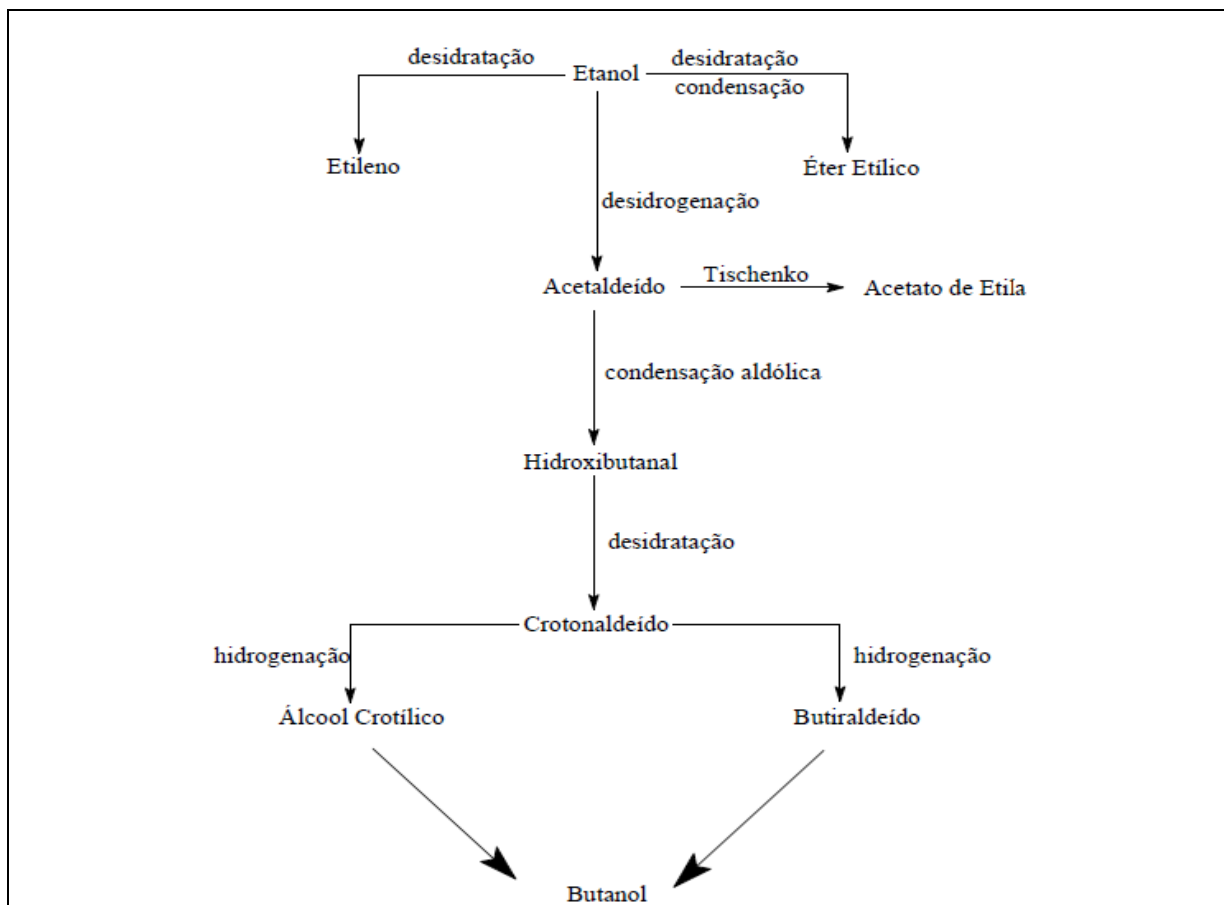


Figura 2. 38: Rota de formação de produtos da conversão do etanol. Fonte: Di Cosimo *et al.*, 2000.

Salvia (2010) estudou a reação de etanol sobre MCM-41 impregnada com bário e cromo e identificou etileno, éter etílico, acetaldeído, 1,3- butadieno, segundo o esquema apresentado abaixo, onde A é o etanol, O é o etileno, W é a água, E é o éter etílico, A' é o acetaldeído e B é o 1,3- butadieno (Figura 2.39).

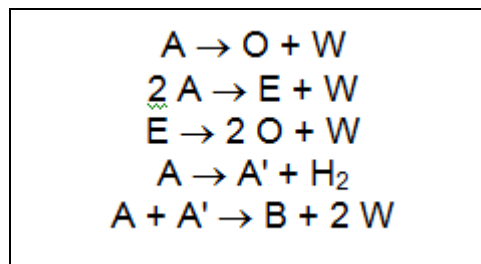


Figura 2. 39: Rota de formação de produtos da conversão do etanol em MCM-41 impregnada com Ba e Cr. Fonte: Salvia, 2010.

Sugiyama *et al.* (2010), estudaram a conversão do etileno em propeno em Ni/MCM-41 e apresentaram uma rota de reação baseada na sequencia de reações (Figura 2.40). Na primeira etapa ocorre a desidratação do etanol em etileno em um sítio

ácido. A segunda etapa ocorre a dimerização do etileno em 1-buteno em um sítio de níquel. Em seguida, na terceira etapa, ocorre a isomerização de 1-buteno em 2-buteno em sítios ácidos, e finalmente na quarta etapa ocorre a reação de metátese entre 2-buteno e etileno em sítios de níquel.

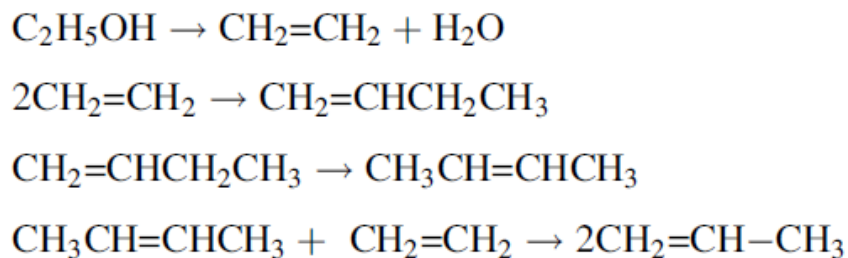


Figura 2. 40: Esquema de reações proposto para conversão de etanol em Ni-MCM-41. Fonte: Sugiyama *et al.*, 2010.

Gucbilmez e Dogu (2006) estudaram a produção de etileno e acetaldeído através da reação de oxidação seletiva do etanol usando um catalisador mesoporoso do tipo MCM-41 impregnado com vanádio. A Figura 2.41 apresenta o esquema de reações proposto. Na primeira reação, pode-se observar a formação da água juntamente com o acetaldeído que revelam o envolvimento do oxigênio durante a desidrogenação do etanol. Nas reações 2 e 3, pode-se observar as reações convencionais de desidratação do etanol, formando etileno e dietil éter. Com o aumento da temperatura a decomposição do dietil éter pode contribuir com a formação de etileno (reação 4). O ácido acético foi observado como resultado de uma reação entre o acetaldeído e oxigênio (reação 5). E por fim, na reação 6, o etanol pode reagir com o acetaldeído e formar o dietilacetil e água.

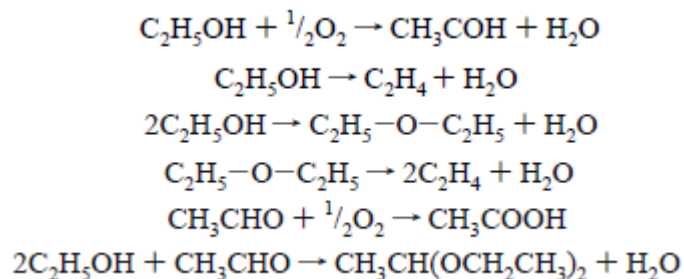


Figura 2. 41: Esquema de reações proposto para conversão de etanol em V-MCM-41. Fonte: Guccbilmez e Dogu, 2006.

## 2.7- Mecanismos de Reação

### 2.7.1- 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 que podem ser feitas por meio ácido ou catalisadores, entre eles alumina e/ou do tipo MCM-41. A temperatura elevada (acima de 300°C) a desidratação intramolecular é favorecida, produzindo etileno, segundo mostrado na Figura 2.42, sendo M o cátion  $\text{Al}^{+3}$ .

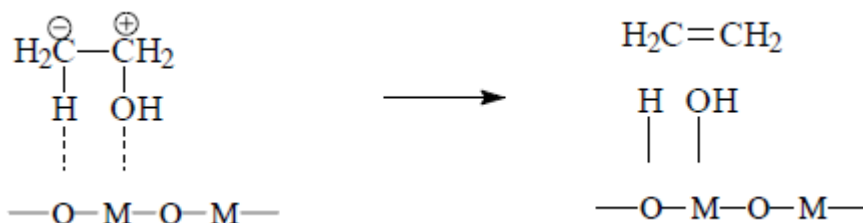


Figura 2. 42: Formação de etileno a partir da adsorção de uma molécula de etanol sobre alumina. Fonte: Knozinger, 1993.

Em temperaturas mais baixas a desidratação intermolecular favorece a formação de éter etílico, como mostrado na Figura 2.43, sendo M o cátion  $\text{Al}^{+3}$ .

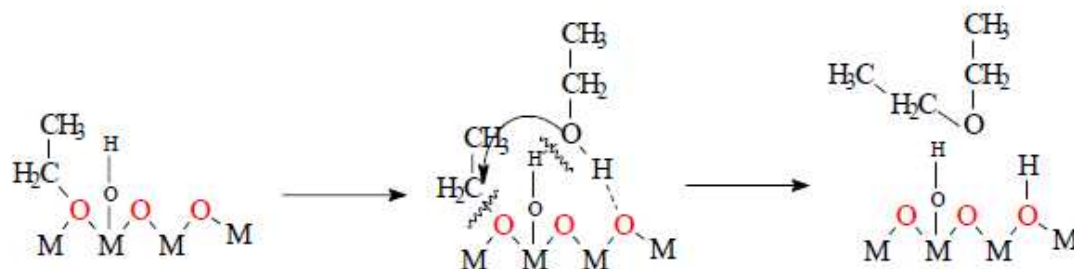


Figura 2. 43: Formação de éter etílico a partir da adsorção de etanol. Fonte: Knozinger, 1993.

### 2.7.2- Reações de Desidrogenação

A formação de acetaldeído por desidrogenação de etanol depende de como estão distribuídos os cátions na superfície de óxidos do metal formados. Nas Figuras 2.45 à 2.47 apresentadas a seguir, as linhas que unem o cátion metálico (M) ao anion

oxigênio (O) na superfície, não representam ligações químicas apenas espécies da superfície. O mecanismo é descrito em 3 etapas:

- (1) Formação da superfície de etóxidos.
- (2) Reversibilidade do processo de formação de etanol.
- (3) Formação de acetaldeído.

A dissociação do grupo hidroxila (O-H) do álcool. Produz um etóxi e um próton, como observado no seguinte esquema (Figura 2.44):

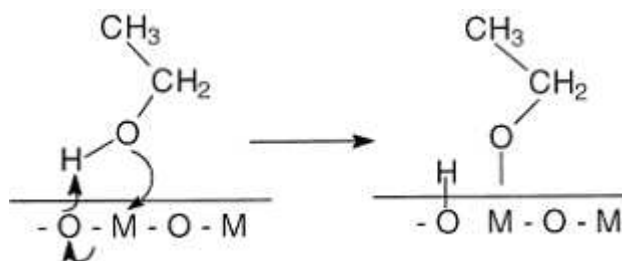


Figura 2. 44: Formação de etóxidos na superfície. Fonte: Villanueva, 2005.

A reversibilidade do processo de formação de etanol é apresentada no seguinte esquema (Figura 2.45):

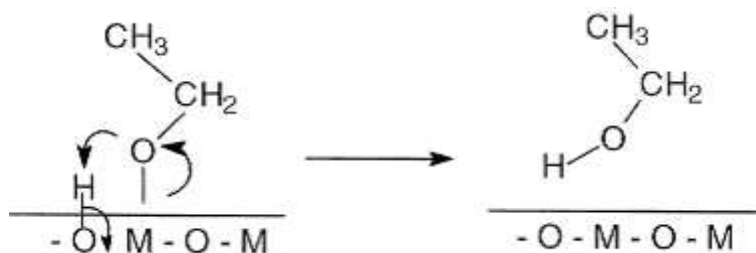


Figura 2. 45: Reversibilidade do processo de formação de etanol. Fonte: Villanueva, 2005.

A terceira etapa, de formação de acetaldeído, dá-se via desidrogenação dos etóxidos, capazes de doar o íon hidreto ao cátion, este mecanismo pode ser esquematizado da seguinte maneira (Figura 2.46):



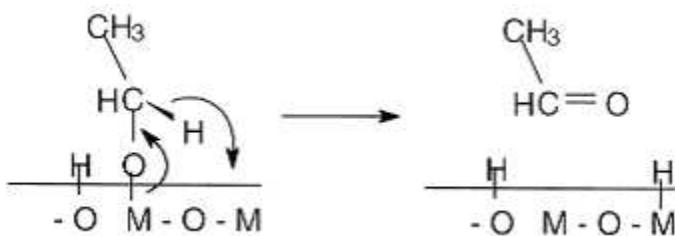


Figura 2. 46: Formação de acetaldeído. Fonte: Villanueva, 2005.

### 2.7.3- Reações de Condensação Aldólica

Segundo March (1992), as reações de condensação aldólica ocorrem pela associação de duas moléculas de acetaldeído. Após a adsorção das duas moléculas de acetaldeído, esta molécula associa-se à superfície através da ligação do carbono  $\alpha$  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 (Figura 2.47) foi obtido a partir das análises de mecanismos de formação de outros compostos como acetaldeído, éter etílico e dos conceitos de reações de hidrogenação.

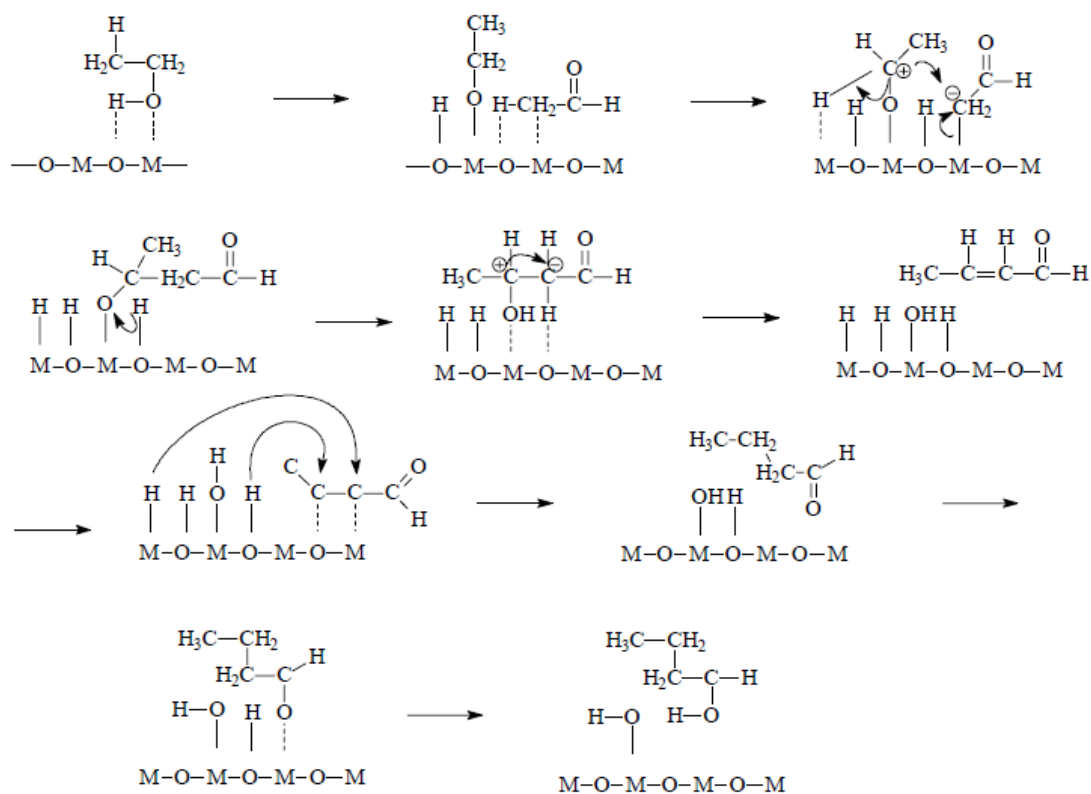


Figura 2. 47: Esquema da formação de n-butanol a partir da adsorção de etanol na superfície de catalisadores óxidos. Fonte: March, 1992.

## CAPÍTULO III

### 3. OBJETIVOS

#### ***3.1- Objetivos Gerais***

O presente trabalho de doutorado teve como objetivo sintetizar e caracterizar compostos mesoporosos do tipo MCM-41, com e sem alumínio estrutural, e impregná-los com os metais magnésio e cromo e estudá-los como catalisadores na conversão catalítica de etanol em fase vapor e a seletividade aos produtos.

#### ***3.2 - Objetivos Específicos***

- Determinar estrutura e morfologia das partículas dos sólidos sintetizados;
- Determinar área superficial, volume e diâmetro de poros;
- Determinar configuração estrutural do Si e Al presentes na estrutura dos sólidos sintetizados;
- Determinar concentração real dos metais nos sólidos sintetizados;
- Determinar sítios ácidos e básicos;
- Determinar conversão e seletividade;
- Estudar a desativação catalítica dos catalisadores;
- Calcular taxa global de reação e taxa de giro em todas as condições estudadas;
- Realizar balanço de carbono;
- Estudar os efeitos difusivos;
- Determinar os graus de avanço;
- Realizar os ajustes cinéticos das reações.



## CAPÍTULO IV

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão descritos, neste capítulo, as técnicas experimentais, materiais e equipamentos utilizados para síntese de MCM-41, as técnicas de caracterização destes sólidos e os testes catalíticos da conversão de etanol na fase vapor.

#### **4.1- Sínteses dos Catalisadores**

Os sólidos foram preparados segundo a síntese descrita por Pires (2001). Em um béquer de 1000 mL, foram adicionados 630 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Merck, 25% PA) e 810 mL de água deionizada. Ambas as adições foram feitas com uma proveta de 250 mL. A essa mistura foi adicionado 6 g de brometo de cetil-trimetil amônio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ) (Sigma Aldrich, grau de pureza 99%), para amostras com alumínio na estrutura foi adicionado também 1,758 g de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, grau de pureza 99%), cuja quantidade foi apropriada à proporção (15Si:1Al) e para a proporção (50Si:1Al), foi adicionado 0,528 g de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, grau de pureza 99%). Após solubilização do sulfato de alumínio, adicionou-se 30 mL de tetraetil-ortossilicato ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ ) (Sigma Aldrich, grau de pureza 98%). A solução final obtida foi mantida sob constante agitação mecânica de 420 rpm (Agitador Mecânico Fisatom- modelo 713D) durante 2 h, a temperatura ambiente. O material obtido foi filtrado à vácuo e foi secado a 393 K por 24 h. As etapas foram realizadas conforme ilustrado na Figura 4.1.

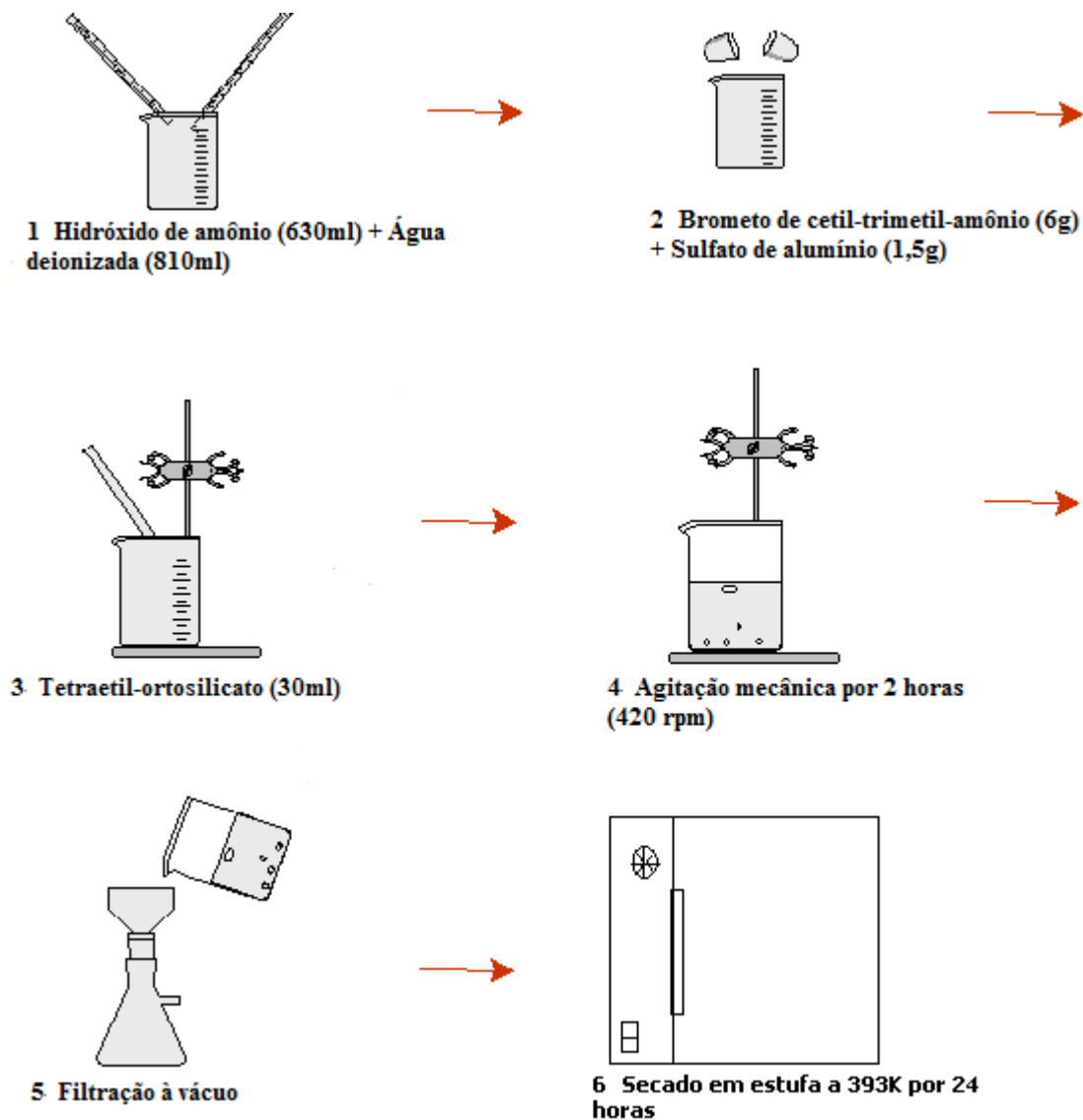


Figura 4. 1: Representação esquemática da síntese da MCM-41.

#### **4.2 - Tratamento Térmico dos Catalisadores**

As amostras foram calcinadas antes de sua utilização a 813 K por 11 h, sendo as primeiras 5 h com fluxo de nitrogênio a  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e as outras 6h restantes com uma vazão de ar sintético de também  $100 \text{ mL min}^{-1}$ .

O sistema de calcinação é dotado por um forno constituído por resistências de níquel-cromo, com temperatura máxima de operação de 1223 K, reator em "U" em quartzo de 1/2" de diâmetro interno, válvula de diafragma para ajuste da pressão de gás além de válvulas tipo agulha e fluxímetro de bolhas para ajuste e medida de vazão de gases (Figura 4.2).

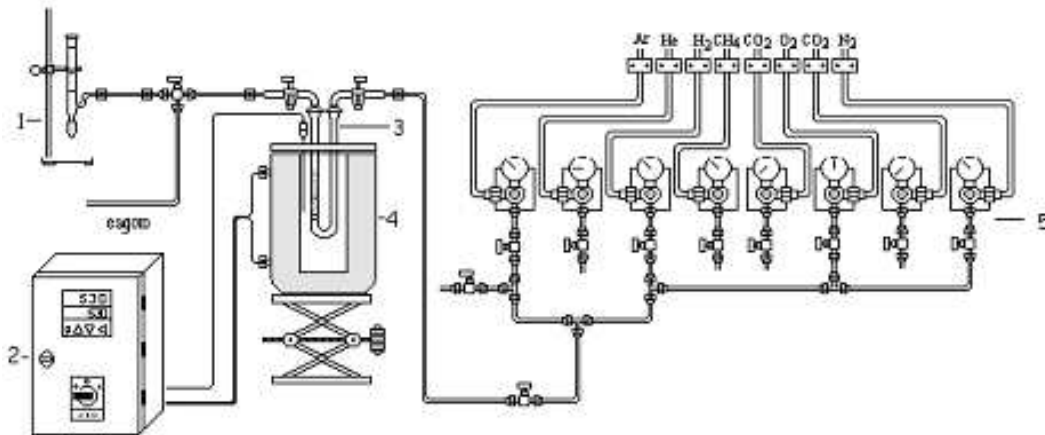


Figura 4. 2: Representação esquemática do sistema utilizado no laboratório para a calcinação da MCM-41. 1- Fluxímetro de bolhas; 2- Controlador de temperatura; 3- Reator de quartzo; 4- Forno; 5-Linha de gases.

### 4.3- Impregnações

#### 4.3.1- Impregnação com Magnésio

O teste para determinação do volume de poro foi feito através do método de impregnação até umidade incipiente: água destilada foi gotejada sobre as amostras por meio de uma bureta (Laborglass, 10 mL 1/20 à 293 K), sendo a amostra continuamente misturada com auxílio de uma espátula. Este processo foi efetuado até que a amostra, inicialmente com aspecto arenoso, adquirisse aspecto pastoso, com pequeno excesso de líquido. Toda operação foi realizada em menos de um minuto. O procedimento foi realizado num total de três replicatas [Eq. 4.1].

$$\text{Volume do ponto úmido} = \frac{\text{média do volume gasto}}{\text{média da massa}} \quad [4.1]$$

A quantidade de magnésio adicionada, sendo ela, 5% em massa nos poros da MCM-41 foi calculada segundo as equações [Eq.(s) 4.2 à 4.4]. O sal precursor utilizado foi o nitrato de magnésio hexaidratado  $Mg(NO_3)_2 \times 6 H_2O$  (Sigma Aldrich, grau de pureza 99,9%).

$$m_{Mg} = \frac{\%T \times m_{sup}}{100 - \%T} \quad [4.2]$$

$$m_{Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O} = m_{Mg} \times \frac{PM_{Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O}}{PA_{Mg}} \times \frac{100}{\% \text{ pureza do reagente}} \quad [4.3]$$

$$[Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O] = \frac{100}{PA_{Mg} \times V_{p.u.}} \times \frac{\%T_{Mg}}{100 - \%T} \quad [4.4]$$

onde,  $m_{Mg}$  é a massa do magnésio (g);  $m_{sup}$  é a massa do suporte (g);  $m_{Mg(NO_3)_2 \times 6 H_2O}$  é a massa do nitrato de magnésio hexaidratado (g);  $\% T_{Mg}$  é o teor de magnésio ( $\%Mg$  (m/m));  $[Mg(NO_3)_2]$  é a concentração de nitrato de magnésio (molar);  $V_{p.u.}$  é o volume específico do ponto úmido do suporte na temperatura de impregnação ( $cm^3 g_{sup}^{-1}$ ).

A impregnação foi realizada da seguinte maneira, a solução precursora foi gotejada sobre a amostra por meio de uma bureta (Laborglass, 10 mL 1/20 à 293 K), sendo a amostra continuamente misturada com auxílio de uma espátula até o volume calculado previamente. As amostras de sólido úmido foram secadas a 393 K por 24 h.

Após a secagem foi realizada a calcinação da amostra no mesmo sistema já descrito acima (Figura 4.2). A calcinação foi feita a 773K, a taxa de aquecimento foi de  $3^\circ C/min$ , resultando em um tempo total de 5h, em fluxo constante de nitrogênio de  $100 mL min^{-1}$ .



### 4.3.2- Impregnação com Cromo

As amostras já impregnadas com 5% de magnésio foram impregnadas também com cromo, nas porcentagens de 5% e 10% em massa nos poros da MCM-41. As impregnações com cromo ocorreram da mesma maneira que a impregnação com magnésio. Com o valor do volume de poro, foram feitos os cálculos para impregnação de cromo segunda as equações [Eq.(s) 4.5 à 4.7]. O sal precursor utilizado para impregnação com cromo foi nitrato de cromo nonidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, grau de pureza 99,9%).

$$m_{Cr} = \frac{\%T \times m_{\text{sup}}}{100 - \%T} \quad [4.5]$$

$$m_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}} = m_{Mg} \times \frac{PM_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}}}{PA_{Cr}} \times \frac{100}{\% \text{ pureza do reagente}} \quad [4.6]$$

$$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}] = \frac{100}{PA_{Cr} \times V_{p,u}} \times \frac{\%T_{Cr}}{100 - \%T} \quad [4.7]$$

Depois de impregnadas as amostras foram secadas à 393 K por 24 h.

Após a secagem, as amostras foram calcinadas em duas etapas (Figura 4.2). Primeiro, as amostras foram reduzidas a 773 K por 5 h, em fluxo de mistura de 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . A temperatura do forno foi então diminuída até a temperatura ambiente e as amostras expostas a um fluxo de  $\text{N}_2$  por trinta minutos. Em seguida, passou-se  $100 \text{ mL min}^{-1}$  da mistura de 1%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  na amostra por 2 horas.

## 4.4 - Classificação das Amostras

As amostras já impregnadas e calcinadas foram posteriormente homogeneizadas, maceradas e classificadas utilizando peneiras ABNT da marca

Granulometria, em uma granulometria na faixa de 100-200 mesh (0,149-0,074 mm). As amostras nesta faixa foram utilizadas para os testes catalíticos e os sólidos que não se encontraram nesta faixa foram utilizados para os testes de caracterização.

A Tabela 4.1 apresenta todos os sólidos que foram sintetizados e utilizados nos testes catalíticos e seus respectivos teores metálicos.

Tabela 4. 1: Sólidos do tipo MCM-41 sintetizados com razão atômica (Si:Al) e concentrações mássicas de Mg e de Cr.

<b>Sólidos</b>			
Peneira Molecular	Si: Al	%Mg	%Cr
MCM-41	1:0	-	-
	1:0	5	-
	1:0	5	5
	1:0	5	10
	50:1	-	-
	50:1	5	-
	50:1	5	5
	50:1	5	10
	15:1	-	-
	15:1	5	-
	15:1	5	5
	15:1	5	10

## **4.5- Caracterizações dos sólidos**

### **4.5.1- Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente**

A Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado é uma análise química elementar quantitativa que permite quantificar os metais presentes nos catalisadores. A técnica possui boa sensibilidade, fazendo medidas precisas e proporcionando baixos limites de detecção (LD). Os testes de ICP-OES foram feitos pela empresa Bioagri Ambiental em Piracicaba- SP, utilizando um equipamento da marca PerkinElmer, modelo Elan DRC-e, sendo que as referências metodológicas foram POP PA 035/ SMWW 3120 B, USEPA 6010.

#### 4.5.2- Espectroscopia de Absorção Atômica

A Espectroscopia de Absorção Atômica é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás e um comburente, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem.

Os testes de espectroscopia de absorção atômica foram realizados na Purdue University (EUA) na escola de Engenharia Química e o equipamento utilizado foi Perkin Elmer AAnalyst 300 spectrometer. Utilizou-se aproximadamente 0,02 g de cada amostra. Estas foram dissolvidas em 5 mL de água régia, ( $\text{HNO}_3$ , (68 - 70% w/w) e HCl, (36,5-38% w/w), ambos da marca Mallinckrodt) e em 2 mL de HF (48% w/w) da marca Macron, eles ficaram em solução durante 12 horas e após foi adicionado 50 mL de água deionizada para diluir os ácidos concentrados, antes da análise.

Foram preparadas três soluções padrões de Si com concentrações distintas, sendo elas 50, 100 e 150 ppm para calibrar o equipamento e foram também preparadas duas soluções padrões de Al com as concentrações de 7,5 e 15 ppm. As soluções padrões foram preparadas por diluições de uma solução de 1000 ppm, dos respectivos padrões da TraceCert das marcas Sigma Aldrich e Fluka, com água deionizada.

As medidas foram coletadas em triplicatas pelo instrumento. As amostras que ficaram fora dos intervalos de calibrações, foram diluídas novamente e foi repetida a análise. As soluções padrões de Mg e Cr foram preparadas da mesma maneira e as concentrações obtidas foram 0,1, 0,3 e 0,5 ppm para Mg e 1, 3 e 5 ppm para Cr. Os padrões utilizados para Cr e Mg são da Sigma Aldrich.

#### 4.5.3- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de infravermelho é amplamente usada em estudos de superfície. Uma radiação no infravermelho ocorre na região entre o visível e microondas, numa faixa compreendida entre  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

O objetivo da técnica é determinar os grupos funcionais presente em um determinado material. Cada grupo funcional absorve em uma frequência características no infravermelho. Portanto, um gráfico de intensidade da radiação *versus* frequência

(espectro de infravermelho) constitui a impressão digital dos grupos identificáveis da amostra desconhecida.

As pastilhas foram preparadas com 100 mg de KBr e 0,5 mg de amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, no Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 670 (Madison/ USA). As condições de análise foram feitas na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com 64 scans.

#### 4.5.4- Difração Raios X

O fenômeno de difração ocorre quando a radiação eletromagnética é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhados (rede cristalina) com um espalhamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação utilizada. O método de difração de raios X (DRX) é descrito pela relação entre a radiação utilizada e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e, ainda, pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar  $d$  funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para os ângulos  $\vartheta$  que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na equação [Eq. 4.8] (CULLITY, 1978).

Essa relação considera apenas a distância interplanar entre os planos da família (hkl) que fazem ângulo  $\theta$  com o feixe incidente e que é igual à do feixe espalhado.

$$n \lambda = 2d \sin(\theta) \quad [4.8]$$

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda;  $d$  é a distância entre os planos cristalinos;  $\vartheta$  é o ângulo de Bragg e  $n = 1$ .

A técnica de difração de raios X permite obter informações sobre as propriedades estruturais de sólidos cristalinos e policristalinos. Os raios X têm um comprimento de onda que equivalente às dimensões das distâncias interatômicas existentes em um cristal. Os raios X difratados através dos cristais fornecem informações sobre arranjos e orientações cristalográficas, análise quantitativa de fases, tamanhos de partículas.

A fase cristalina dos sólidos foi analisada para amostras em pó (Philips, Modelo PW 11:40). Os difratogramas foram obtidos na escala  $2\theta$  de  $1,8^\circ$  até  $100^\circ$ , tamanho de passo  $0,02^\circ$  e tempo por passo 1s com comprimento de onda  $\text{CuK}\alpha_1 = 0,154056\text{nm}$ , intensidade de 40 kV e corrente de 30 mA. O teste foi realizado no Laboratório de Difração do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da UNICAMP.

#### 4.5.5- Análise de Adsorção de N<sub>2</sub>

Com a finalidade de determinar a área superficial ( $S_{BET}$ ), volume e distribuição de mesoporos, e presença de microporos dos compostos preparados utilizou-se a técnica de Adsorção de nitrogênio em um equipamento marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Os materiais foram tratados a 573K sob vácuo por duas horas no equipamento, antes de executar a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3 K em pressões relativas ( $p/p_0$ ) que variam de 0,009 à 0,98. A massa utilizada para as diversas amostras encontra-se na faixa de 0,07 e 0,09g. A área superficial ( $m^2 g^{-1}$ ) foi calculada com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Eq. 4.9].

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(c-1)}{n_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad [4.9]$$

onde,  $n_a$  é a quantidade adsorvida ( $m^3 g^{-1}$ ),  $p/p_0$  é a pressão relativa,  $n_m$  é a capacidade da monocamada ( $m^3 g^{-1}$ ) e C é uma constante.

A área superficial B.E.T. foi calculada de acordo com a equação [Eq. 4.10]. A equação 4.10 apresenta uma relação linear quando feito o gráfico  $p/n_a(p_0 - p)$  versus  $p/p_0$  obtendo, desta forma, o valor de  $n_m$ .

$$A_{BET} = n_m L a_m \quad [4.10]$$

onde, L é o numero de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas  $mol^{-1}$ ) e  $a_m$  é a área da seção transversal ocupada por cada molécula adsorvida em toda monocamada ( $m^2 molécula^{-1}$ ).

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas foram utilizadas para a determinação da área superficial, a distribuição cumulativa do tamanho de poros pelo método BJH.

#### 4.5.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão

A formação da estrutura mesoporosa e a morfologia das partículas obtidas podem ser estudadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão. A amostra MCM-41 (15Si:1Al) 5%Mg e 10%Cr em pó foi suspensa em etanol e colocada em banho de ultrassom por 10 min. Gotas do sobrenadante desta suspensão foram colocadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo apropriadas para MET.

As análises foram feitas na Purdue University – Indiana (US) (Forney Hall of Chemical Engineering) e foram realizadas em um equipamento FEI Titan, com um filamento de hexaborato de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) e operando com uma tensão de aceleração de 80-300 kV.

#### 4.5.7- Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros no estado sólido de ressonância magnética nuclear foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp em um equipamento da marca Bruker modelo AC400/P. Para os espectros de  $^{29}\text{Si}$ , foi utilizado a técnica de rotação em ângulo mágico com polarização cruzada (RAM-PC, 79,4 MHz a  $4 \mu\text{s}$  -  $\theta = \pi/2$ ) com tetrametilsilano como referência, e para os espectros de  $^{27}\text{Al}$ , foi utilizado a técnica de rotação em ângulo mágico com desacoplamento de alta potência (RAM-DAP, 104,3 MHz a  $1 \mu\text{s}$  -  $\theta = \pi/12$ ) com  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  como referência.

#### 4.5.8- Análise Termogravimétrica

As curvas de termogravimétrica foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp em um equipamento da marca TGA 2050 TA Instruments. As curvas foram obtidas de 25 à 700°C, com uma taxa de aquecimento de 12°C/min em atmosfera oxidante.

#### 4.5.9- Dessorção à Temperatura Programada

A técnica de dessorção à temperatura programada é muito utilizada na quantificação de sítios ácidos e básicos em catalisadores sólidos. Pode-se utilizar amônia para a quantificação de sítios ácidos totais na superfície do catalisador e também utilizar n-propil-amina para a quantificação dos sítios ácidos de Bronsted.

A análise de dessorção à temperatura programada de amônia (White Martins, 99,99%) foi realizada em um equipamento da marca Micromeritics (Auto Chem II 2920). A análise ocorreu em quatro etapas, a primeira foi o pré-tratamento da amostra à 773 K por 60 min. A segunda etapa foi a saturação da amostra com amônia (NH<sub>3</sub>), com um total de 10 pulsos (volume do *loop*: 0.5 mL), logo após na terceira etapa foi a purga com hélio (White Martins, 99,99%) por 30 min. A quarta etapa foi a dessorção de amônia de 473 à 1123 K, com uma taxa de 10 K min<sup>-1</sup>. Após a análise, as áreas dos picos foram calculadas usando o programa “peak editor” fornecido pela Micromeritics.

#### **4.5.10- Quimissorção de CO<sub>2</sub>**

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> (White Martins, 99,999%) foram medidas à 310 K usando o equipamento 2020 Micromeritics. As amostras (cerca de 8×10<sup>-5</sup> kg) foram, em seguida, desgaseificado a 1×10<sup>-5</sup> mmHg a 673K em 7200 s. Posteriormente, a temperatura foi reduzida sob vácuo até a temperatura de análise (310 K) e mantida nesta temperatura por 600s. Em todas as análises, duas curvas isotérmicas foram obtidos com o equilíbrio de pressões entre 50 e 250 mmHg. A segunda isotérmica foi obtida após desgaseificação da amostra para 1800 s à temperatura de análise (310 K). A diferença entre as duas curvas isotérmicas e a extrapolação à pressão zero foi utilizada como uma medida da quantidade de gás irreversivelmente adsorvida.

#### **4.5.11- Picnometria de Hélio**

O picnometro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor.

A análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da UNICAMP em um equipamento da Micromeritics (Picnometro a gás He), modelo Accupyc 1300 (Norcross, GA - EUA). As amostras foram primeiramente submetidas a 20 etapas de purga, a pressão de 19,5 psig e após foram feitas 10 etapas de análises, à pressão 19,5 psig. A taxa de equilíbrio utilizada foi 0,005 psig min<sup>-1</sup>. E o valor da densidade obtido foi resultado do valor médio das análises.

## **4.6- Testes Catalíticos**

### **4.6.1- Instalação Experimental**

O fluxograma da instalação experimental de testes catalíticos é apresentado na Figura 4.3. Consiste em um sistema de alimentação de gases, medidores mássicos de vazão, conjunto de válvulas para controle de pressão e vazão de gás de arraste, sistema de saturação de gases, forno, reator em quartzo, cromatógrafo a gás e microcomputador.

No sistema reacional, toda a tubulação de gases é construída com tubos em vidro borossilicato de 1/8 in. O conjunto de válvulas (4), constituído por válvulas agulha e uma válvula de diafragma, possibilita o ajuste da vazão do gás de arraste ( $N_2$ ) e regula a pressão na linha reacional. O sistema de saturação de gases (5), constituído por um borbulhador e um condensador construídos em vidro borossilicato, possibilita a admissão dos reagentes líquidos no sistema reacional, na forma de vapor. Este sistema foi utilizado durante todos os testes catalíticos, para admissão de etanol. O gás saturado é então enviado para o reator (9) ou direto para o cromatógrafo (*by-pass*) (10).



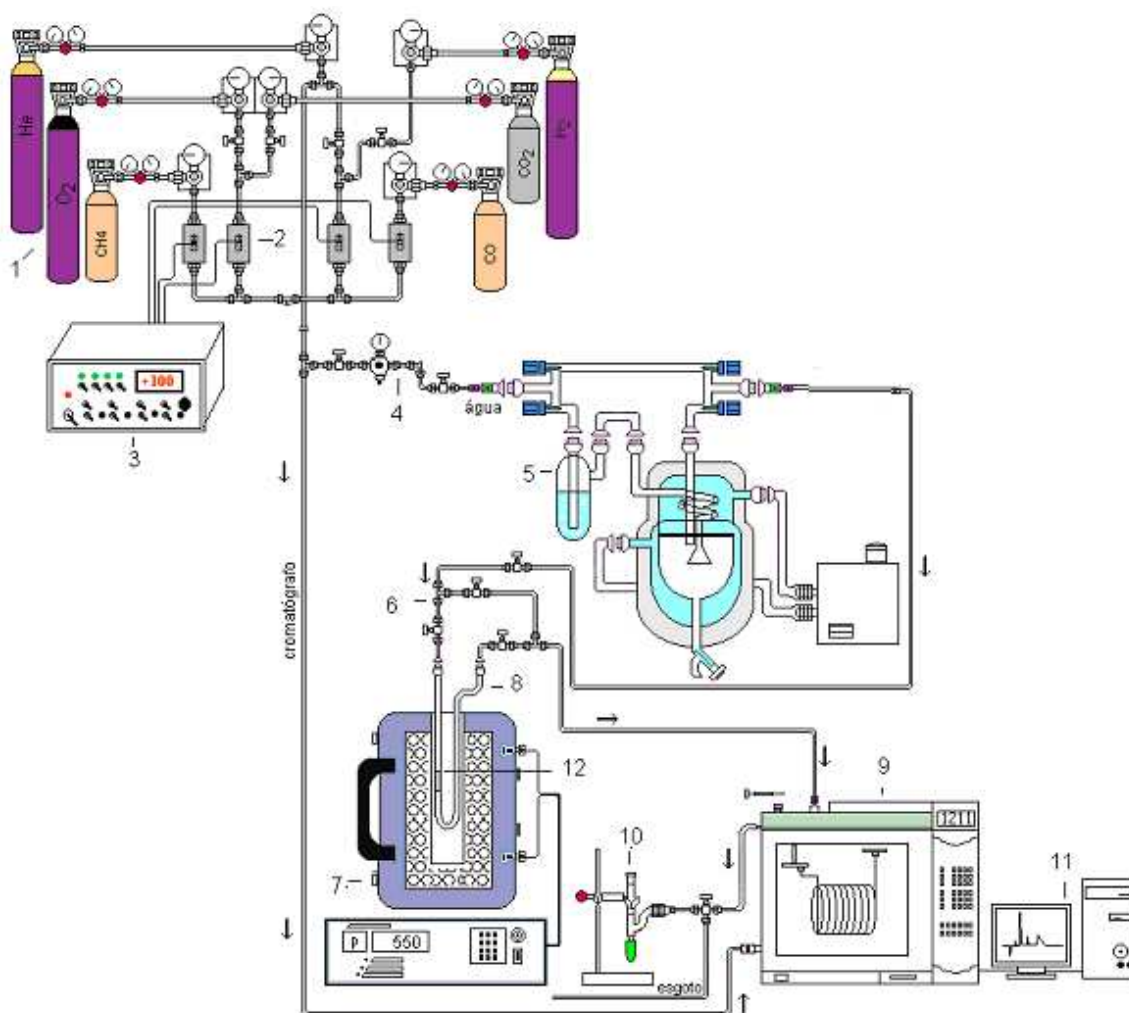


Figura 4. 3: Linha reacional. Legenda: 1 – cilindros de alimentação de gases; 2 – medidores mássicos de vazão; 3 – controlador dos medidores mássicos de vazão; 4 – conjunto de válvulas para controle de pressão e vazão de gás de arraste; 5 – sistema de saturação de gases; 6 – conjunto de válvulas para desvio de fluxo de gases; 7 – forno; 8 – reator em quartzo; 9 – cromatógrafo a gás; 10 – fluxímetro de bolhas, 11 – microcomputador; 12 – leito catalítico.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular em “U”, construído em quartzo, contendo um leito fixo da amostra calcinada. O leito catalítico (12), ilustrado na Figura 4.4, foi empacotado em base de lã de quartzo com  $3 \times 10^{-5}$  kg e/ou  $6 \times 10^{-5}$  kg de catalisador e em cima do catalisador foi colocada novamente uma pequena quantidade de lã de quartzo, com a finalidade de evitar que este fosse arrastado pela corrente de gás.

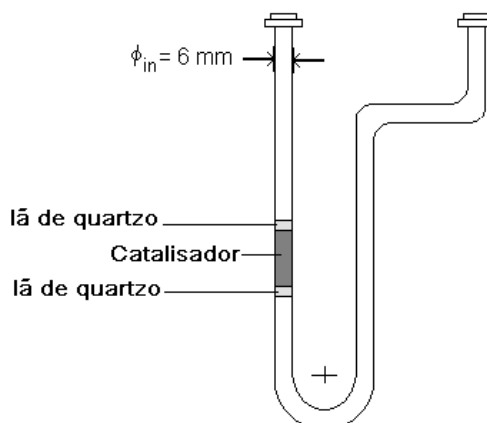


Figura 4. 4: Reator de quartzo e empacotamento do reator para realizar os testes catalíticos.

A vazão total de gases e da mistura reacional foram monitoradas por meio de um fluxímetro de bolhas (10) acoplado à saída de gases do cromatógrafo para controlar vazamento nas válvulas. A temperatura de reação foi controlada por um forno (7), construído com resistência níquel-cromo, com temperatura máxima de 900°C. A alimentação de gases ao sistema foi feita por meio de medidor mássico de vazão (2), equipado com de controlador (3) da MKS, modelo 247D-4 Chanel Readout.

Os gases efluentes do reator foram enviados a um cromatógrafo a gás (9), modelo HP 6890, por meio de uma válvula automática de seis vias. A separação dos produtos foi realizada na coluna analítica empacotada em tubo de aço inoxidável C.G. 6095 PORAPAK Q com 2 m de comprimento, 2 mm de diâmetro interno e 1/8" de diâmetro externo e granulometria de 80/100 mesh. Os detectores empregados (em série) foram o de condutividade térmica, TCD e o de ionização de chama (FID). Os parâmetros de operação do cromatógrafo HP 6890 encontram-se especificados na Tabela 4.2. Para a identificação dos componentes, foram realizadas injeções dos possíveis produtos para confirmação dos tempos de retenção,  $t_r$ .

Tabela 4. 2: Parâmetros de operação do cromatógrafo HP 6890.

Parâmetro	Valor
Tipo de gás de arraste	Nitrogênio 5,0 analítico
Fluxo volumétrico na coluna	$3,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Temperatura da coluna	373 K - 6 min / 443 K - 20 min
Temperatura do injetor	423 K
Temperatura do detector (TCD)	523 K
Temperatura do detector (FID)	573 K
Temperatura da válvula	453 K
Volume do loop da válvula	$5 \times 10^{-7} \text{ m}^3$

#### 4.6.2- Sistema de Reação e Metodologia de Trabalho

O reator foi carregado com  $3 \times 10^{-5}$  e/ou  $6 \times 10^{-5}$  kg de catalisador em todos os ensaios (em todas as reações, os sólidos utilizados eram recém-sintetizados) e ao iniciá-los se realizou um pré-tratamento que consistia em expor a amostra a um fluxo de gás conforme descrito a seguir.

As amostras de catalisador utilizadas foram pré-tratadas antes da reação a 600 K por 1 hora e foram expostas a uma mistura de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , sendo  $\text{N}_2$  (White Martins, grau de pureza 99,999%) a uma vazão de  $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  e  $0,05 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  (White Martins, grau de pureza 99,999%).

Após 1 hora o fluxo de  $\text{H}_2$  foi encerrado e manteve-se somente  $\text{N}_2$  por 0,5 h. Encerrada a etapa de pré-tratamento o fluxo de  $\text{N}_2$  foi desviado e saturado com etanol por 0,5 h, enquanto isso reator era mantido fechado, sob pressão atmosférica e na primeira temperatura de reação (600 K). Após ter a linha reacional completamente saturada, o gás saturado de etanol é transferido para o reator e considerou-se que um minuto foi o tempo necessário para o reagente entrar em contato com o leito (este foi considerado o tempo zero da reação). Ensaios em branco foram realizados somente com o gás saturado sendo injetado diretamente no cromatógrafo. Variou-se a massa do catalisador em alguns experimentos com o objetivo de verificar se os efeitos de transferência de massa eram limitantes na reação. O fluxo de reagente ( $\text{N}_2$  saturado com etanol) foi mantido constante em  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , a pressão parcial do etanol foi avaliada em 4278, 3110 e 2220 Pa. As temperaturas analisadas e que foram observados produtos de reação foram 600, 625, 650, 675, 700 e 725 K onde foram tomadas três medidas de conversão de etanol. As amostras permaneceram cerca de 1,5 h em cada temperatura de reação. Foi realizado também experimentos por um período de 48 h com o objetivo de avaliar a desativação do catalisador dentro da faixa de temperatura utilizada.

### 4.6.3- Análise da Reação de Etanol por Cromatografia Gasosa

Para o cálculo da pressão parcial de etanol medido na temperatura do saturador utiliza-se a Equação de Antoine (NIST) [Eq. 4.11] e os parâmetros apresentados na Tabela 4.3.

$$\log_{10}(P) = A - \left( \frac{B}{T + C} \right) \quad [4.11]$$

Tabela 4. 3: Parâmetros da Equação de Antoine (NIST).

Temperatura (K)	A	B	C
273 – 351.70	5,37229	1670,409	-40,191

Com base em testes preliminares de reação, a coluna Porapak Q foi utilizada para separar e quantificar os produtos. Todos os produtos obtidos foram identificados e calibrados. O tratamento dos dados foi realizado com o auxílio do programa fornecido pela Agilent (*Chemical Stations*).

Os pontos experimentais obtidos nas condições reacionais descritas anteriormente foram processados para a obtenção da conversão, taxa de reação e taxa de giro.

A conversão ( $X$ ) foi expressa em percentagem (%) considerando o número de mols inicial de reagente ( $n_0$ ) em relação ao número de mols de reagente em um determinado tempo ( $n_t$ ) [Eq. 4.12].

$$X = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \times 100 \quad [4.12]$$

A seletividade ( $S$ ) foi determinada através do número de mols de um produto ( $n_i$ ) em relação ao número de mols do somatório de todos os produtos ( $\sum n_n$ ) [Eq. 4.13].

$$S = \frac{n_i}{\sum_n n_n} \times 100 \quad [4.13]$$

A taxa global de reação foi expressa pelo número de mols consumido pela unidade de tempo e massa do catalisador [ $\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ] [Eq. 4.14].

$$W = \frac{F_{\text{EtOH}} \times X_{\text{EtOH}}}{-r_{\text{EtOH}}} \quad [4.14]$$

onde,  $W$  é a massa do catalisador [g];  $F_{\text{EtOH}}$  é o fluxo volumétrico de etanol [ $\text{mol s}^{-1}$ ];  $X_{\text{EtOH}}$  é a conversão [%] e  $-r_{\text{EtOH}}$  é a taxa global de reação [ $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ];

O fluxo volumétrico de etanol foi determinado de acordo com a equação [Eq. 4.15].

$$F_{\text{EtOH}} = \frac{P_{\text{EtOH}} \times v_{\text{EtOH}}}{R \times T_{\text{Amb}}} \quad [4.15]$$

Onde,  $P_{\text{EtOH}}$  é a pressão parcial de etanol [Pa];  $v$  é a vazão do gás de arraste [ $\text{mol s}^{-1}$ ];  $R$  é a constante dos gases [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] e  $T_{\text{Amb}}$  é a temperatura ambiente [K];

A taxa de giro ( $\text{s}^{-1}$ ), ou *turnover rate* (TOR), foi determinada através da razão entre a taxa de reação [ $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ] e a área superficial (método B.E.T.) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e o número total de sítios do catalisador (molécula  $\text{m}^{-2}$ ) [Eq. 4.16].

$$\text{TOR} = \frac{r_{\text{EtOH}} \times n^{\circ} \text{de Avogadro}}{\text{área BET} \times n^{\circ} \text{sítios}} \quad [4.16]$$



## CAPÍTULO V

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações dos sólidos utilizados como catalisadores. As técnicas utilizadas foram: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Adsorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Análise Termogravimétrica (TGA), Dessorção a Temperatura Programada de  $\text{NH}_3$  (TPD- $\text{NH}_3$ ), Quimissorção de  $\text{CO}_2$  e Picnometria de Hélio. Após, serão apresentados os testes preliminares, realizados com o objetivo de avaliar a eficiência do sistema de reação e determinar as condições iniciais de análise. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos.

A Tabela 5.1 apresenta todos os sólidos sintetizados que foram utilizados nos testes catalíticos, suas respectivas razões atômica (Si:Al) e concentrações mássicas de Mg e de Cr e também os códigos que serão utilizados em todo o texto deste capítulo.

Tabela 5. 1: Sólidos do tipo MCM-41 sintetizados com razão atômica (Si:Al) e concentrações mássicas de Mg e de Cr.

Peneira Molecular	Sólidos			Códigos
	Si: Al	%Mg	%Cr	
MCM-41	1:0	5	5	(1:0)5Mg5Cr
	1:0		10	(1:0)5Mg10Cr
	50:1		5	(50:1)5Mg5Cr
	50:1		10	(50:1)5Mg10Cr
	15:1		5	(15:1)5Mg5Cr
	15:1		10	(15:1)5Mg10Cr

## 5.1- Caracterizações dos sólidos

### 5.1.1- Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi utilizada com o objetivo de determinar a concentração metálica dos sólidos. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5.2. O limite de detecção utilizado para o Magnésio foi 125 ppm e para o Cromo e Alumínio foi de 25 ppm.

Tabela 5. 2: Resultado da análise de ICP-OES.

Sólidos	Concentração Nominal (%)			Concentração Real ICP- OES (%)			Erro relativo (%)		
	Al	Mg	Cr	Al	Mg	Cr	Al	Mg	Cr
(1:0)5Mg5Cr	0	5	5	< 0,02	4,58	4,68	-	8,4	6,4
(1:0)5Mg10Cr	0	5	10	< 0,02	4,60	9,11	-	8	8,9
(50:1)5Mg5Cr	1	5	5	0,96	4,66	4,66	4	6,8	6,8
(50:1)5Mg10Cr	1	5	10	0,93	4,61	9,75	7	7,8	2,5
(15:1)5Mg5Cr	3	5	5	3,02	4,93	5,10	0,6	1,4	2,0
(15:1)5Mg10Cr	3	5	10	3,11	4,87	9,56	3,5	2,6	4,4

Pode-se observar um pequeno erro relativo entre o valor da concentração nominal e concentração real determinada por ICP-OES, assim conclui-se que a técnica de impregnação utilizada foi adequada.

### 5.1.2- Espectroscopia de Absorção Atômica

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica também foi utilizada com o objetivo de quantificar os elementos presentes nos sólidos. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5.3.



Tabela 5. 3: Resultado da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Sólidos	Concentração Nominal (%)				Concentração Real AAS (%)				Erro relativo (%)			
	Si	Al	Mg	Cr	Si	Al	Mg	Cr	Si	Al	Mg	Cr
(1:0)5Mg5Cr	99,9	0	5	5	99,1	<0,02	4,6	4,7	6,8	-	8,4	6,4
(1:0)5Mg10Cr	99,9	0	5	10	93,2	<0,02	4,6	9,1	6,7	-	8	8,9
(50:1)5Mg5Cr	99,0	1	5	5	90,7	0,96	4,6	4,6	8,3	4	6,8	6,8
(50:1)5Mg10Cr	99,0	1	5	10	90,0	0,93	4,6	9,7	9,1	7	7,8	2,5
(15:1)5Mg5Cr	97,0	3	5	5	88,5	3,02	4,9	5,1	8,7	0,6	1,4	2,0
(15:1)5Mg10Cr	97,0	3	5	10	88,3	3,11	4,9	9,5	8,9	3,5	2,6	4,4

Pode-se observar que os resultados estão de acordo com os valores esperados nas concentrações nominais. Há um pequeno erro relativo entre o valor da concentração nominal e concentração real determinada por AAS. Estes resultados são condizentes com os valores encontrados por ICP-OES e assim pode-se reafirmar que as metodologias de síntese e impregnação utilizadas foram adequadas.

### 5.1.3- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier foi utilizada com o objetivo de determinar os grupos funcionais presente nas amostras.

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras (1:0), (50:1), (15:1) calcinadas e não calcinadas são mostrados nas Figuras 5.1; 5.2 e 5.3 respectivamente. De acordo com Kho *et al.* (1997), os espectros de absorção no infravermelho das amostras de MCM-41(xSi:yAl) calcinadas e não calcinadas, apresentam bandas na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , características das vibrações fundamentais da rede da peneira molecular.

Na Figura 5.1, a deformação no modo vibracional da ligação O-Si-O é verificada em 450  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. O espectro apresenta ainda na região de 1000 à 1250  $\text{cm}^{-1}$  uma banda larga referente ao estiramento assimétrico de Si-OH e Si-OM (M = metal). Esta banda é composta de duas outras bandas, uma principal em 1075  $\text{cm}^{-1}$ , e outra banda em 1234  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última banda fica menos definida quando os materiais são calcinados devido ao deslocamento da banda 1075  $\text{cm}^{-1}$  na direção de maior número de onda.

Segundo Montes *et al.* 1998, as bandas em 1489  $\text{cm}^{-1}$ , 2844  $\text{cm}^{-1}$  e 2916  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença do direcionador (brometo de cetiltrimetilamônio) no espectro das amostras não calcinadas. Nos materiais calcinados, estas bandas desaparecem,

indicando que o agente direcionador foi completamente removido e o processo de calcinação foi eficiente para a sua remoção. Nos suportes, antes e após a calcinação a 813K, pode-se observar uma banda larga em  $3450\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da hidroxila da  $\text{H}_2\text{O}$ .

Conforme as Figuras 5.2 e 5.3, os espectros de adsorção no infravermelho das amostras com alumínio, calcinadas e não calcinadas, apresentam comportamentos semelhantes aos da MCM-41 sem alumínio, apenas com pequena variação na intensidade do comprimento de onda de algumas bandas. A banda em  $1075\text{ cm}^{-1}$  apresenta maior intensidade comparado a MCM-41 sem alumínio, indicando a presença do alumínio estrutural, uma vez que, esta banda é atribuída ao estiramento da ligação Si-OH e Si-OM (M = metal) (KIRICS *et al.*, 1994).

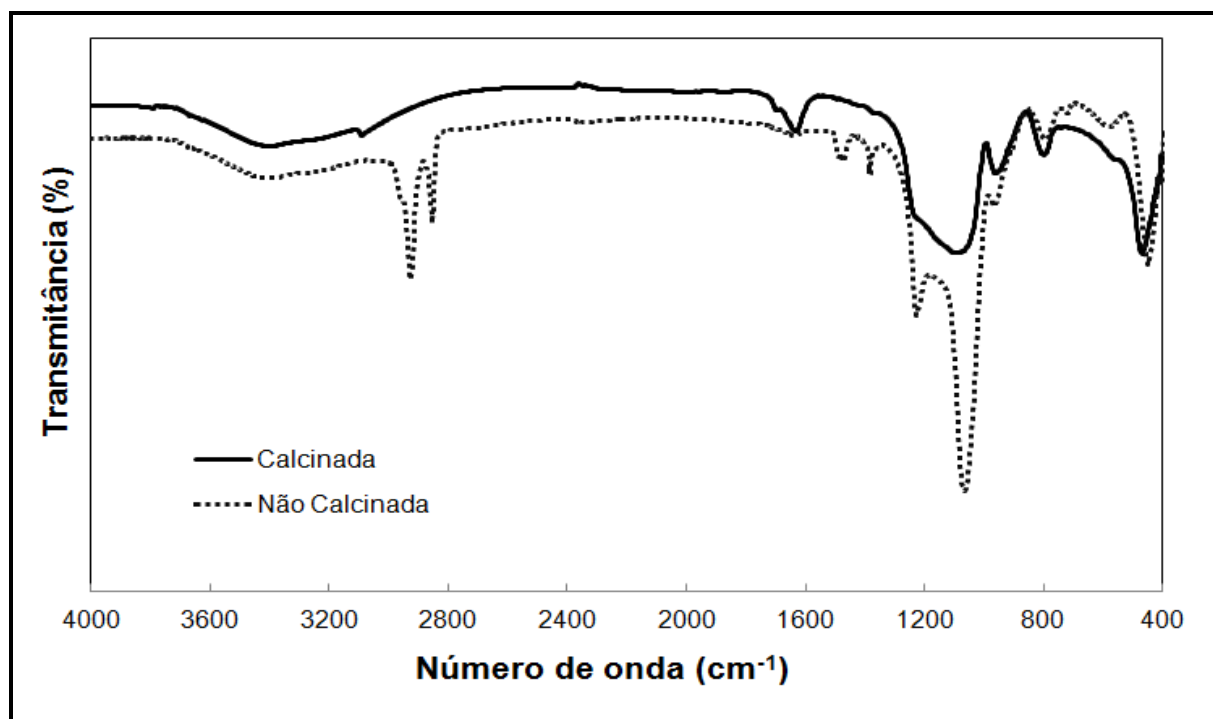


Figura 5. 1: Espectros de infravermelho da amostra (1:0) calcinada e não calcinada.

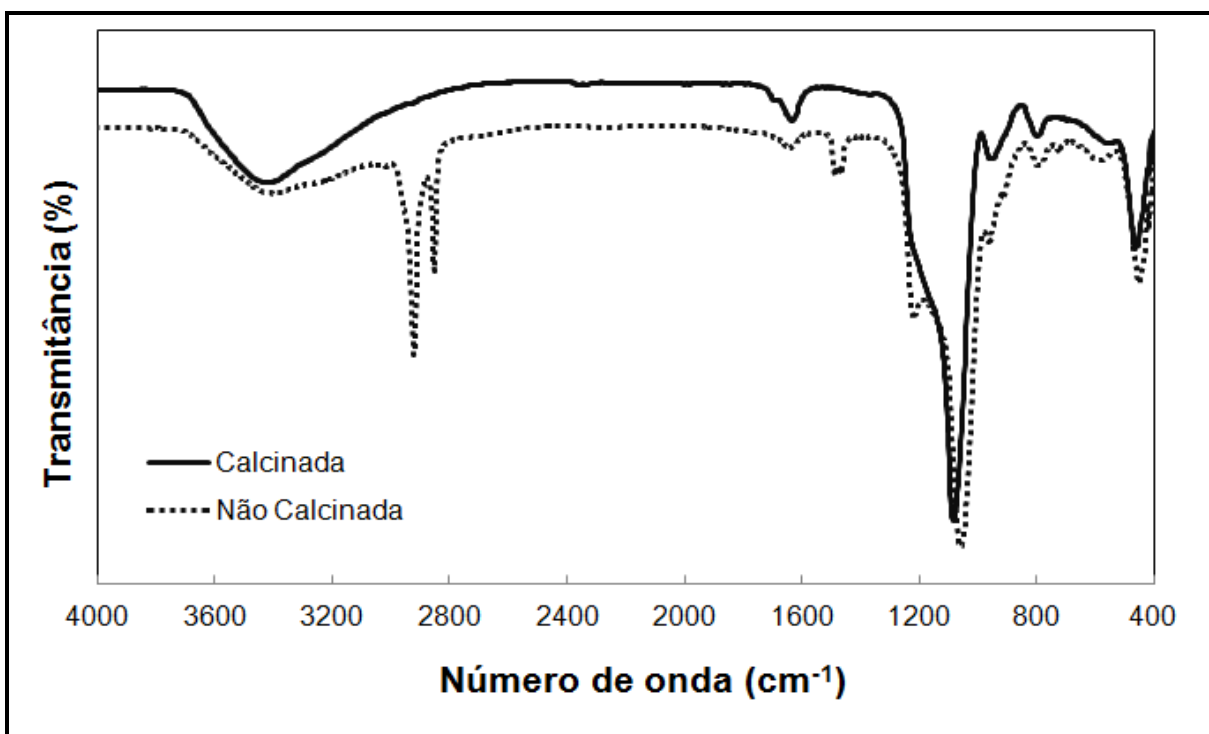


Figura 5. 2: Espectros de infravermelho da amostra (50:1) calcinada e não calcinada.

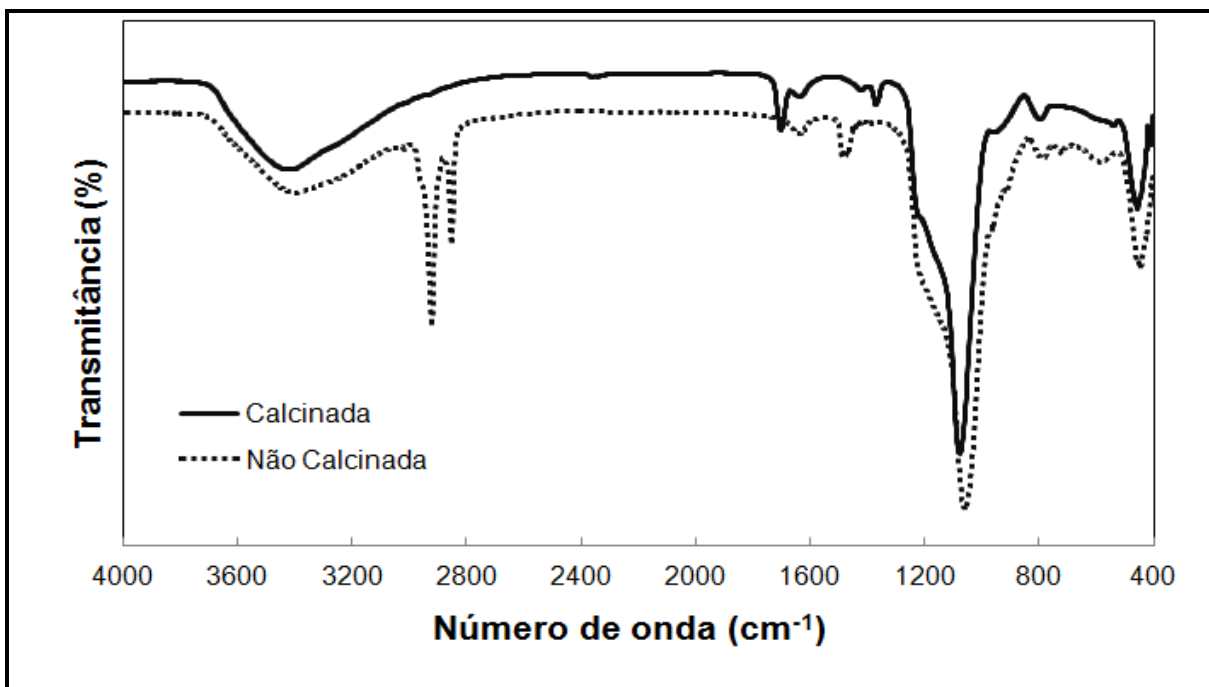


Figura 5. 3: Espectros de infravermelho da amostra (15:1) calcinada e não calcinada.

A Figura 5.4 apresenta os espectros das amostras impregnadas com Mg e Cr. Pode-se observar que a adição dos metais não provocou alteração significativas nos espectros. As bandas de absorção para os sólidos impregnados com Mg, em  $440\text{ cm}^{-1}$  (ARABINDOO, 2002; QIU, 2003), e Cr, em  $980\text{ cm}^{-1}$  (VUURMAN, 1993; ZHU, 1999), dificilmente são identificadas, possivelmente devido a que os metais estão presentes em forma de óxidos

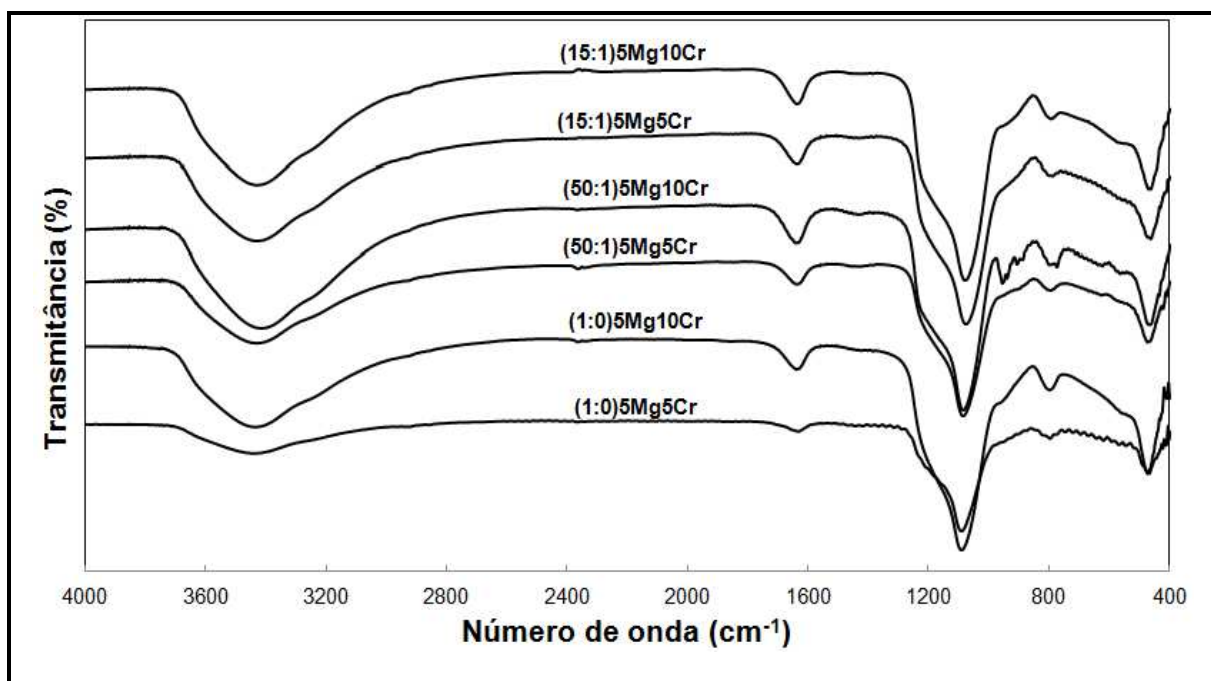


Figura 5. 4: Espectros de infravermelho das amostras impregnadas com Mg e Cr.

#### 5.1.4- Difração Raios X

A técnica de Difração Raios X foi utilizada com o objetivo de obter informações sobre as propriedades estruturais de sólidos cristalinos e policristalinos. Na Figura 5.5, os difratogramas referente às amostras (1:0), (50:1), (15:1) calcinadas, apresentam picos em  $2\theta = 2,5^\circ$ ;  $4,2^\circ$  e  $4,9^\circ$  que são típicos da cela unitária hexagonal da estrutura mesoporosa da MCM-41 e exibem padrão cristalográfico com os planos (100), (110) e (200) que são característicos de um material com boa uniformidade textural. Estes difratogramas são similares aos planos cristalinos apresentados por Beck *et al.*, (1992).

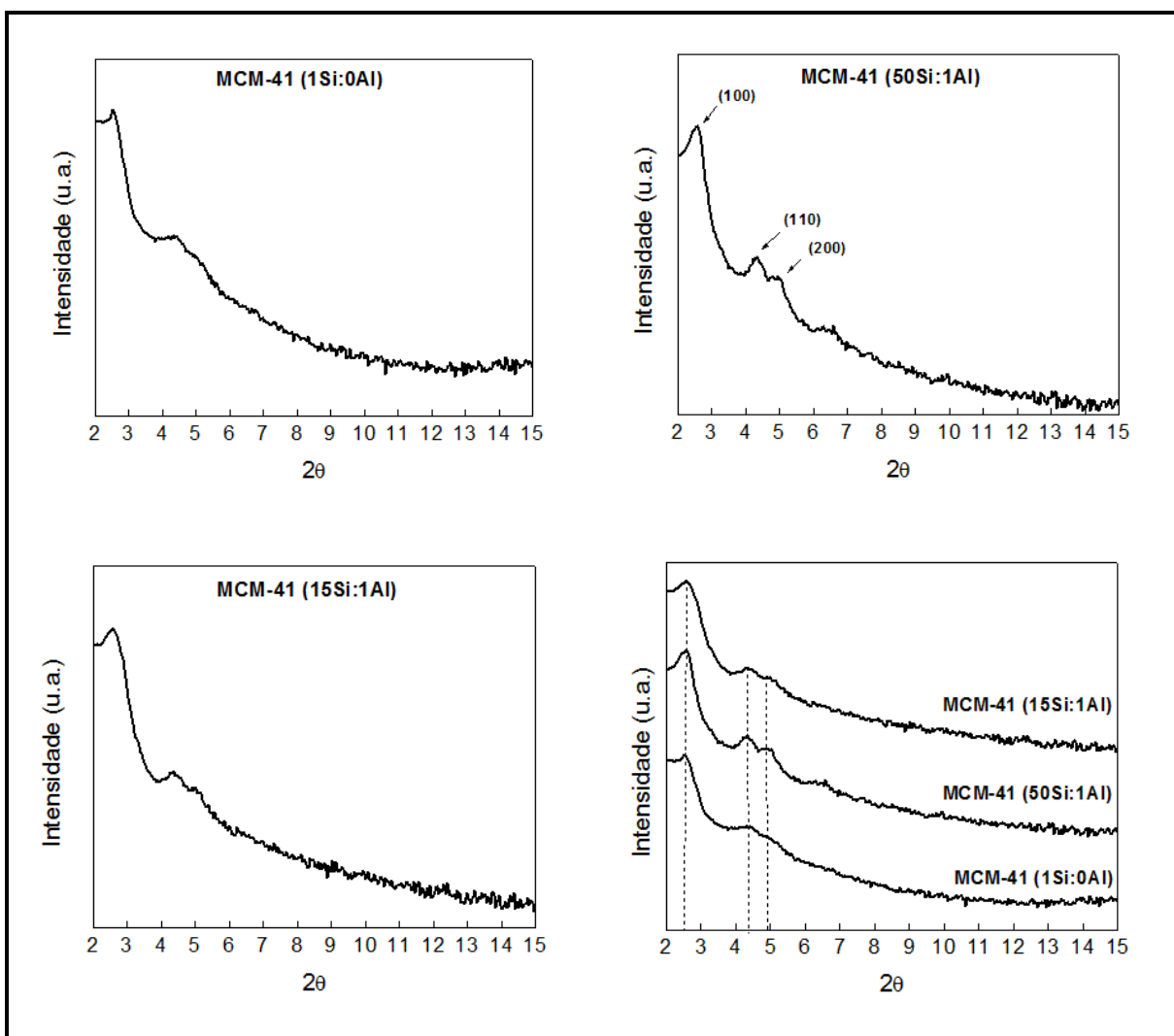


Figura 5. 5: Difratomogramas de Raios X das amostras (1:0), (50:1), (15:1) calcinadas.

A Figura 5.6, apresenta os difratogramas das amostras (1:0), (50:1), (15:1) após adição dos metais magnésio e cromo e posterior calcinação. Pode-se observar que após a adição dos metais, os picos típicos dos arranjos hexagonais da MCM-41 e reflexões em picos referentes a presença de magnésio e cromo não foram observados. Este fato pode indicar uma menor ou não formação de cristais com tamanho suficiente para promover a difração dos raios X ou, também, uma distribuição altamente homogênea que impossibilita a visualização por difração de raios X. Pode-se observar em todos os difratogramas um pico, em torno de  $2\theta = 20^\circ$  até  $30^\circ$ . Este largo sinal é característico de material amorfo, como o vidro. Mas pode estar relacionado também ao tamanho do grão, quanto menores as partículas do material pulverizado, mais largos serão os picos dos difratogramas.

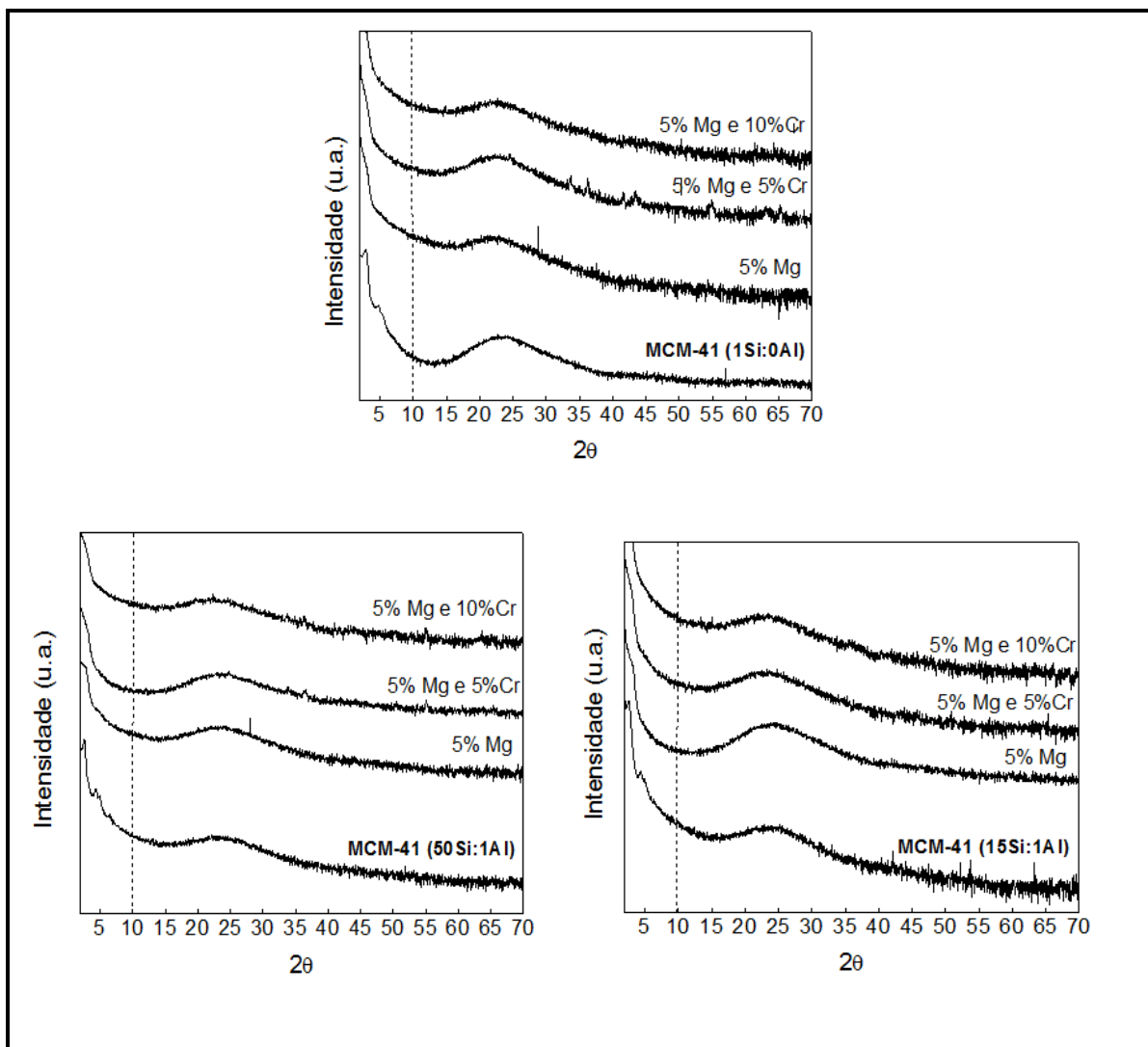


Figura 5. 6: Difractogramas de Raios X das amostras (1:0), (50:1), (15:1) após adição dos metais Mg e Cr e posterior calcinação.

Na Figura 5.7, as amostras (1:0)5Mg e (50:1)5Mg após adição de 5% de cromo e posterior calcinação, foram as únicas que apresentaram, com baixa intensidade, ângulos referentes a presença de óxido de cromo –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com reflexões nos ângulos  $2\theta = 33,9^\circ; 36,5^\circ; 41,8^\circ; 50,7^\circ; 57,6^\circ; 64,1^\circ$  e  $65,7^\circ$  (PDF 84-0315), identificados pelo programa X'Pert Highscore. Nota-se que a adição de alumínio na estrutura levou a uma diminuição da intensidade cristalina dos picos referentes à presença de óxido de cromo.

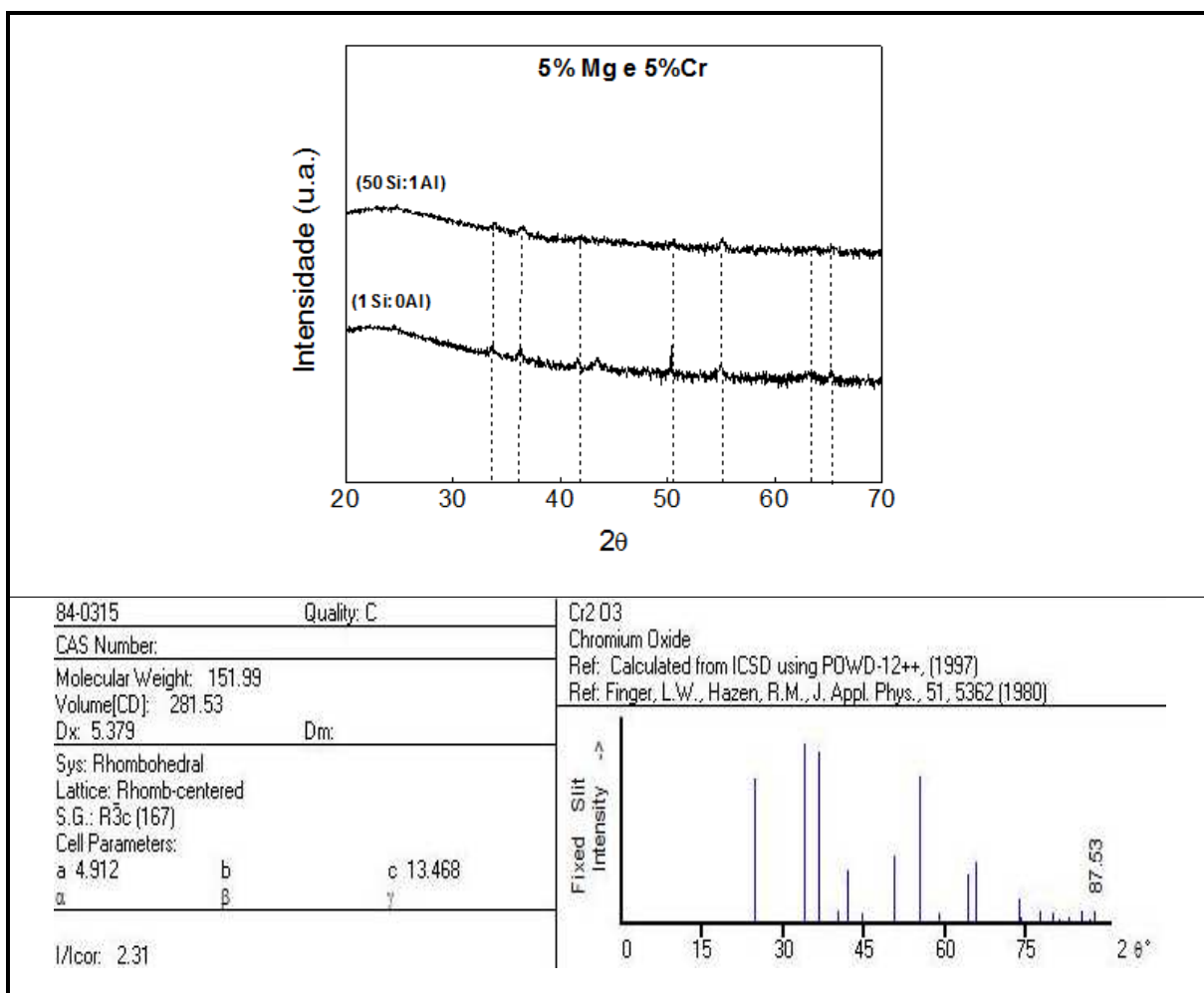


Figura 5. 7: Difratoformas de Raios X das amostras (1:0) e (50:1) após adição de 5% e posterior calcinação.

### 5.1.5- Análise de Adsorção de N<sub>2</sub>

As propriedades texturais dos materiais sintetizados e calcinados foram determinadas através da técnica de adsorção física de nitrogênio, com a finalidade de determinar, a partir das isotermas, a área superficial, o volume e tamanho médio de mesoporos. Os valores da área superficial obtidos para os sólidos (1:0), (50:1), (15:1) foram similar aos valores obtido por Beck *et al.* (1992).

Tabela 5. 4: Resultado da análise de adsorção de N<sub>2</sub>.

Sólidos	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
(1:0)	838	0,48	2,32
(1:0) 5Mg	228	0,14	2,52
(1:0) 5Mg 5Cr	183	0,12	2,66
(1:0) 5Mg 10Cr	58	0,05	2,46
//			
(50:1)	1396	1,06	3,04
(50:1) 5Mg	631	0,33	2,13
(50:1) 5Mg 5Cr	331	0,26	3,14
(50:1) 5Mg 10Cr	173	0,12	2,70
//			
(15:1)	995	0,65	2,62
(15:1) 5Mg	442	0,24	2,20
(15:1) 5Mg 5Cr	312	0,17	2,24
(15:1) 5Mg 10Cr	237	0,14	2,39

(S<sub>BET</sub> - Área superficial; V<sub>p</sub>- Volume de poro; D<sub>p</sub>- Diâmetro de poro)

A elevada área superficial dos catalisadores sintetizados pode sugerir a obtenção de materiais com paredes pouco espessas, o que configura a formação de mais poros por área total.

Observou-se que a adição de 5% de magnésio nas amostras (1:0), (50:1), (15:1) resultou na diminuição da área superficial em 73%, 55%, 56% e no volume total de poros em 71%, 69%, 63%, respectivamente, sugerindo que partículas óxido de magnésio podem ter sido formadas na superfície interna da peneira molecular. O MgO não foi observado por difração de raios X, mas isso não garante que ele não tenha sido formado.

A posterior adição de 5 e 10% de cromo também resultou na diminuição gradativa da área superficial e volume total de poros, sugerindo que partículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ter sido formadas na superfície interna da MCM-41. Portanto, pode-se sugerir que os metais inseridos na superfície interna da peneira molecular formaram óxidos que obstruem os poros da MCM-41 diminuindo a área superficial e o volume total de poros. Segundo Oliveira *et al.* (2005), a adição de cromo a materiais mesoporosos do tipo MCM-41 alterou as suas propriedades texturais e catalíticas. O sólido do tipo Cr/MCM-41 apresentou área superficial e volume de mesoporos mais baixos quando comparado com a MCM-41.

O diâmetro de poros apresentou variação média de 9,76% (diâmetro do poro médio = 2,53 ± 0,32 nm), sendo que apenas dois sólidos, sendo eles: (50:1)5Mg5Cr e



(15:1) 5Mg5Cr, tem diâmetro maior do que o valor médio mais um desvio padrão. Sendo que, apenas um sólido, sendo ele: (50:1)5Mg, tem diâmetro menor que o valor médio menos um desvio padrão, sugerindo assim, que os sólidos apresentam uma distribuição de diâmetro de poros estreita.

As isotermas dos sólidos sintetizados (Figura 5.8) foram classificadas seguindo as recomendações da IUPAC, como isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, observando a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,2 e 0,8. As isotermas dos demais sólidos são apresentadas em ANEXO.

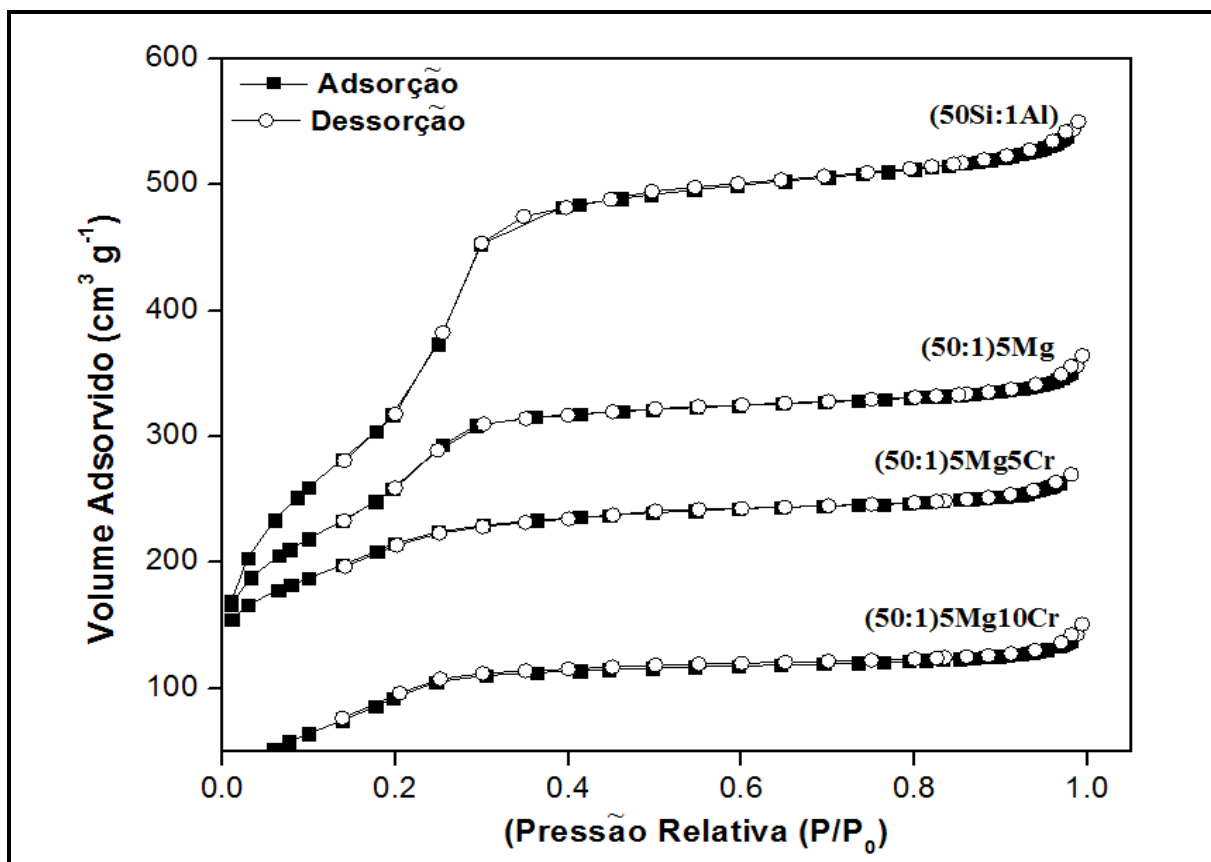


Figura 5. 8: Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (50:1), (50:1)5Mg, (50:1)5Mg5Cr e (50:1)5Mg10Cr.

### 5.1.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada com o objetivo de determinar a formação da estrutura mesoporosa e a morfologia das partículas. As micrografias obtidas para a amostra (15:1)5Mg10Cr são mostradas nas Figuras 5.9 (a) e 5.9 (b).

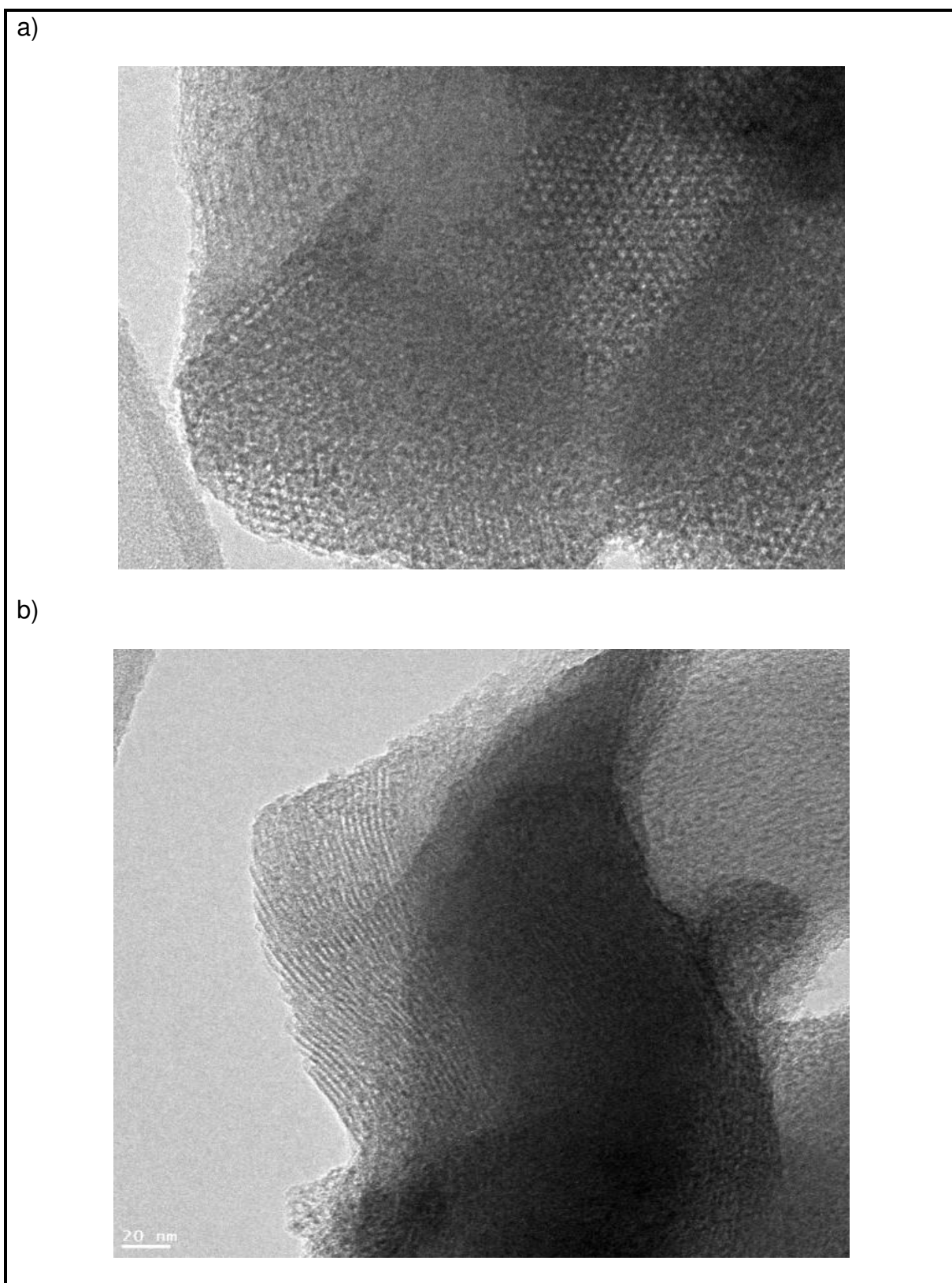


Figura 5. 9: (a, b): Micrografia da amostra (15:1)5Mg10Cr com magnificação de 20nm (100k).

Pode-se observar nas Figuras 5.9 (a), a presença de poros ordenados com tamanho regular e com contornos de forma hexagonal (CHENITE, 1995). Na Figura 5.9 (b) verificam-se os tubos paralelos ordenados e com planos na direção (100) característicos da MCM-41.

Na Figura 5.10, com a ajuda de um ajuste matemático (FFT - Stands for Fast-Fourier Transform) foi possível quantificar o espaçamento da estrutura e também obter informações sobre as direções dos planos. Como pode ser visto na caixa vermelha existem duas manchas brancas marcadas com 3,1 nm, isso significa que tem planos horizontais (=) 3,1 nm afastados uns dos outros. Os outros planos são (//) 3,4 nm e (\\) 3,2 nm. Foi possível medir também os diâmetros dos poros (caixa azul) e esses variam entre 2,9 a 3,4 nm, confirmando a distribuição estreita de poro determinada também pelo método BJH (Tabelas 5.4).

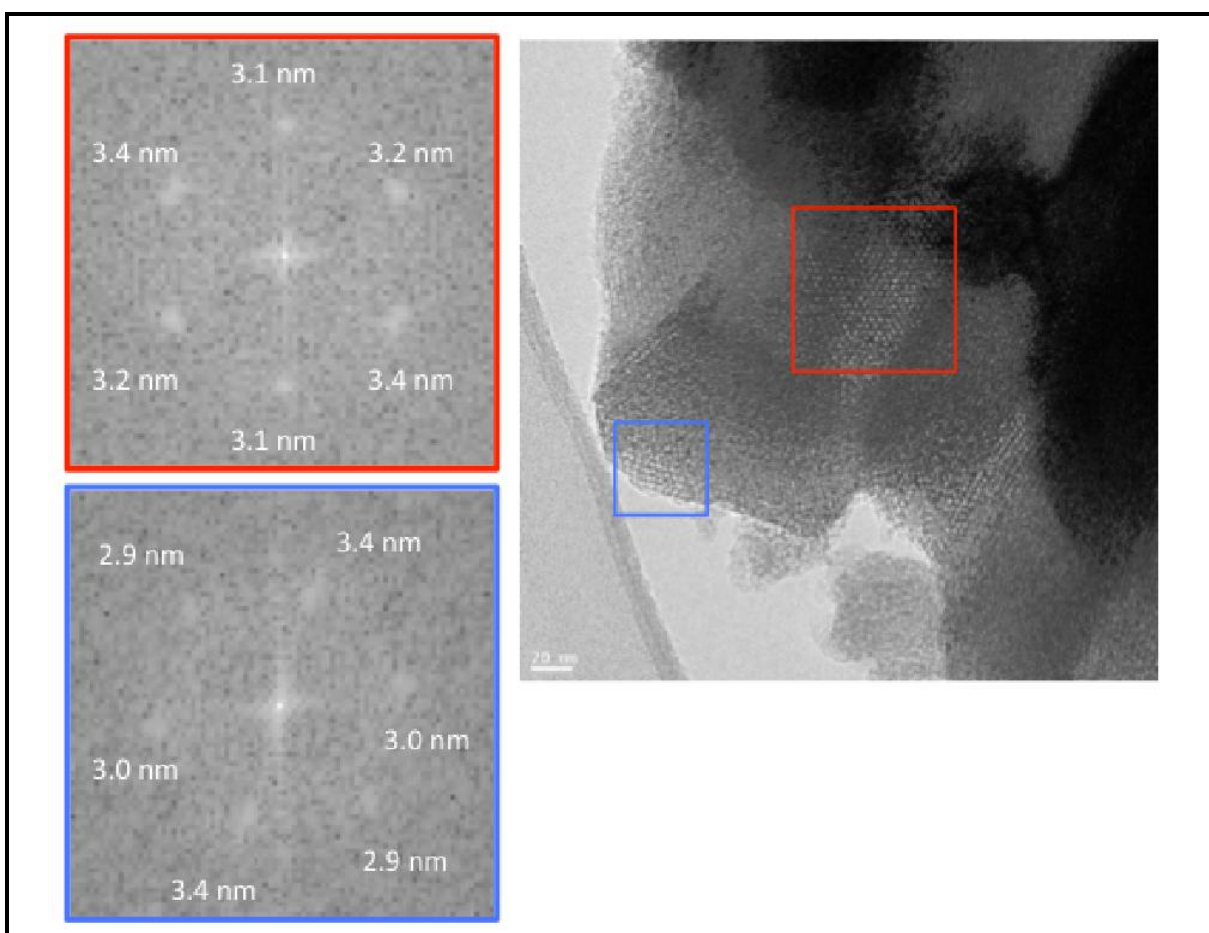


Figura 5. 10: Micrografia da amostra (15:1)5Mg10Cr com magnificação de 20nm (100k).

### 5.1.7 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  foram realizadas para as amostras (1:0), (50:1), (15:1) antes e após a calcinação.

Na Figura 5.11 (a, b) nos espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN da amostra (1:0) não calcinada pode-se observar a presença de um pico em aproximadamente -98 ppm referente a  $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ . Observa-se também a presença de um pico adicional em aproximadamente -108 ppm referente ao núcleo de silício ligado a outros quatro átomos de silício por meio de pontes de hidrogênio  $((\text{SiO})_4\text{Si})$ . A amostra calcinada apresentou dois picos, um mais intenso com deslocamento químico de -100 ppm, referente ao silício, e outro pico em aproximadamente -91 ppm, que refere-se a  $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam os espectros das amostras (50:1) e (15:1) calcinadas e não calcinadas. Na Figura 5.12 (a), referente à amostra (50:1) sem calcinar, observa-se a presença de um pico em aproximadamente -106 ppm referente ao núcleo de silício ligado a outros quatro átomos de silício por meio de pontes de hidrogênio  $((\text{SiO})_4\text{Si})$ . No entanto, é verificada também a presença de um pico adicional em aproximadamente -99 ppm referente a núcleos de silício que encontram em suas vizinhanças um único átomo de alumínio  $((\text{SiO})_3(\text{AlO})\text{Si})$ . Na Figura 5.13 (a), referente à amostra (15:1) sem calcinar, observa-se apenas um pico em aproximadamente -97 ppm que refere-se a núcleos de silício que encontram em suas vizinhanças um único átomo de alumínio  $((\text{SiO})_3(\text{AlO})\text{Si})$ , este fato é devido a que o material sintetizado apresenta maior quantidade de alumínio utilizado na síntese e reflete a maior incorporação desse metal na rede estrutural.

Na Figura 5.12 (b), referente à amostra (50:1) calcinada e na Figura 5.13 (b), referente à amostra (15:1) calcinada, pode-se observar a presença de dois picos, sendo um mais intenso com deslocamento químico de aproximadamente -99 ppm, referente a  $(\text{SiO})_3(\text{AlO})\text{Si}$ ; e outro com menor intensidade, em aproximadamente -90 ppm, referente a núcleos de silício que encontra em sua vizinhança três átomos de alumínio  $(\text{SiO})(\text{AlO})_3\text{Si}$ .

Devido ao uso de tetraetil-ortossilicato como fonte de silício associado ao controle cuidadoso do pH para garantir uma fase homogênea, acredita-se que a síntese da peneira molecular ocorra rapidamente e com elevado grau de uniformidade. A formação de uma emulsão gerada pela imiscibilidade do TEOS com a água, no início, gera uma fase heterogênea no sistema. Após, 3 à 5 min esta emulsão é quebrada devido a rápida hidrólise sofrida pelo tetraetil-ortossilicato gerando grupos  $\text{SiO}$  que rapidamente começam a se condensar em torno das micelas de agente direcionador

dando origem aos primeiros grupamentos hexagonais que formarão a rede estrutural da MCM-41.

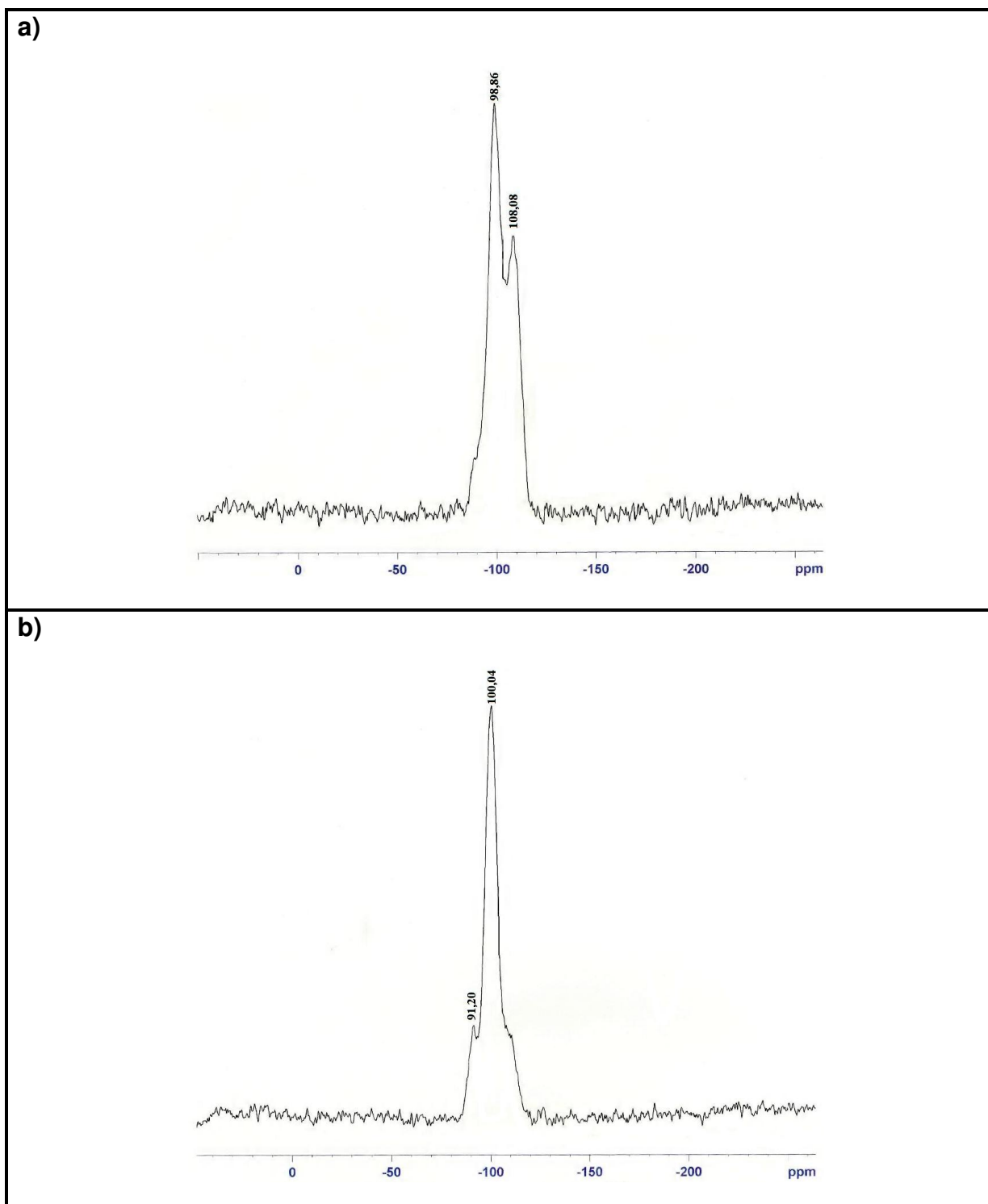


Figura 5. 11: Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN da amostra (1:0), (a) não calcinada (b) calcinada.

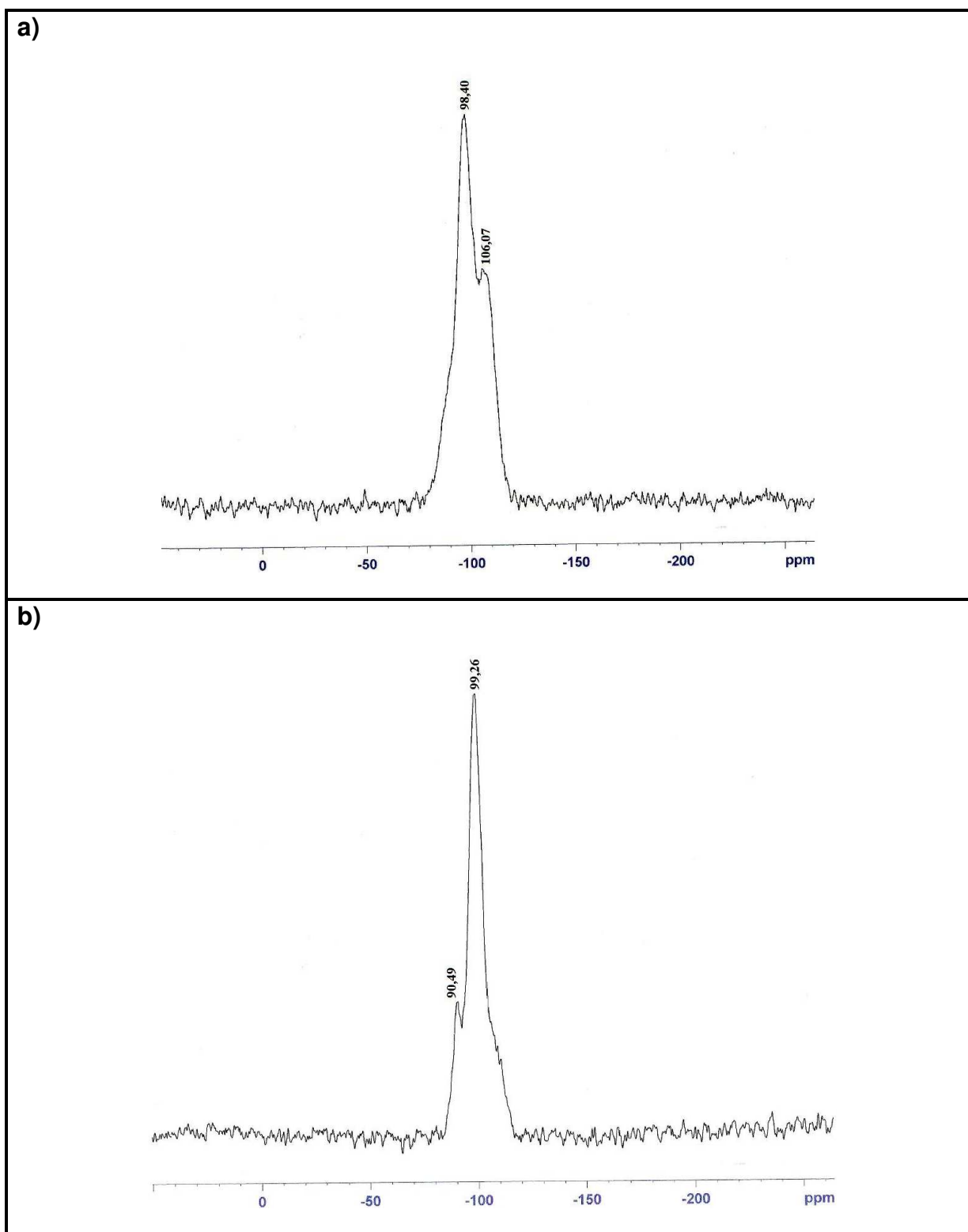


Figura 5. 12: Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN da amostra (50:1), (a) não calcinada (b) calcinada.

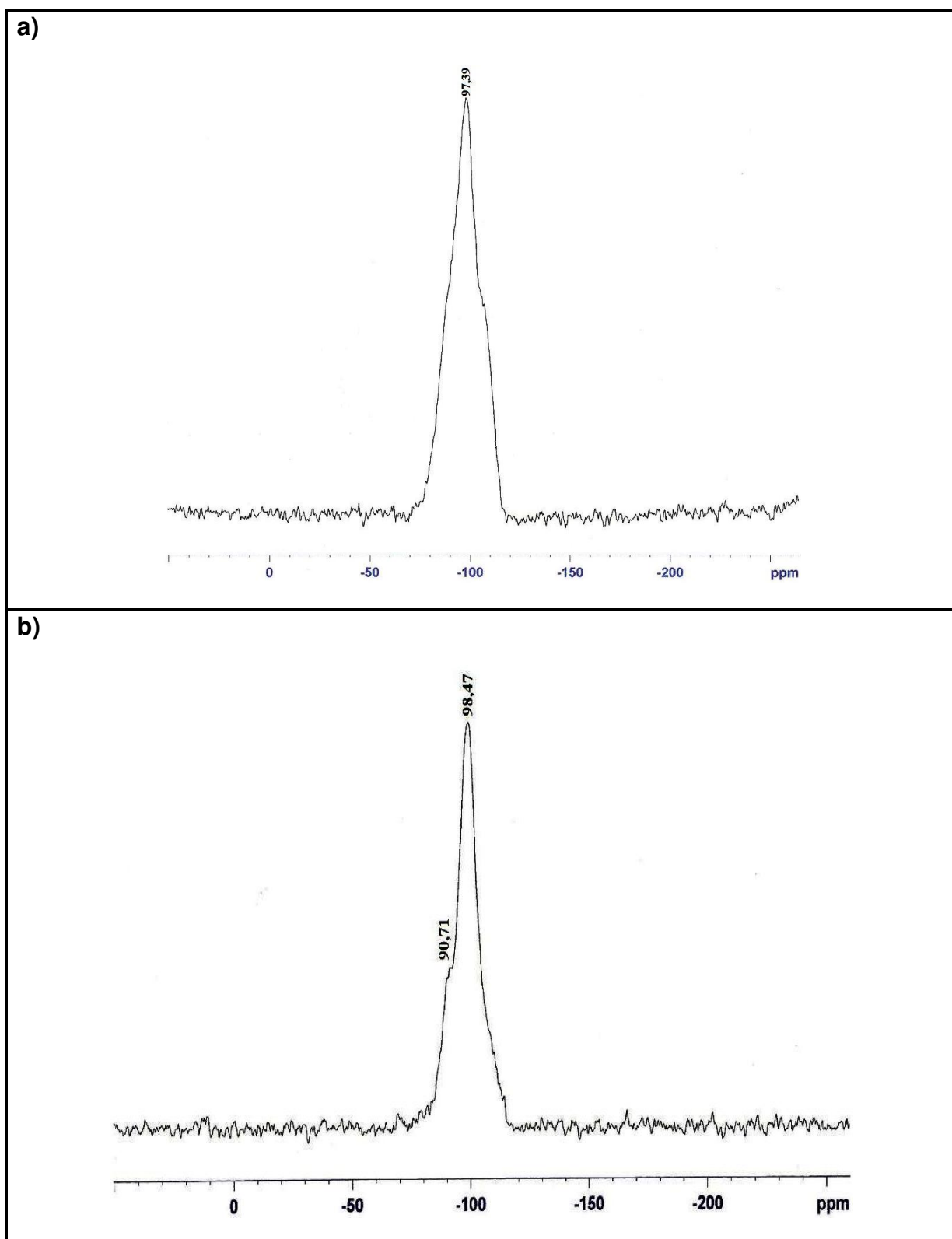


Figura 5. 13: Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN da amostra (15:1), (a) não calcinada (b) calcinada.

Para as amostras com alumínio foi realizado um estudo adicional quanto ao ambiente estrutural dos átomos de alumínio através dos espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ .

A Figura 5.14 (a), referente à amostra (50:1) não calcinada, e a Figura 5.15 (a), referente à amostra (15:1) não calcinada, apresentam a presença de um pico de alta intensidade em aproximadamente 53 ppm, referente a coordenação tetraédrica. A Figura 5.14 (b), referente à amostra (50:1) calcinada e a Figura 5.15 (b), referente à amostra (15:1) calcinada, também apresentam um pico em aproximadamente 53 ppm, referente à coordenação tetraédrica e um pico adicional de menor intensidade em aproximadamente 0 ppm, referente a coordenação octaédrica. Acredita-se que quando esse material é submetido ao tratamento térmico para a remoção do agente direcionador, uma parte do alumínio incorporado à rede sofre mudança de sítio de coordenação provavelmente causada pela ruptura de ligações Si-O-Al gerando um material com menor grau de uniformidade. Porém, é verificado que praticamente todo o alumínio presente na amostra encontra-se sob coordenação tetraédrica, ou seja, os átomos de alumínio encontram-se incorporados à rede de sílica. Segundo Luan *et al* (1995), sítios de coordenação tetraédrica são obtidos com alta incidência em comparação com os sítios de coordenação octaédrica, sendo o sulfato de alumínio o melhor precursor deste metal.



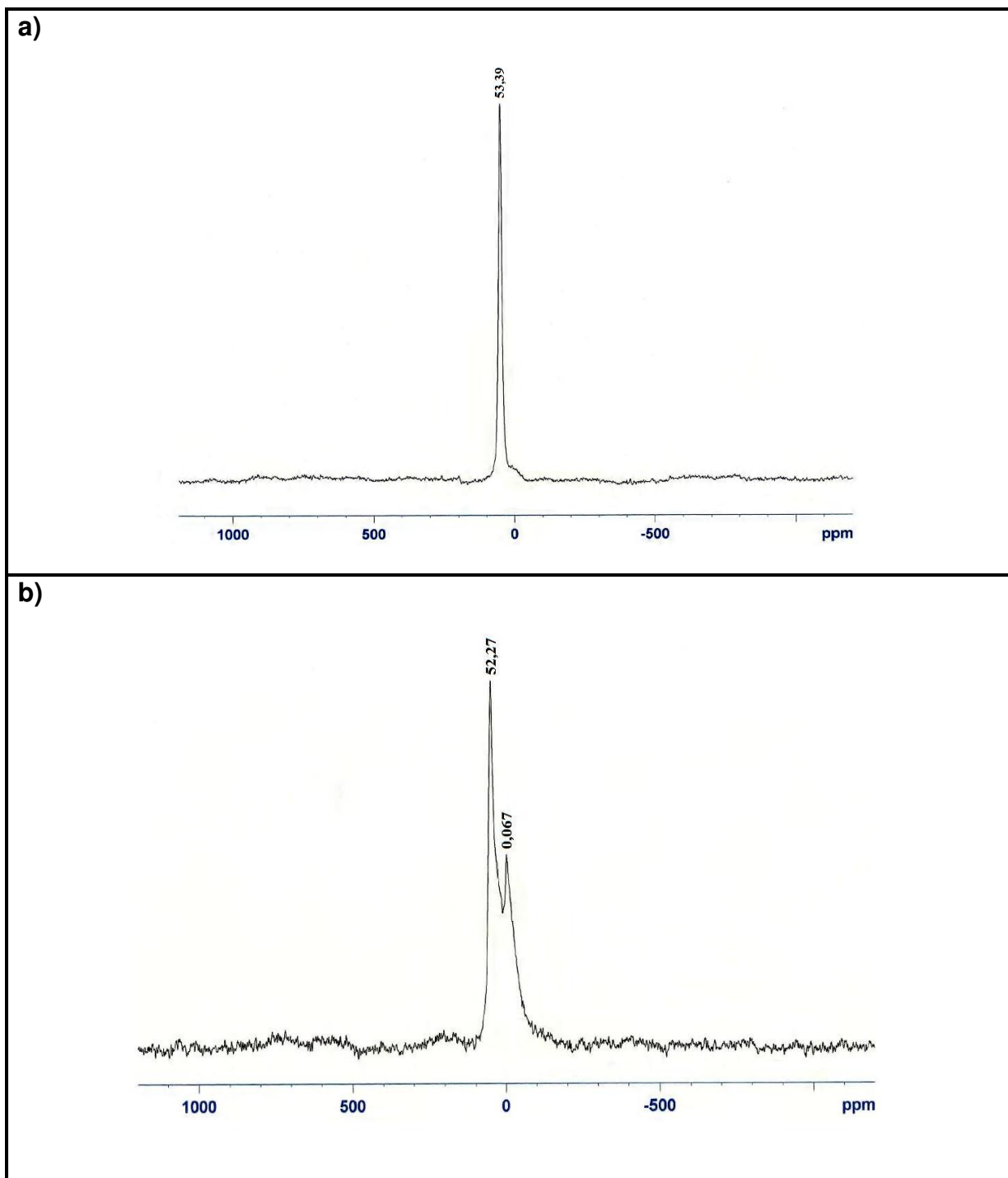


Figura 5. 14: Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN da amostra (50:1), (a) não calcinada (b) calcinada.

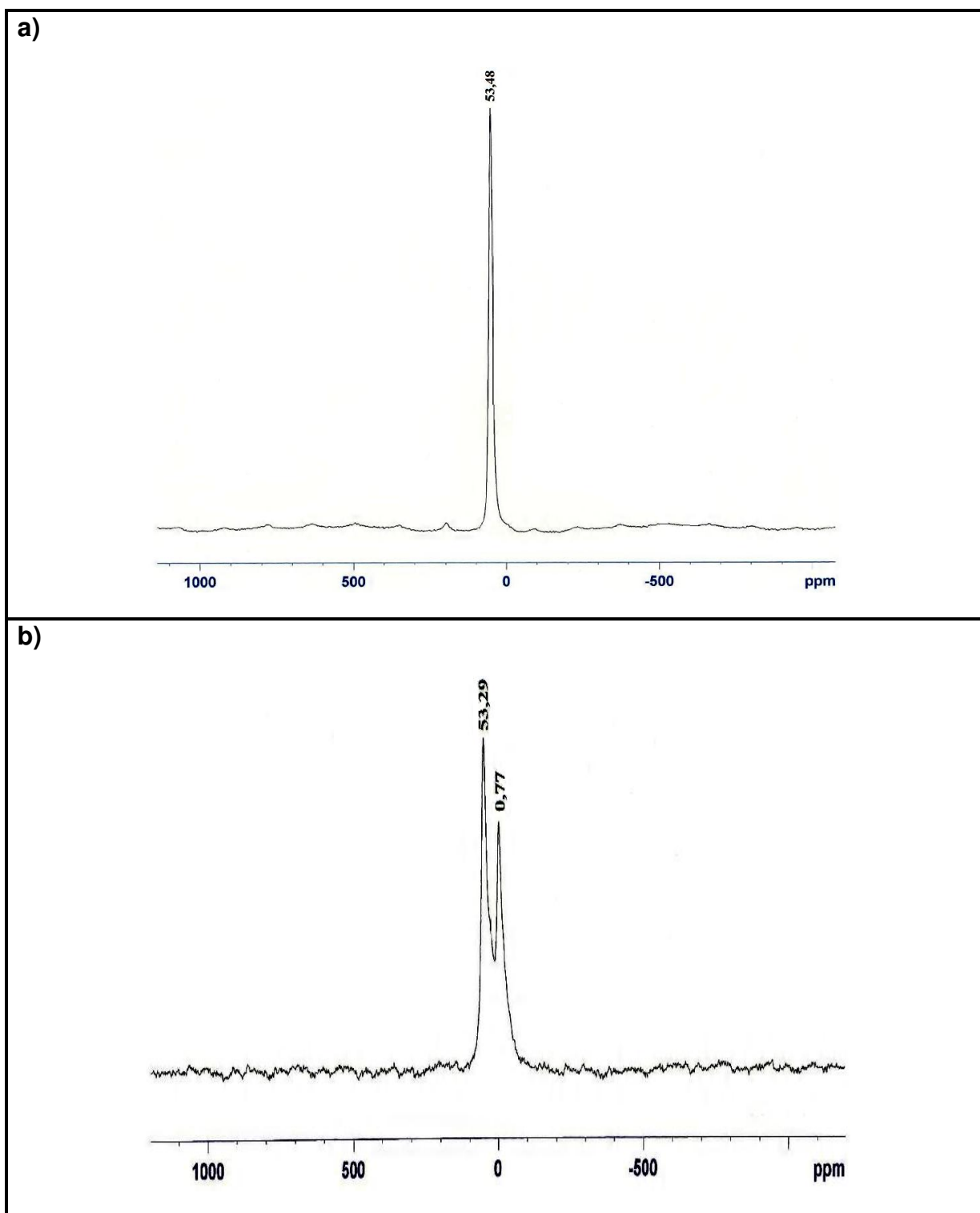


Figura 5. 15: Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN da amostra (15:1), (a) não calcinada (b) calcinada.

#### 5.1.8- Análise Termogravimétrica

Os perfis das curvas das amostras (1:0), (50:1) e (15:1) calcinadas e não calcinadas são apresentados na Figura 5.16.

Nas análises termogravimétricas das amostras não calcinadas (Figura 5.16 (a, c, e)) foram observadas quatro regiões de perda de massa, identificadas a partir da análise derivativa. A primeira região de perda de massa ( $< 468$  K) é atribuída à dessorção da água fisissorvida. Uma segunda região (468 – 573 K) é atribuída à decomposição de moléculas do agente direcionador (brometo de cetil-trimetil amônio) ocluída nos poros. A terceira região (573 – 773 K) está associada à combustão do direcionador protonado. E a última região (773 – 923 K) é atribuída à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis estruturais. Estudos e análises similares foram realizados por MELO (2000) e CASTRO (2009).

As amostras calcinadas (Figura 5.16 (b, d, f)) apresentam uma perda de massa acentuada na primeira região ( $< 468$  K) que está associada à dessorção de moléculas de água. As amostras calcinadas são muito hidrofílicas, assim a água adsorve rapidamente. Pode-se observar também na terceira região (573 – 773 K) uma pequena perda de massa que pode estar associada à degradação dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Segundo Gallo (2005), em publicações da década de 1990 eram comuns trabalhos nos quais a calcinação era realizada apenas com fluxo de ar, e o material obtido apresentava uma perda estrutural muito grande após a calcinação. Isso é devido que a calcinação libera cerca de um mol de água por um mol de carbono calcinado e essa grande quantidade de vapor d'água é responsável pelo colapso da estrutura. Assim, o uso de um fluxo inicial de nitrogênio até aproximadamente 773 K, permite que apenas uma pequena quantidade de matéria orgânica seja oxidada pelo ar, tornando o processo menos drástico.

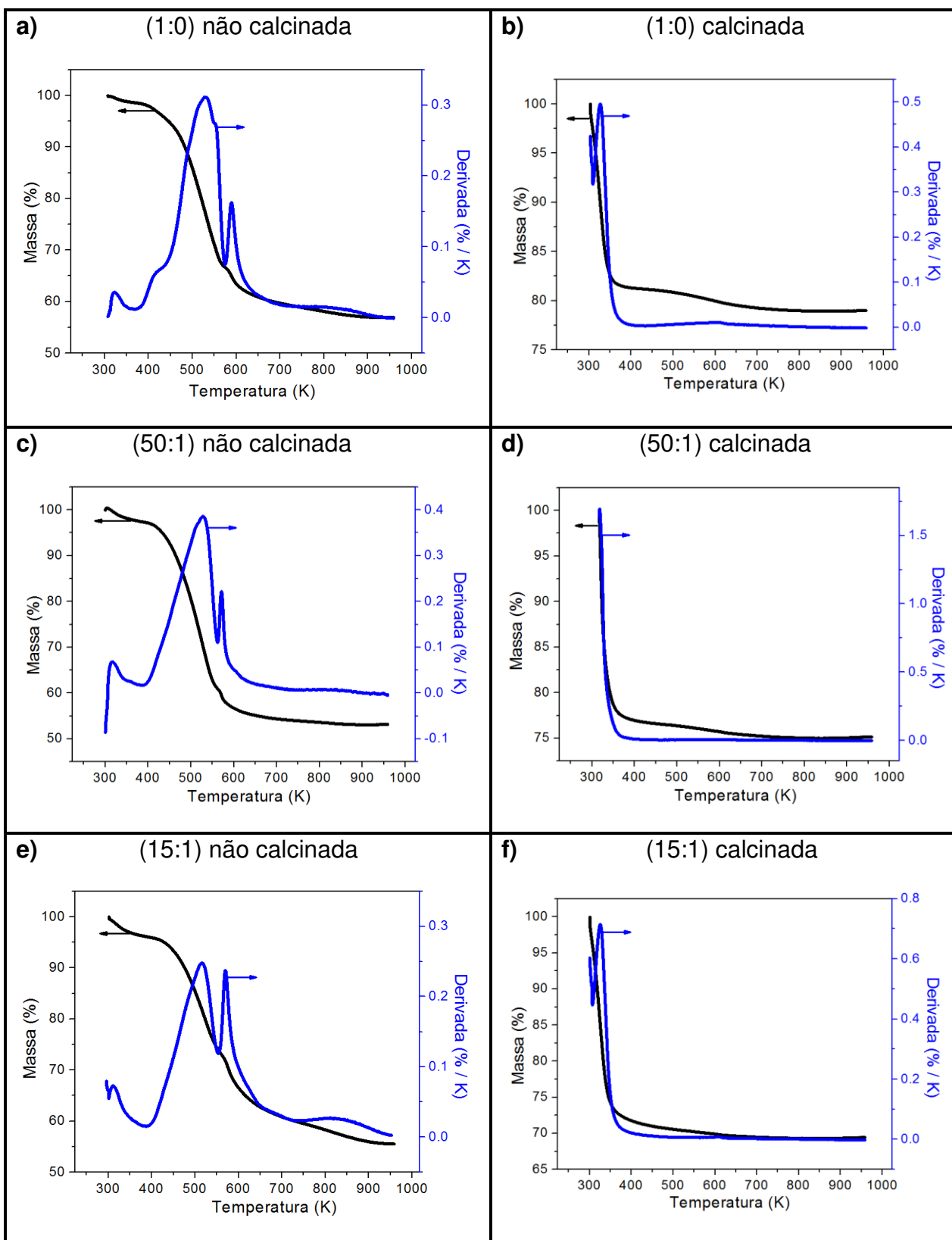


Figura 5. 16: Perfis de TGA das amostras (1:0), (50:1) e (15:1) calcinadas e não calcinadas.

As perdas de massa dos materiais sintetizados em função da temperatura são apresentadas na Tabela

Segundo Biz e Ocelli (1998), a MCM-41 perde cerca de 40-60% de sua massa pela remoção do agente direcionador após a calcinação. Estes valores estão de acordo com a Tabela 5.5, que apresenta as percentagens de perda de massa dos sólidos sintetizados neste trabalho. Assim, conclui-se que as faixas de temperatura utilizadas durante os processos de calcinação para estes sólidos foram adequadas, pois houve a remoção completa da água e do agente direcionador ocluídos nos poros.

Tabela 5. 5: Dados da TGA das amostras (1:0), (50:1) e (15:1) calcinadas e não calcinadas.

MCM-41	Perda de massa (%)				
	< 467 K	467 – 551 K	551 – 773 K	773 – 973 K	TOTAL
<b>(1:0) não calcinada</b>	<b>1,33</b>	<b>32,48</b>	<b>8,44</b>	<b>1,62</b>	<b>43,87</b>
<b>(1:0) calcinada</b>	<b>18,19</b>	<b>0</b>	<b>2,23</b>	<b>0</b>	<b>20,42</b>
<b>(50:1) não calcinada</b>	<b>2,75</b>	<b>36,82</b>	<b>7,10</b>	<b>1,00</b>	<b>47,67</b>
<b>(50:1) Calcinada</b>	<b>21,10</b>	<b>0</b>	<b>1,34</b>	<b>0</b>	<b>22,44</b>
<b>(15:1) não calcinada</b>	<b>3,62</b>	<b>23,02</b>	<b>13,96</b>	<b>4,00</b>	<b>44,60</b>
<b>(15:1) calcinada</b>	<b>29,51</b>	<b>0</b>	<b>0,64</b>	<b>0</b>	<b>30,15</b>

### 5.1.9 Dessorção à Temperatura Programada de NH<sub>3</sub>

A técnica foi realizada com o objetivo de quantificar a acidez total dos sólidos calcinados, e também de verificar a existência de uma relação entre o teor metálico e a acidez das amostras. Os resultados da análise de TPD-NH<sub>3</sub> encontram-se na Tabela 5.6. Nota-se que, a presença e o aumento de alumínio, na estrutura das peneiras moleculares sintetizadas, levaram a um aumento da quantidade de sítios ácidos totais.

Tabela 5. 6: Dados da análise de TPD-NH<sub>3</sub>.

Sólidos (MCM-41)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Mols/Área (mols <sub>NH3</sub> /m <sup>2</sup> <sub>MCM-41</sub> )	Sítios/Área (sítios <sub>NH3</sub> /m <sup>2</sup> <sub>MCM-41</sub> )
(1:0)	838	$3.77 \times 10^{-7}$	$2.27 \times 10^{17}$
(1:0) 5Mg	228	$2.21 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{18}$
(1:0) 5Mg 5Cr	183	$7.04 \times 10^{-6}$	$4.24 \times 10^{18}$
(1:0) 5Mg 10Cr	58	$2.41 \times 10^{-5}$	$1.45 \times 10^{19}$
//			
(50:1)	1396	$4.35 \times 10^{-7}$	$2.62 \times 10^{17}$
(50:1) 5Mg	631	$2.16 \times 10^{-6}$	$1.30 \times 10^{18}$
(50:1) 5Mg 5Cr	331	$1.95 \times 10^{-6}$	$1.17 \times 10^{18}$
(50:1) 5Mg 10Cr	173	$4.52 \times 10^{-6}$	$2.72 \times 10^{18}$
//			
(15:1)	995	$7.73 \times 10^{-7}$	$4.65 \times 10^{17}$
(15:1) 5Mg	442	$5.10 \times 10^{-6}$	$3.07 \times 10^{18}$
(15:1) 5Mg 5Cr	312	$3.36 \times 10^{-6}$	$2.02 \times 10^{18}$
(15:1) 5Mg 10Cr	237	$7.48 \times 10^{-6}$	$4.51 \times 10^{18}$

### 5.1.10- Quimissorção de CO<sub>2</sub>

A técnica foi realizada com o objetivo de quantificar a basicidade dos sólidos calcinados, e também de verificar a existência de uma relação entre o teor metálico e a basicidade das amostras. Os resultados da análise de quimissorção de CO<sub>2</sub> encontram-se na Tabela 5.7. Nota-se que, o aumento do teor dos metais magnésio e cromo, introduzidos nos poros da peneira resultaram no aumento da quantidade de sítios de OH<sup>-</sup> por metro quadrado disponível em cada amostra.

Estudos anteriores mostraram que CO<sub>2</sub> pode ser adsorvido irreversivelmente sobre grupos de OH<sup>-</sup> (sítios básicos) nos poros de Al-MCM-41 produzindo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e moléculas de H<sub>2</sub>O (CHENG, 1998). Entretanto, as peneiras moleculares mesoporosas de sílica/alumina são mais conhecidas pelas suas propriedades ácidas e suas aplicações em reações ácidas-catalisadas (CHAUDHARI, 2002; KO, 2001). Neste trabalho, o aumento da basicidade está atribuído às propriedades do metal alcalino terroso Mg (YANG, 2010; ZHANG, 2008), à adsorção de CO<sub>2</sub> e à formação de

carbonatos sobre as superfícies do óxido de cromo (WECKHUYSEN, 1996; KUHLENBECK, 1992).

Tabela 5. 7: Dados da análise de Quimissorção de CO<sub>2</sub>.

Sólidos (MCM-41)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Mols/Área (mol <sub>CO2</sub> /m <sup>2</sup> <sub>MCM-41</sub> )	Sítios/Área (sítios <sub>OH<sup>-</sup></sub> /m <sup>2</sup> <sub>MCM-41</sub> )
(1:0)	838	3.35 × 10 <sup>-9</sup>	4.03 × 10 <sup>15</sup>
(1:0) 5Mg	228	1.13 × 10 <sup>-7</sup>	1.36 × 10 <sup>17</sup>
(1:0) 5Mg 5Cr	183	1.65 × 10 <sup>-7</sup>	1.98 × 10 <sup>17</sup>
(1:0) 5Mg 10Cr	58	5.39 × 10 <sup>-7</sup>	6.49 × 10 <sup>17</sup>
//			
(50:1)	1396	3.95 × 10 <sup>-9</sup>	4.76 × 10 <sup>15</sup>
(50:1) 5Mg	631	3.23 × 10 <sup>-8</sup>	3.89 × 10 <sup>16</sup>
(50:1) 5Mg 5Cr	331	8.02 × 10 <sup>-8</sup>	9.66 × 10 <sup>16</sup>
(50:1) 5Mg 10Cr	173	9.50 × 10 <sup>-8</sup>	1.14 × 10 <sup>17</sup>
//			
(15:1)	995	1.06 × 10 <sup>-8</sup>	1.28 × 10 <sup>16</sup>
(15:1) 5Mg	442	5.17 × 10 <sup>-8</sup>	6.23 × 10 <sup>16</sup>
(15:1) 5Mg 5Cr	312	6.71 × 10 <sup>-8</sup>	8.08 × 10 <sup>16</sup>
(15:1) 5Mg 10Cr	237	1.10 × 10 <sup>-7</sup>	1.33 × 10 <sup>17</sup>

#### 5.1.11- Picnometria de Hélio

A técnica de picnometria de hélio foi utilizada com o objetivo de determinar a densidade real dos sólidos. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5.8. Pode-se observar que a introdução de Al estrutural e a adição de Mg e Cr nos poros da peneira não provocaram mudanças nos valores de densidade para os sólidos analisados. Estes valores de densidade estão de acordo com os reportados na literatura para materiais do tipo MCM-41.

Tabela 5. 8: Dados da análise de picnometria de hélio.

Sólidos (MCM-41)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
(1:0)	2,3
(1:0) 5Mg	2,3
(1:0) 5Mg 5Cr	2,3
(1:0) 5Mg 10Cr	2,3
//	
(50:1)	2,2
(50:1) 5Mg	2,2
(50:1) 5Mg 5Cr	2,3
(50:1) 5Mg 10Cr	2,5
//	
(15:1)	2,3
(15:1) 5Mg	2,1
(15:1) 5Mg 5Cr	2,3
(15:1) 5Mg 10Cr	2,3

## 5.2- Testes Catalíticos

### 5.2.1- Conversão

Os testes catalíticos foram realizados com os sólidos (1:0) 5Mg e 5-10Cr, (50:1) 5Mg e 5-10Cr (15:1) 5Mg e 5-10Cr afim de analisar o comportamento desses sólidos como catalisadores nas reações de etanol. Foram aferidas seis temperaturas de reação (600, 625, 650, 675, 700 e 725 K) e três pressões de vapor do etanol (2240, 3128, 4310 Pa). A massa do catalisador foi variada em 0.03 e 0.06 g e o fluxo volumétrico do gás de arraste foi mantido constante em  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

A Figura 5.17 apresenta os gráficos de conversão *versus* temperatura com as variações dos tempos de contato (W/F) para os catalisadores (1:0) 5Mg e 5-10Cr. Pode-se observar em todos os gráficos, o aumento da conversão com o aumento da temperatura. Porém, quando o valor do W/F é dobrado, esperava-se obter o dobro do valor da conversão, mas isso não foi observado em todos os pontos. Este fato pode estar relacionado com problemas difusionais.

Observa-se também que, para os catalisadores (1:0) 5Mg e 5-10Cr, as conversões do etanol nas três temperaturas iniciais permanecem praticamente iguais para o mesmo W/F. Por outro lado, nas temperaturas mais altas, o aumento do teor de



cromo, de 5 a 10%wt, provocou um aumento na conversão, mesmo com a diminuição da área superficial em 68%. Assim, o aumento da conversão pode ser atribuído à maior basicidade apresentada pelo catalisador com maior teor deste metal. Além disso, para o mesmo catalisador nota-se que, a diminuição gradativa da razão W/F provocou uma diminuição na conversão máxima.

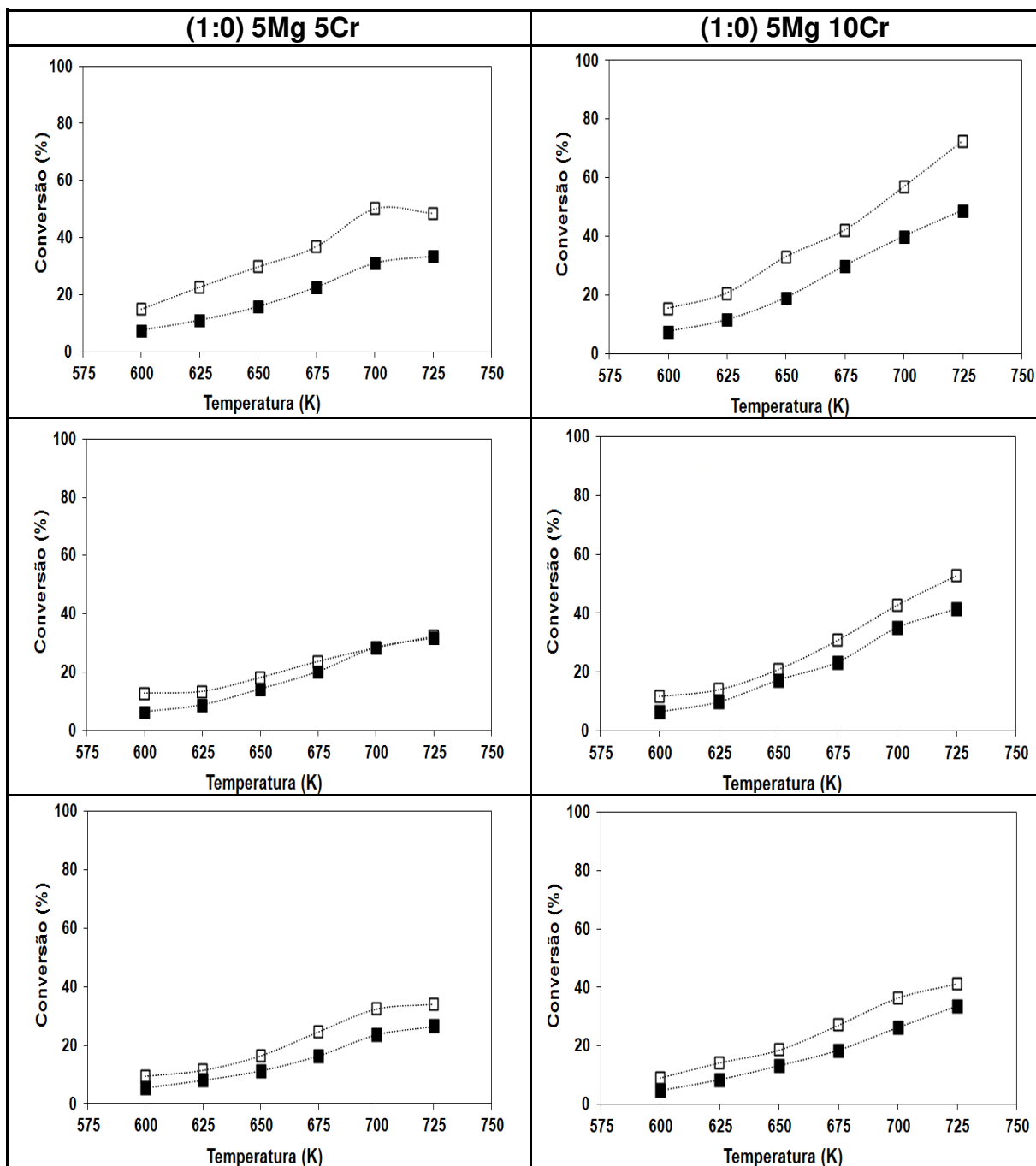


Figura 5. 17: Gráficos da conversão (%) versus temperatura (K) para os catalisadores (1:0)5Mg 5Cr e (1:0)5Mg 10Cr, a diferentes  $W/F_{(t)}$  [g h mol<sup>-1</sup>], sendo  $\blacksquare$  = 0.1 e  $\square$  = 0.2.

A Figura 5.18 apresenta os gráficos de conversão *versus* temperatura com as variações dos tempos de contato para os catalisadores (50:1) 5Mg e 5-10Cr.

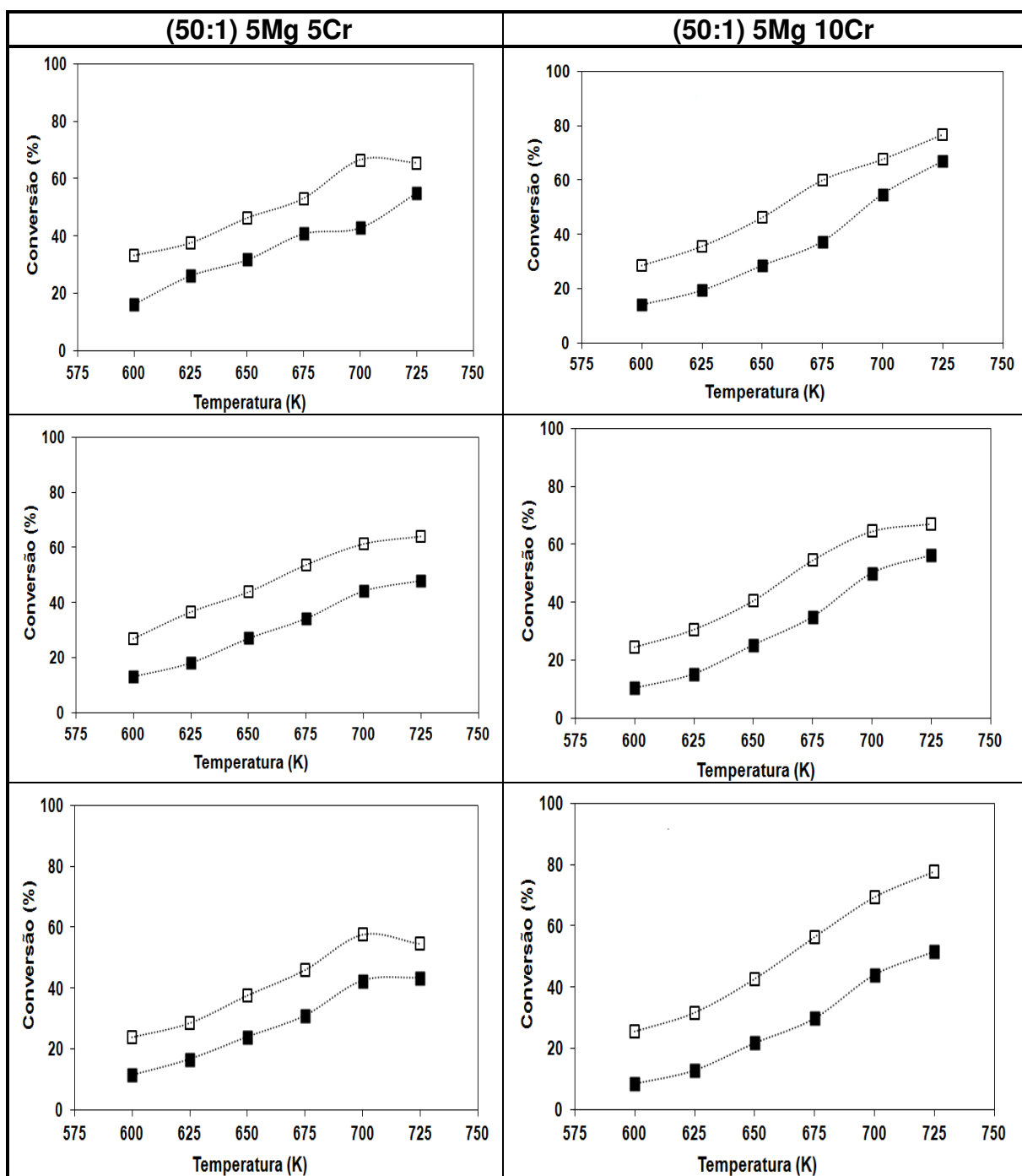


Figura 5. 18: Gráficos da conversão (%) versus temperatura (K) para os catalisadores (5:0)5Mg 5Cr e (5:0)5Mg 10Cr, a diferentes  $W/F_{(t)}$  [ $\text{g h mol}^{-1}$ ], sendo  $\blacksquare$  = 0.1 e  $\square$  = 0.2.

Observa-se que a introdução do alumínio estrutural nos catalisadores (50:1) 5Mg e 5-10Cr levou ao aumento da conversão total do etanol, se comparado com os testes catalíticos realizados com os catalisadores sem Al nas diversas condições. Este fato pode estar relacionado com o aumento de sítios ácidos gerados pela presença do Al.

Assim como nos resultados obtidos com os catalisadores sem Al, observa-se que, para os catalisadores (50:1) 5Mg e 5-10Cr, quando o valor da razão W/F é dobrado, não é obtido o dobro do valor da conversão. Porém, para todas as temperaturas de reação, foi observada uma maior diferença nos valores de conversão de etanol obtidos para cada W/F.

Nota-se também quando se compara os mesmos W/F dos catalisadores (50:1) 5Mg e 5-10Cr, o aumento do teor de cromo, provocou um aumento na conversão, que pode ser atribuído à maior basicidade apresentada pelo catalisador com maior teor deste metal. Observa-se também que para os catalisadores (50:1) 5Mg e 5-10Cr o aumento da pressão parcial de etanol provocou a diminuição na conversão máxima, pois há uma diminuição na razão W/F.

A Figura 5.19 apresenta os gráficos de conversão *versus* temperatura com as variações dos tempos de contato para os catalisadores (15:1)5Mg e 5-10Cr. Pode-se observar que o aumento da quantidade de Al na estrutura levou ao aumento da conversão total para estes catalisadores, nas diversas condições analisadas, quando comparado com os catalisadores com menor quantidade e até sem o alumínio estrutural. No entanto, estes catalisadores apresentam uma diminuição da conversão de etanol com o aumento do teor de cromo.

Novamente, a conversão do etanol não dobrou seu valor inicial após utilizar o dobro do valor de W/F na reação. Porém, a diferença entre os valores de conversão de etanol, em função da temperatura, foi maior do que as apresentadas nos testes catalíticos com os catalisadores anteriores. O aumento da pressão parcial de etanol provocou também a diminuição na conversão máxima para todos os catalisadores.

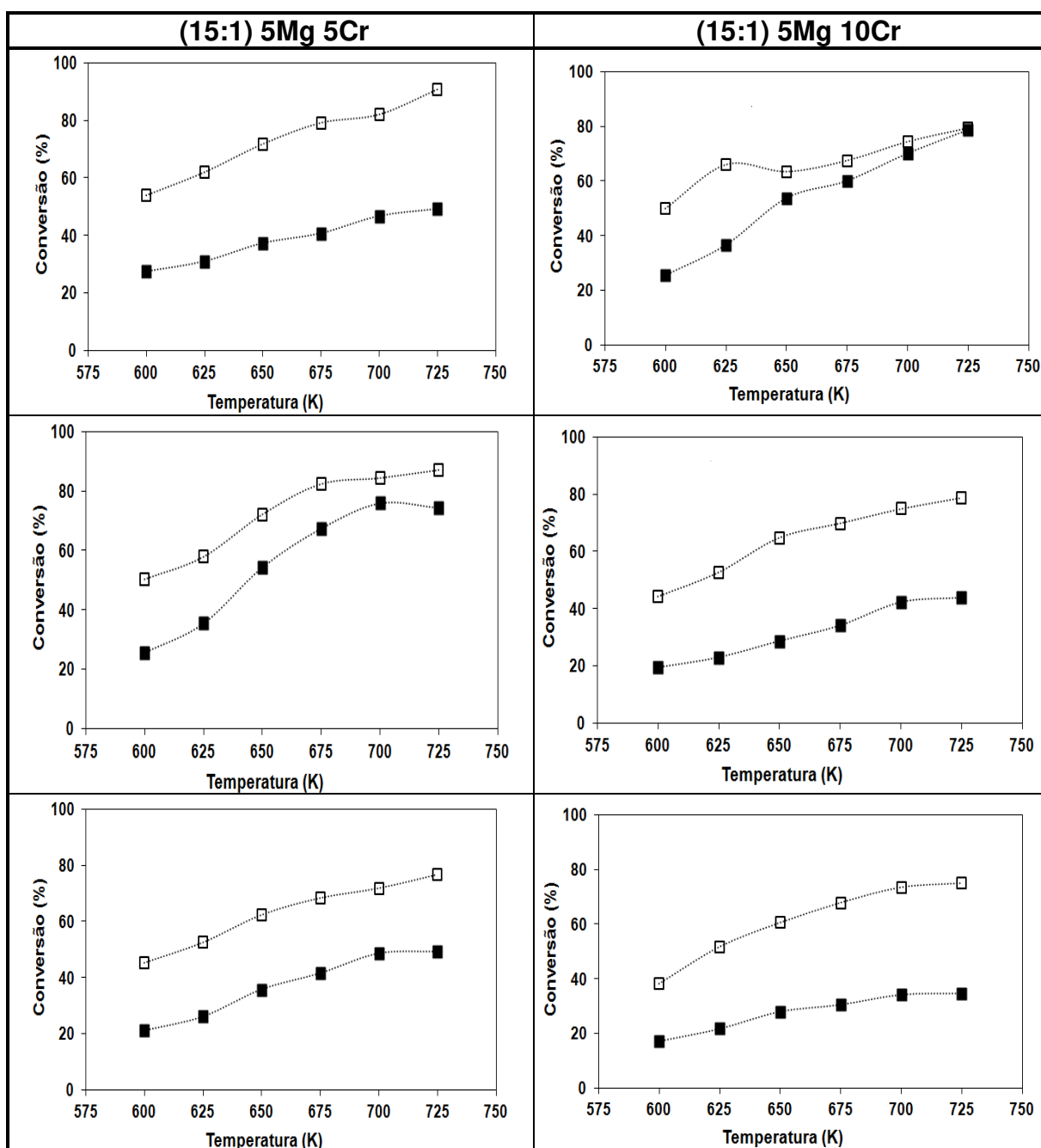


Figura 5. 19: Gráficos da conversão (%) versus temperatura (K) para os catalisadores (15:1)5Mg 5Cr e (15:1)5Mg 10Cr , a diferentes  $W/F_{(t)}$  [g h mol<sup>-1</sup>], sendo ■ = 0.1 e □ = 0.2.

### 5.2.2- Seletividade

Durante as reações de etanol, diversos produtos provenientes de rotas reacionais paralelas foram observados, mostrando uma grande dependência das

condições de reação e das propriedades físicas e químicas dos catalisadores. O efeito da adição de 5%Mg e 5 e 10%Cr aos catalisadores MCM-41 também foi estudado através da seletividade aos produtos de reação do etanol. Os resultados experimentais da seletividade são mostrados nas Figuras 5.34 à 5.39, como uma função da temperatura (K).

Os produtos observados nas reações de etanol com catalisadores do tipo MCM-41 foram o etileno, acetaldeído, etano, acetato de etila, 1,3-butadieno, butanol, crotonaldeído, dietil-éter, propeno, acetona, butiraldeído, propanol, metano, metanol, hidrogênio e a água. As seletividades à esses produtos foram analisadas em base de mols de carbono. Os produtos, metano e metanol não foram graficados, pois apresentaram seletividade menor que 1%. A Tabela 5.9 apresenta os produtos utilizados nos gráficos de seletividade e também os respectivos símbolos e cores utilizadas para expressá-los. O eixo vertical (seletividade em base de mols de carbono) dos gráficos de seletividade foi distribuído em duas escalas para facilitar a visualização de todos os produtos.

Tabela 5. 9: Produtos das reações de etanol e seus símbolos utilizados nos gráficos de seletividade.

Produtos	Fórmula Molecular	Símbolos	Cor
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Quadrado vazio (□)	preta
Acetaldeído	CH <sub>3</sub> CHO	Círculo cheio (●)	vermelho
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Balão vazio (◇)	verde
Acetato de etila	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> COO	Triângulo cheio (▲)	azul claro
1,3- butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Círculo cheio (●)	preto
Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Quadrado cheio (■)	roxo
Crotonaldeído	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	Balão cheio (◆)	rosa
Dietil-éter	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	Triângulo vazio (△)	marrom
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Cruz (×)	preto
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Círculo vazio (○)	azul escuro
Butiraldeído	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Quadrado cheio (■)	verde escuro
Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Triângulo cheio (▲)	laranja

A Figura 5.20 apresenta os gráficos de seletividade (%) versus temperatura (K) utilizando o catalisador (1:0)5Mg 5Cr. Pode-se observar que o etileno, produto da reação de desidratação do etanol, apresentou a maior seletividade em todas as condições analisadas.

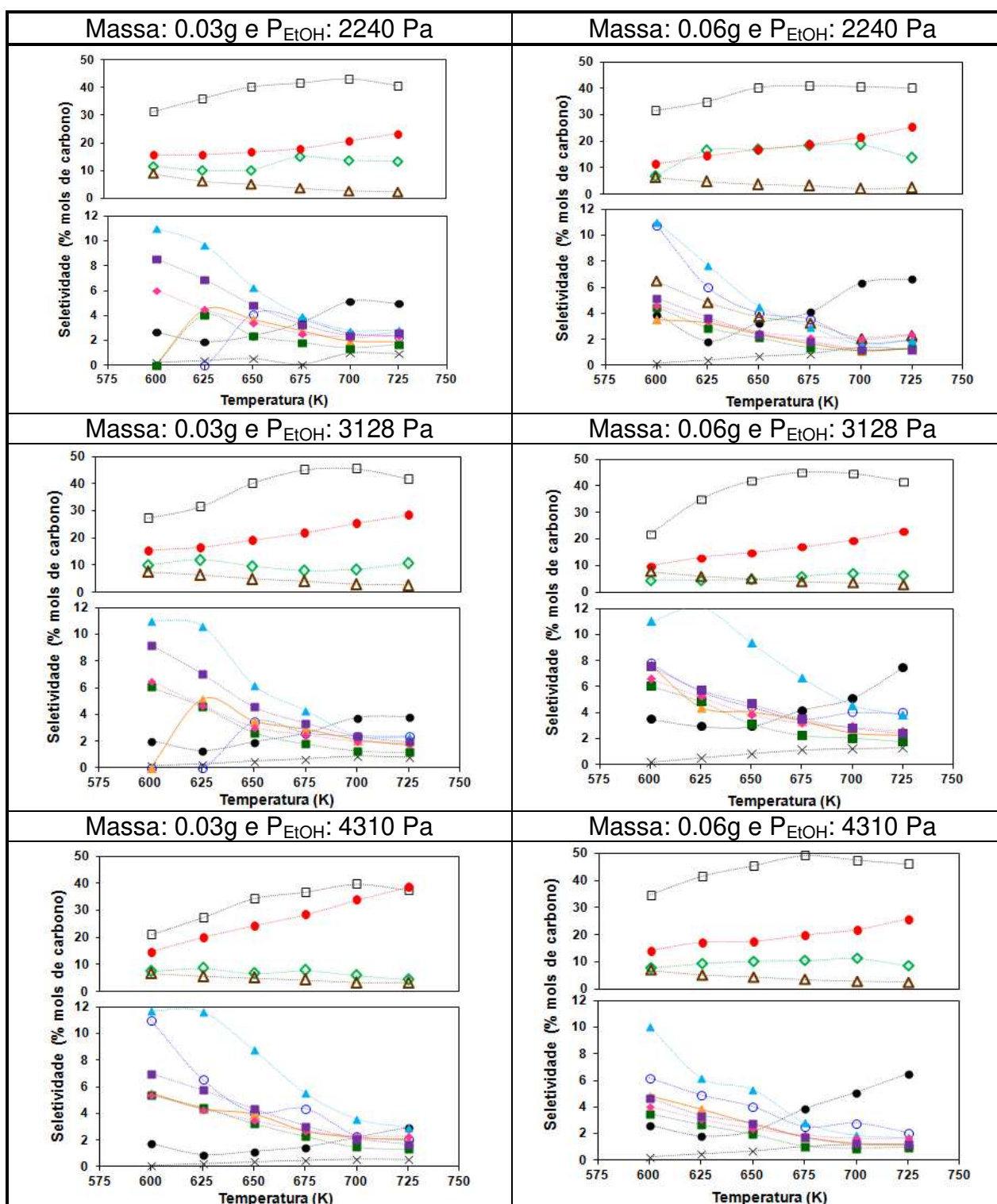


Figura 5. 20: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (1:0.5)Mg5Cr. Legenda: tabela 5.20.

A formação de etileno em reações de desidratação de etanol é favorecida pela presença de sítios ácidos. Nota-se que a formação de dietil-éter, produto também obtido da reação de desidratação, é favorecida a temperaturas mais baixas para todas as pressões parciais de etanol. O aumento da temperatura de reação favoreceu a formação de etileno e, conseqüentemente, a redução de dietil-éter. O etileno e o dietil-éter a partir de etanol podem ser obtidos por diferentes mecanismos de reação [Eqs. 5.1 à 5.3] (HAISHI *et al.*, 2011; MAKSHINA *et al.*, 2012; SUGIYAMA *et al.*, 2010).



O segundo produto mais seletivo, utilizando o catalisador (1:0)5Mg 5Cr, foi o acetaldeído, produzido na reação de desidrogenação do etanol [Eq. 5.4], observa-se o aumento da seletividade a este produto com o aumento da temperatura para todas as pressões parciais de etanol. A reação de desidrogenação é favorecida pela presença de sítios básicos obtidos pela adição dos metais magnésio e cromo nos poros da MCM-41 (HAISHI *et al.*, 2011).



O etano, produto da reação do etileno com o hidrogênio (hidrogenação) [Eq. 5.5], também foi observado. O hidrogênio utilizado nesta reação pode ter sido formado nas reações de desidrogenação do etanol [Eq. 5.4] para formação do acetaldeído.



Os produtos etileno, etano e o acetaldeído apresentaram a maior seletividade. Outros produtos como o propeno, 1.3- butadieno, crotonaldeído, butiraldeído, butanol, propanol, metano, acetato de etila e acetona também foram observados. O crotonaldeído, butiraldeído e o butanol podem ser obtidos a partir do acetaldeído. De acordo com os mecanismos de reação propostos na literatura o crotonaldeído é produzido pela desidrogenação de acetaldeído [Eq. 5.6] ou pela desidratação do hidroxibutanal [Eq. 5.7]. A reação de condensação aldólica [Eq. 5.8] a partir do acetaldeído gera o hidroxibutanal, porém este produto não foi observado nos

cromatogramas, o fato dele não ter sido observado nos cromatogramas não justifica a sua não formação, pois o mesmo pode ter sido completamente consumido para formação do crotonaldeído, sendo apenas um produto intermediário. A hidrogenação a partir do crotonaldeído pode gerar o butiraldeído [Eq. 5.9] ou o butanol [Eq. 5.10]. O butiraldeído também pode ser hidrogenado e levar a formação do butanol [Eq. 5.11], comportando-se como um produto intermediário. No entanto, traços deste produto foram detectados.



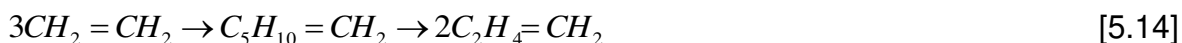
Observa-se também que, com o incremento da produção de acetaldeído, a produção de acetato de etila [Eq. 5.12] diminui. A formação de acetato de etila pode ocorrer a partir de duas moléculas de acetaldeído (reações de Tischenko). Esta reação é favorecida a baixas temperaturas (DI COSIMIO *et al.*, 2000).



Também foram observados traços de acetona, a qual pode ter sido produzida por condensação aldólica de moléculas de acetaldeído [Eq. 5.13].

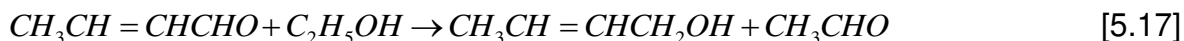


A seletividade ao propeno foi favorecida com o aumento da temperatura. O propeno pode ter sido obtido a partir do etileno, mediante um mecanismo que envolve a trimerização de etileno para formar o hexano ( $\text{C}_5\text{H}_{10} = \text{CH}_2$ ), seguida por  $\beta$ -fissão para produzir o propeno [Eq. 5.14] (MURATA *et al.*, 2008; OIKAWA *et al.*, 2006).





A seletividade ao 1,3-butadieno também foi favorecida com o aumento da temperatura. Além disso, o aumento da produção de acetaldeído também favoreceu a formação de 1,3- butadieno. O mecanismo para obter o 1,3- butadieno a partir de etanol é complexo e envolve alguns passos da reação e a formação de produtos intermediários. Um mecanismo de reação aceitável implica em alguns passos, sendo eles: a formação de acetaldeído por desidrogenação etanol [Eq. 5.15]; a condensação aldólica do acetaldeído e a desidratação do crotonaldeído [Eq. 5.16]; reação de Meerwein - Ponndorf - Verley entre o etanol e o crotonaldeído para obter o álcool crotilico ( $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{OH}$ ) e o acetaldeído [Eq. 5.17], e finalmente a desidratação do álcool crotilico para obter o 1,3- butadieno [Eq. 5.18] (JONES *et al.*, 1945; TSUCHIDA *et al.*, 2008; JONES *et al.*, 2011; ORDOMSKICH *et al.*, 2012).



A Figura 5.21 apresenta os gráficos de seletividade (%) *versus* temperatura (K) utilizando o catalisador (1:0)5Mg 10Cr. Todos os produtos já descritos anteriormente nas reações de etanol utilizando o catalisador (1:0)5Mg 5Cr também foram observados para as reações de etanol utilizando o catalisador (1:0)5Mg 10Cr. Porém o catalisador com maior teor de cromo apresenta maior basicidade se comparado com o catalisador (1:0)5Mg 5Cr, resultando assim, no favorecimento da formação dos produtos das reações de desidrogenação, como o acetaldeído e conseqüentemente na diminuição dos produtos das reações favorecidas por sítios ácidos.

A Figura 5.22 apresenta os gráficos de seletividade (%) *versus* temperatura (K) utilizando o catalisador (50:1)5Mg 5Cr. Pode-se observar que adição de alumínio na estrutura da MCM-41 não resultou na formação de novos produtos. O etileno apresentou a maior seletividade em todas as condições analisadas. O éter etílico também foi produzido e sua formação foi favorecida em temperaturas mais baixas para todas as pressões parciais de etanol. O aumento da temperatura de reação favoreceu a formação de etileno e conseqüentemente a redução de dietil-éter.

A Figura 5.23 apresenta os gráficos de seletividade (%) *versus* temperatura (K) para o catalisador (50:1)5Mg 10Cr. Em comparação com o catalisador (50:1)5Mg 5Cr,

os mesmo produtos foram observados, porém devido ao aumento da quantidade de cromo nos poros da peneira, algumas reações foram favorecidas, como a desidrogenação e formação de acetaldeído. Com isso, levou ao aumento da produção de todos os outros produtos obtidos a partir de reações com o acetaldeído. A maior seletividade de 1,3-butadieno (15%) foi observada para este catalisador com pressão parcial de etanol de 2240 Pa e massa 0.06 g. Este resultado está dentro do intervalo de valores de rendimento de 1,3- butadieno reportados na literatura a partir de etanol, em um único passo, sem a adição de promotores da reação tais como acetaldeído, crotonaldeído ou hidrogênio que são largamente utilizados para a obtenção de uma elevada seletividade em 1,3 -butadieno (TSUCHIDA *et al.*, 2008; JONES *et al.*, 2011; ORDOMSKICH *et al.*, 2012).

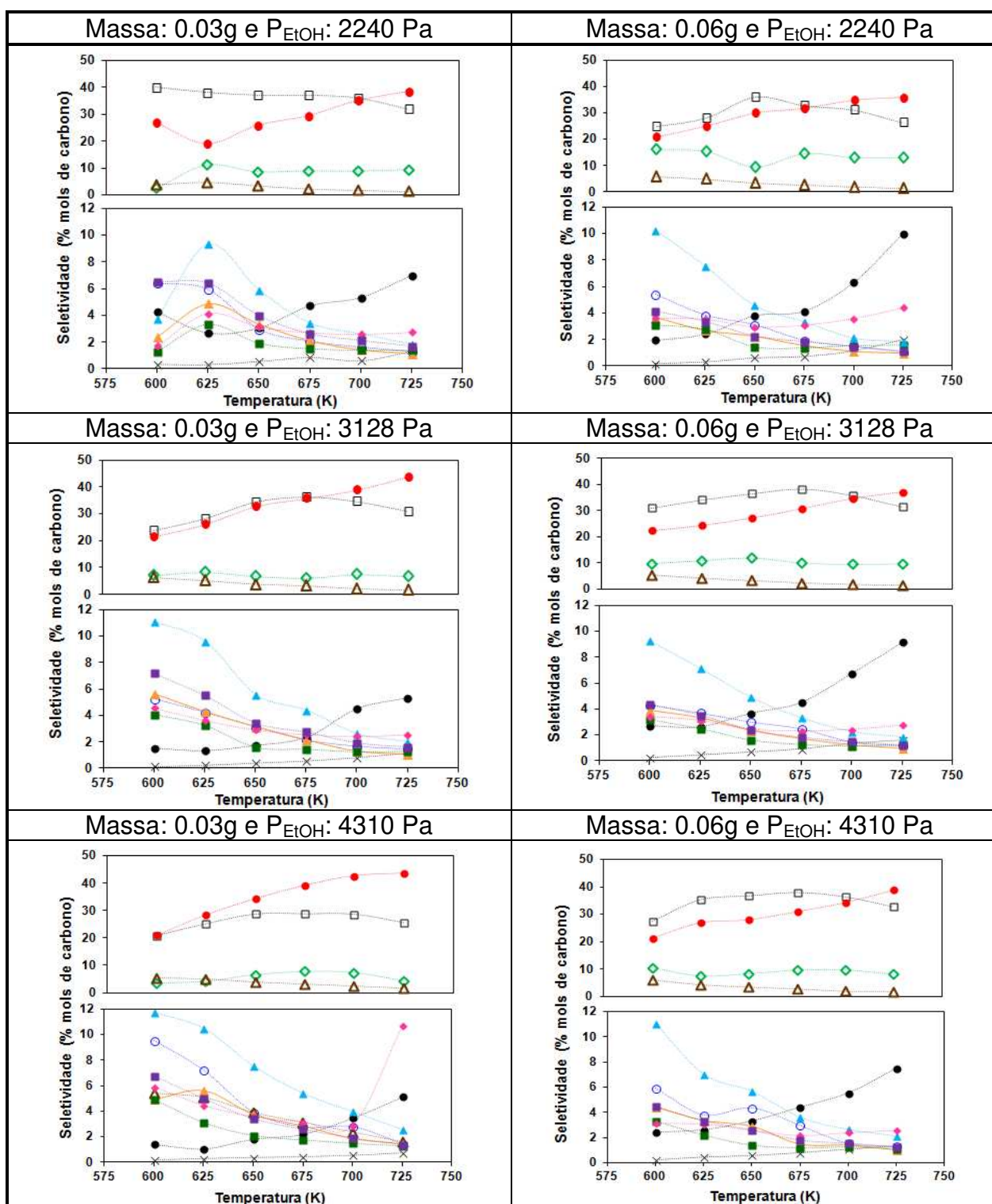


Figura 5. 21: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (1:0)5Mg10Cr. Legenda: tabela 5.20.

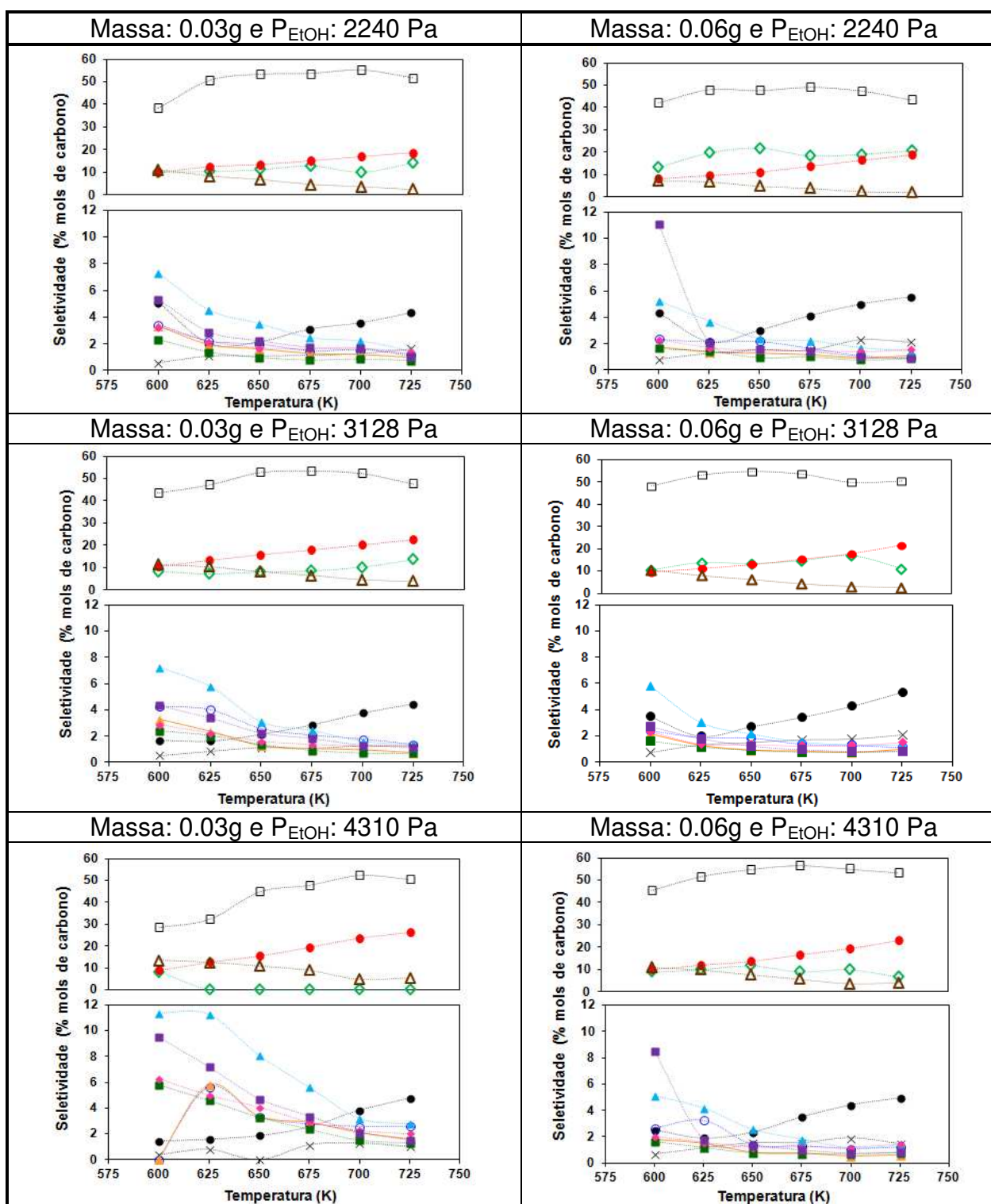


Figura 5. 22: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (50:1)5Mg5Cr. Legenda: tabela 5.20.

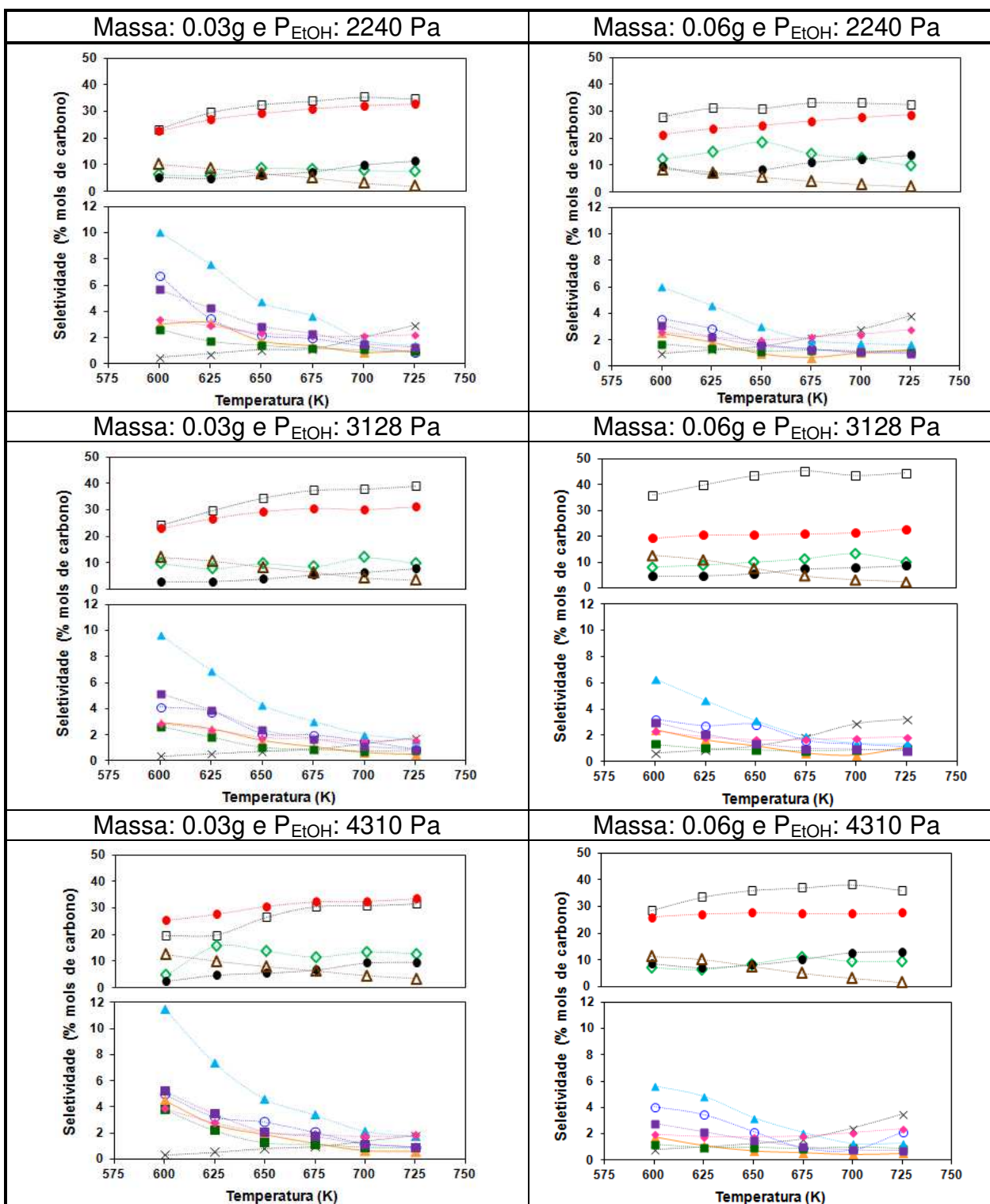


Figura 5. 23: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (50:1)5Mg10Cr. Legenda: tabela 5.20.

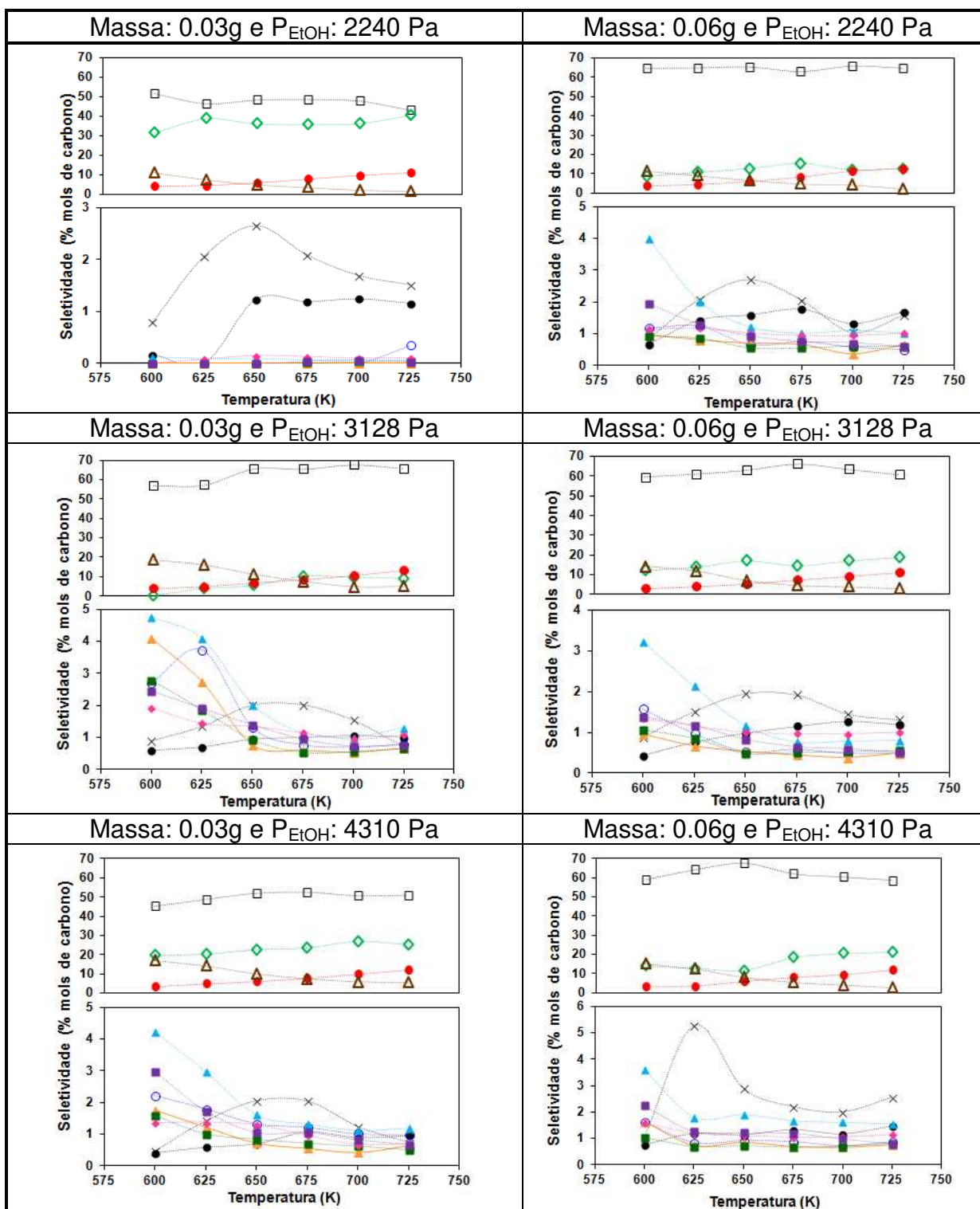


Figura 5. 24: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (15:1)5Mg5Cr. Legenda: tabela 5.20.

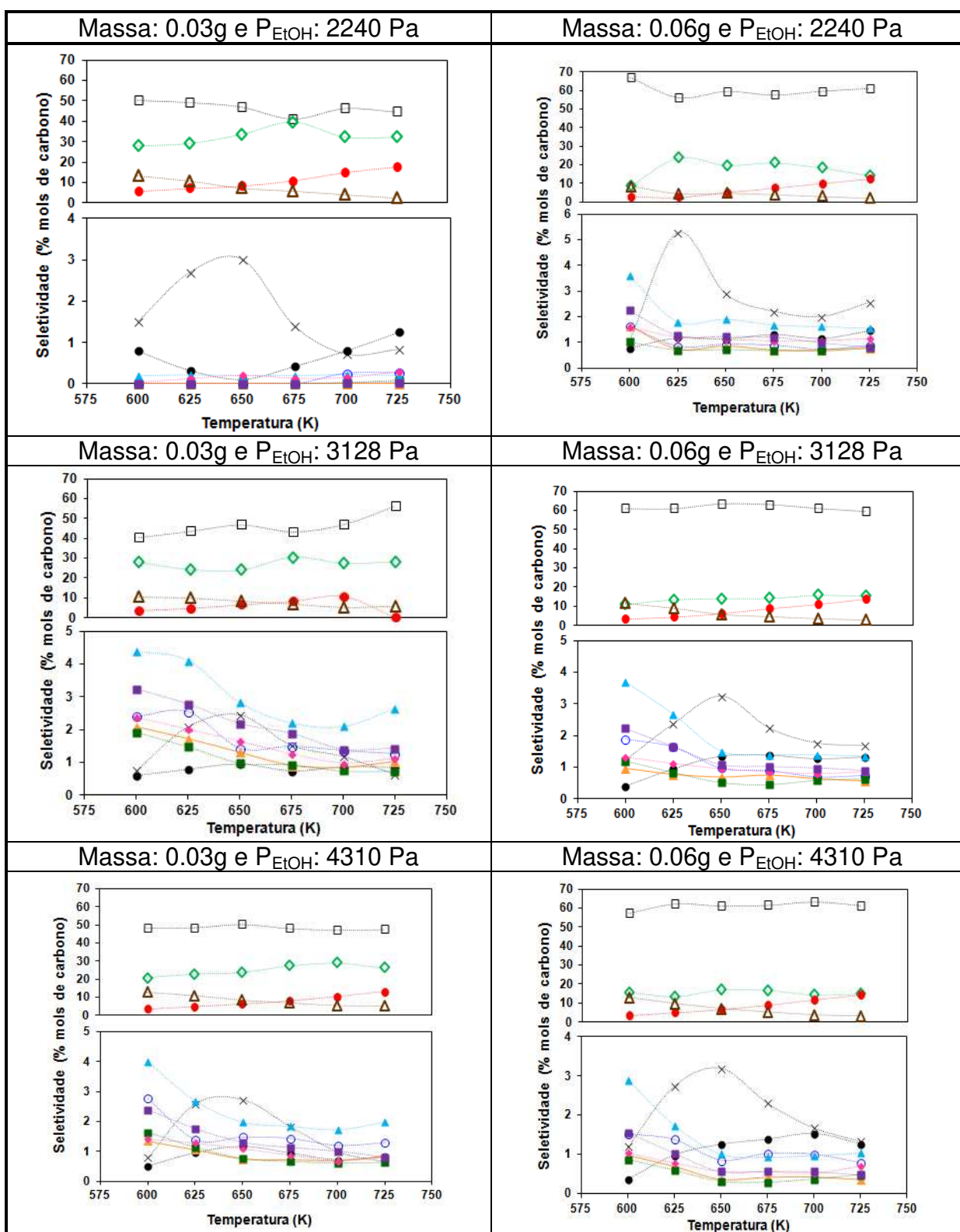


Figura 5. 25: Gráficos de seletividade em base de mols de carbono (%) versus temperatura (K) para o catalisador (15:1)5Mg10Cr. Legenda: tabela 5.20.

A Figura 5.24 apresenta os gráficos de seletividade (%) *versus* temperatura (K) utilizando o catalisador (15:1)5Mg 5Cr. Pode-se observar que os produtos que apresentaram maior seletividade foram o etileno, etano e o dietil-éter. O acetaldeído apresentou uma menor seletividade se comparado com as reações que utilizam os catalisadores com menor quantidade ou sem alumínio estrutural. Sendo assim, a presença maior de alumínio estrutural, levou ao favorecimento das reações de desidratação.

A Figura 5.25 apresenta os gráficos de seletividade (%) *versus* temperatura (K) para o catalisador (15:1)5Mg 10Cr. O mesmo comportamento do catalisador (15:1)5Mg 5Cr, foi observado para este catalisador, ou seja, observa-se uma maior seletividade aos produtos de desidratação. No entanto, o aumento do teor de cromo não favoreceu as reações de desidrogenação.

### 5.2.3- Desativação dos catalisadores

Um dos problemas mais insidiosos em catálise é a perda da atividade catalítica (**a(t)**) que ocorre à medida que a reação se desenvolve sobre o catalisador. Define-se a atividade catalítica do catalisador em um tempo (**t**), **a(t)**, como razão entre a velocidade de reação sobre um catalisador que já foi usado por um tempo **t** e a velocidade de reação sobre um catalisador não usado [Eq. 5.19].

$$\alpha(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)} \quad [5.19]$$

Com o objetivo de avaliar a atividade catalítica dos catalisadores ao longo do tempo, estes foram submetidos a testes de desativação por 48 horas. As condições reacionais foram mantidas constantes, sendo elas, temperatura de reação 725K, vazão do gás de arraste  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , pressão de vapor do reagente 4310 Pa, massa 30mg, altura do leito  $4 \times 10^{-3} \text{ m}$ , razão  $W/F_{\text{EtOH}}$  2,29 g h mol<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 5.26 a 5.28, apresentam-se as curvas da atividade catalítica em função do tempo dos catalisadores (1:0)5Mg5Cr e (1:0)5Mg10Cr; (50:1)5Mg5Cr e (50:1)5Mg10Cr; e (15:1)5Mg5Cr e (15:1)5Mg10Cr. Pode-se observar que, até 500min (~8,5 horas), houve uma queda acentuada da atividade catalítica para todos os catalisadores, porém para o catalisador sem alumínio a queda foi menor se comparada



com os catalisadores com alumínio estrutural. Este fato pode estar relacionado com o aumento dos sítios ativos, causado pela adição de alumínio, provocando assim, uma desativação mais rápida ao longo do tempo.

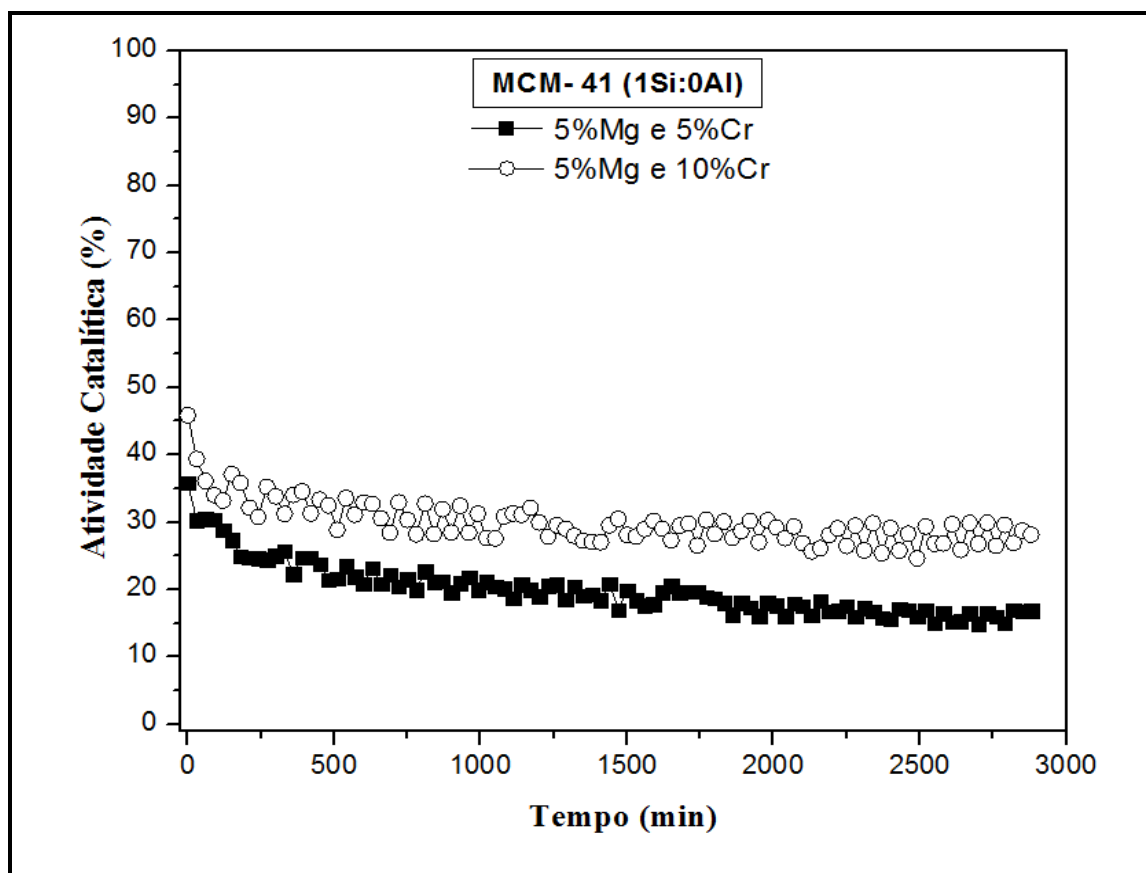


Figura 5. 26: Atividade catalítica em 48 horas dos catalisadores (1:0)5Mg5Cr e (1:0)5Mg10Cr.

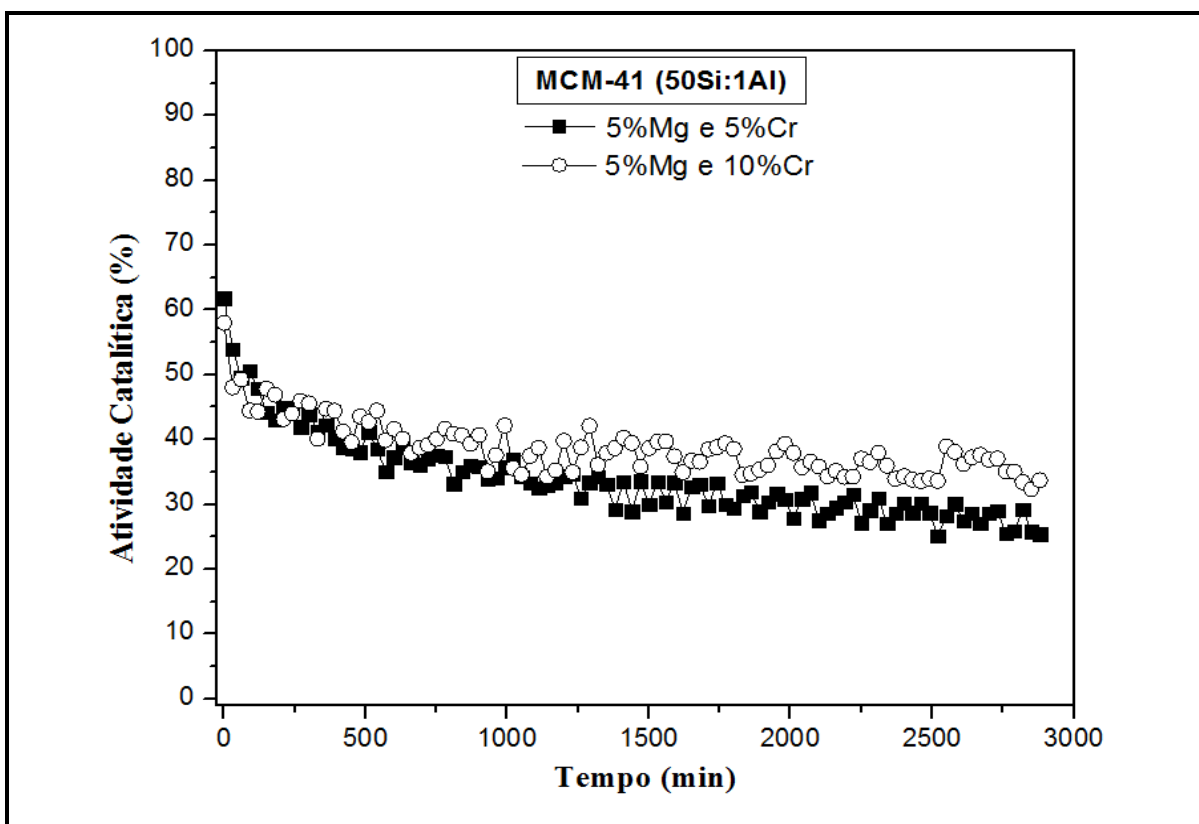


Figura 5. 27: Atividade catalítica em 48 horas dos catalisadores (50:1)5Mg5Cr e (50:1)5Mg10Cr.

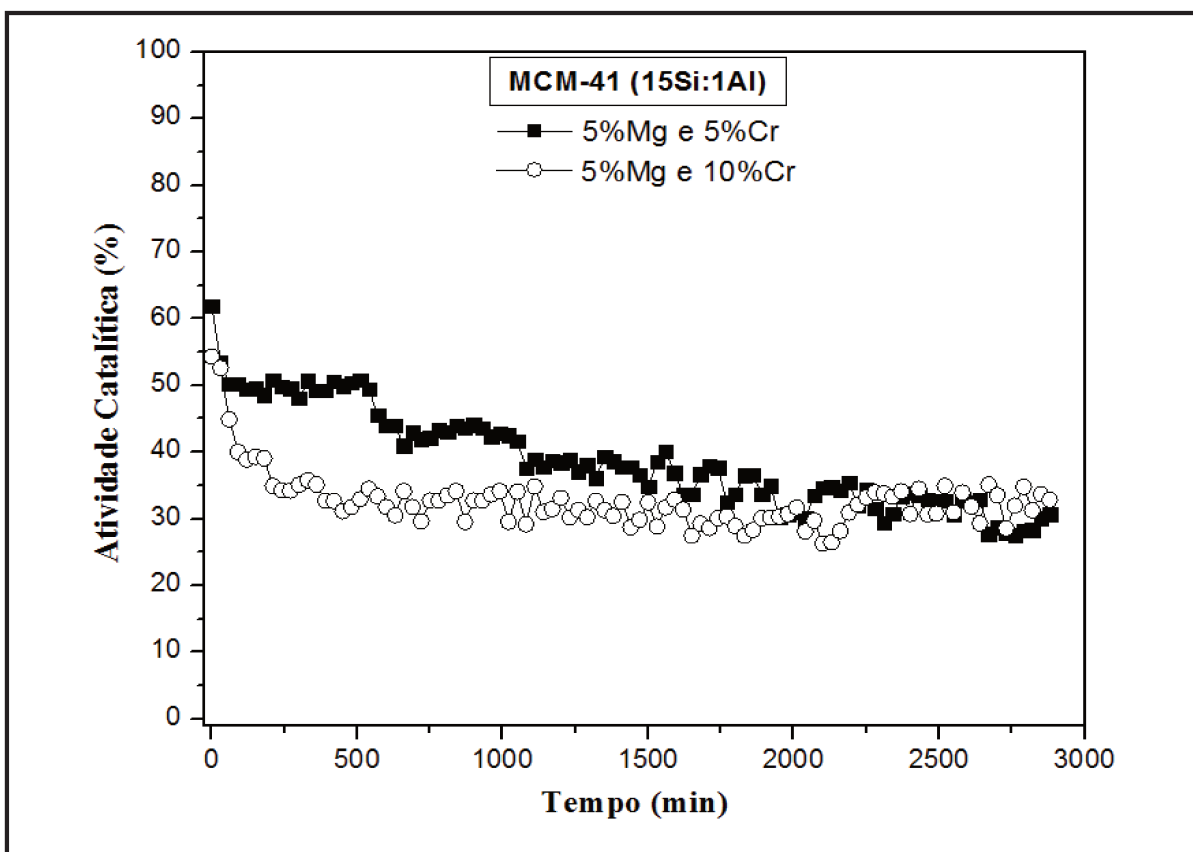


Figura 5. 28: Atividade catalítica em 48 horas dos catalisadores (15:1)5Mg5Cr e (15:1)5Mg10Cr.

A desativação por formação de coque ou entupimento é a perda de atividade mais comum que envolve os hidrocarbonetos. A desativação resulta da deposição de um material carbonáceo (coque) sobre a superfície. A quantidade de coque formado na superfície depois de um tempo  $t$  obedece à seguinte relação empírica [Eq. 5.20].

$$C_c = A \times t^n \quad [5.20]$$

Onde,  $C_c$  é a concentração de carbono na superfície e  $n$  e  $A$  são os parâmetros de entupimento. A forma comumente utilizada entre a atividade catalítica e a quantidade de coque na superfície é [Eq. 5.21]:

$$a = \frac{1}{C_c + 1} \quad [5.21]$$

Em termos de tempo [Eq. 5.22]:

$$\alpha = \frac{1}{A \times t^n + 1} \quad [5.22]$$

Acredita-se que a desativação apresentada durante as reações de etanol é oriunda da formação de coque na superfície das peneiras moleculares. Para os resultados obtidos nos testes de desativação foi realizada a linearização da Equação [5.5], para obtenção dos parâmetros de entupimento A e n (Figura 5.29).

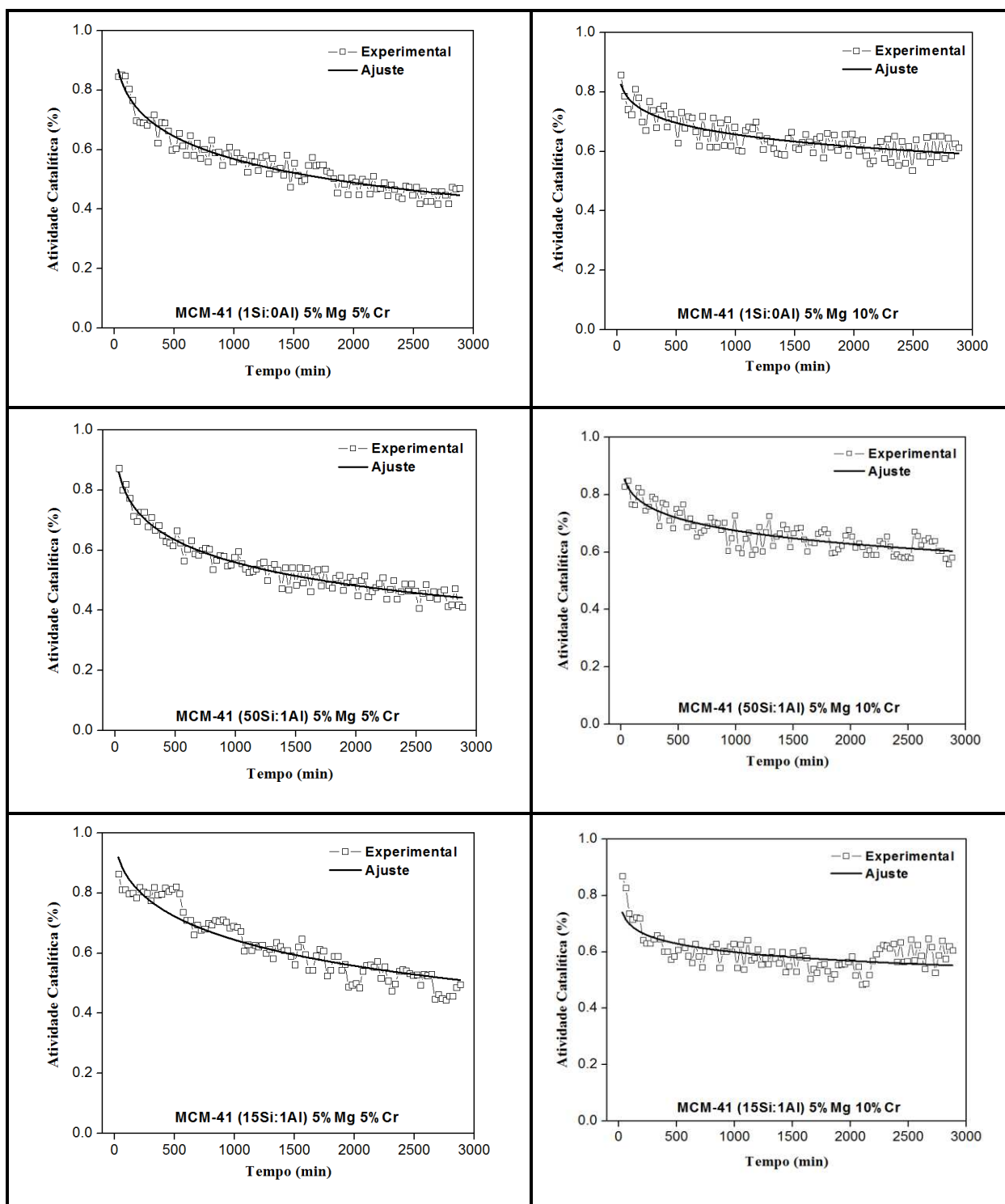


Figura 5. 29: Gráficos dos ajustes da Atividade Catalítica (%) versus Tempo (min).

A Tabela 5.10 apresenta os parâmetros de entupimento obtidos nos ajustes. Pode-se observar que quanto menor for o valor do parâmetro “n”, menor será a

desativação ao longo do tempo e quanto maior for o valor do parâmetro “A” mais rápida será a desativação inicial.

Tabela 5. 10: Parâmetros de entupimento (A e n).

Catalisador	Parâmetros de Entupimento	
	A	n
(1:0) 5Mg 5Cr	0.0315	0.461
(1:0) 5Mg 10Cr	0.0885	0.257
(50:1) 5Mg 5Cr	0.0365	0.445
(50:1) 5Mg 10Cr	0.0639	0.293
(15:1) 5Mg 5Cr	0.0150	0.522
(15:1) 5Mg 10Cr	0.1889	0.183

#### 5.2.4- Balanço de Carbono

O balanço de carbono foi utilizado para validação das reações. O número de mols de carbono do reagente deveria ser igual à somatória do número de mols de carbono dos produtos.

A equação do balanço de carbono ficou definida de acordo com a quantidade de carbono presente em cada espécie na entrada e na saída do reator, sendo:

$$(N_A^0 \times 2) = \Sigma (N_A \times 2) + (N_O \times 2) + (N_M \times 1) + (N_E \times 2) + (N_P \times 3) + (N_m \times 3) + (N_{A'} \times 2) + \dots \\ \dots + (N_B \times 4) + (N_a \times 3) + (N_{EE} \times 4) + (N_p \times 3) + (N_b \times 4) + (N_{AE} \times 4) + (N_C \times 4) + (N_{Bb} \times 4)$$

Onde,

$N_A^0$  = número de mols de EtOH na entrada;

$N_A$  = número de mols de EtOH na saída;

$N_O$  = número de mols de etileno na saída;

$N_M$  = número de mols de metano na saída;

$N_E$  = número de mols de etano na saída;

$N_P$  = número de mols de propeno na saída;

$N_m$  = número de mols de metanol na saída;

$N_{A'}$  = número de mols de acetaldeído na saída;

$N_B$  = número de mols de 1,3- butadieno na saída;

$N_a$  = número de mols de acetona na saída;

$N_{EE}$  = número de mols de dietil-éter na saída;

$N_p$  = número de mols de propanol na saída;  
 $N_b$  = número de mols de butiraldeído na saída;  
 $N_{AE}$  = número de mols de acetato de etila na saída;  
 $N_c$  = número de mols de crotonaldeído na saída;  
 $N_{Bb}$  = número de mols de butanol na saída;

Sendo assim, tomando como exemplo a reação utilizando o catalisador (1:0)5Mg 10Cr, com pressão parcial de etanol 2240 Pa, massa de 0.06 g e vazão do gás de arraste de  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.11 para o balanço de carbono. Observa-se que, com o aumento da temperatura o erro relativo no balanço de carbono aumenta. Acredita-se que esta diferença entre a quantidade de carbono alimentada e a quantidade de carbono na saída do reator (após a reação) está relacionada à formação de coque na superfície do catalisador.

Tabela 5. 11: Balanço de carbono.

Temperatura (K)	Nº Mol de C (EtOH- entrada)	Nº Mol de C ( $\Sigma$ (produtos)- saída)	Balanço de Carbono	Erro Relativo (%)
600	$1.08 \times 10^{-6}$	$1.05 \times 10^{-6}$	$3.22 \times 10^{-8}$	3.0
625		$1.03 \times 10^{-6}$	$5.18 \times 10^{-8}$	4.8
650		$9.90 \times 10^{-7}$	$9.24 \times 10^{-8}$	8.5
675		$9.76 \times 10^{-7}$	$1.06 \times 10^{-7}$	10.0
700		$9.46 \times 10^{-7}$	$1.36 \times 10^{-7}$	12.5
725		$9.52 \times 10^{-7}$	$1.30 \times 10^{-7}$	12.0

Os resultados do balanço de carbono e das percentagens referentes aos erros relativos, de todas as reações realizadas em todas as condições são apresentados em ANEXO.

Foram realizadas análises termogravimétricas de algumas amostras que apresentaram o maior erro relativo no balanço de carbono. Os perfis das curvas da análise termogravimétrica das amostras pré-reação e pós-reação são mostrados nas Figuras 5.30 à 5.32. As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante, na faixa de temperatura de 298 até 973 K.

Os perfis analisados, referentes às amostras antes da reação apresentaram apenas uma perda de massa significativa em 423 K que está relacionada à perda de água. E os perfis analisados em amostras pós-reação apresentaram duas perdas de massa significativas, sendo uma em 423 K referente à perda de água e outra após esta temperatura referente às espécies carbonáceas (coque) depositadas na superfície do

catalisador durante a reação (Tabela 5.12). Com estes dados foi possível calcular a percentagem da superfície coberta com coque após as reações e também correlacionar os valores dos erros relativos obtidos nos balanços de carbono durante as reações.

Tabela 5. 12: Dados da análise térmica dos catalisadores de MCM-41 pré e pós-reação.

Catalisadores	Perda de massa (%)		
	< 423 K	423 – 973 K	TOTAL
pré-reação (1:0)5Mg 5Cr	11.35	-	<b>11.35</b>
pós-reação (1:0)5Mg 5Cr	7.91	3.96	<b>11.87</b>
pré-reação (1:0)5Mg 10Cr	9.61	-	<b>9.61</b>
pós-reação (1:0)5Mg 10Cr	8.77	3.73	<b>12.5</b>
pré-reação (50:1)5Mg 5Cr	14.66	-	<b>14.66</b>
pós-reação (50:1)5Mg 5Cr	7.12	5.34	<b>12.46</b>
pré-reação (50:1)5Mg 10Cr	17.37	-	<b>17.37</b>
pós-reação (50:1)5Mg 10Cr	7.36	4.21	<b>11.57</b>
pré-reação (15:1)5Mg 5Cr	14.92	-	<b>14.92</b>
pós-reação (15:1)5Mg 5Cr	9.23	9.38	<b>18.61</b>
pré-reação (15:1)5Mg 10Cr	14.67	-	<b>14.67</b>
pós-reação (15:1)5Mg 10Cr	7.65	9.74	<b>17.39</b>



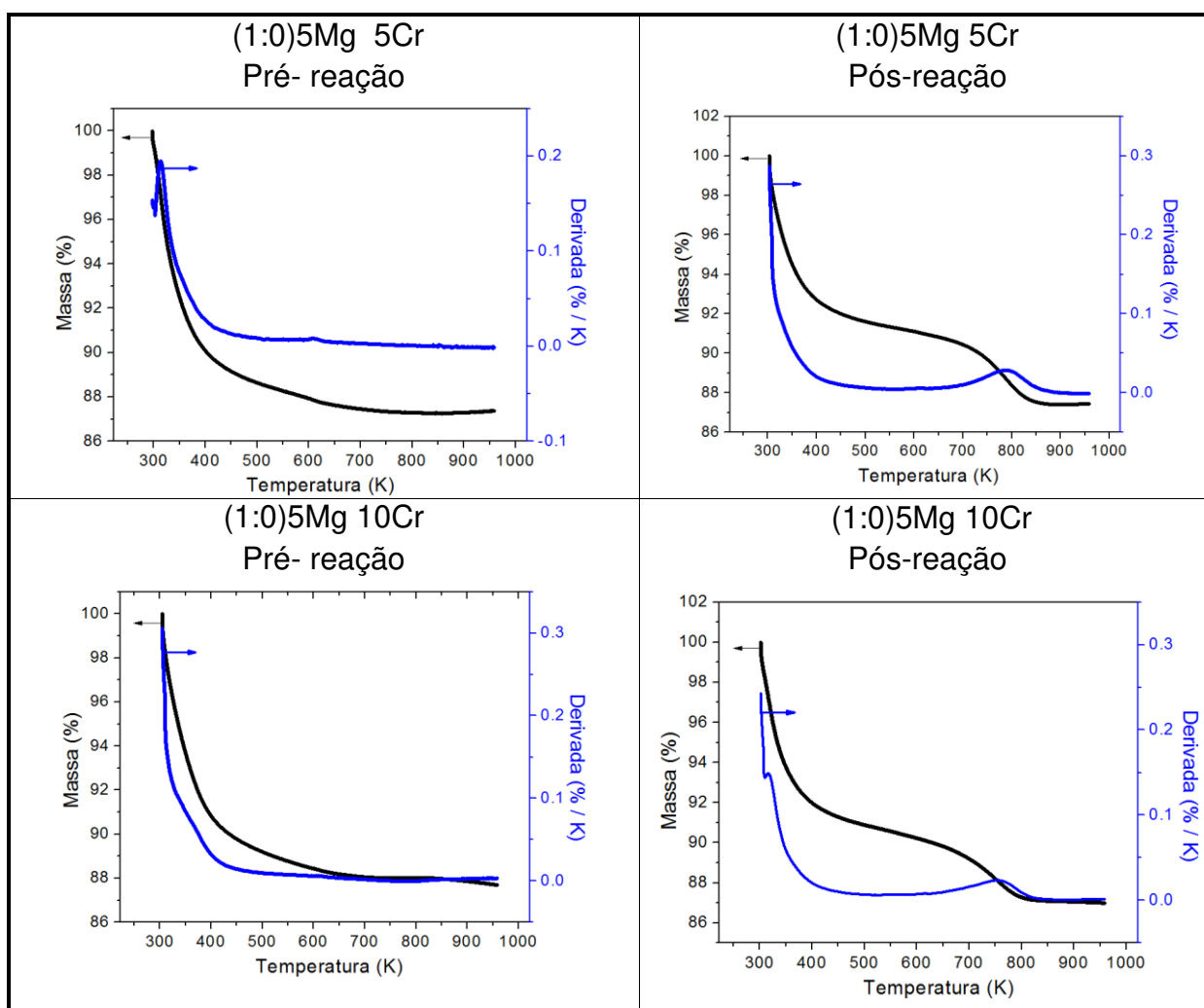


Figura 5. 30: Perfis da análise térmica dos sólidos pré e pós-reação dos catalisadores (1:0)5Mg 5-10Cr.

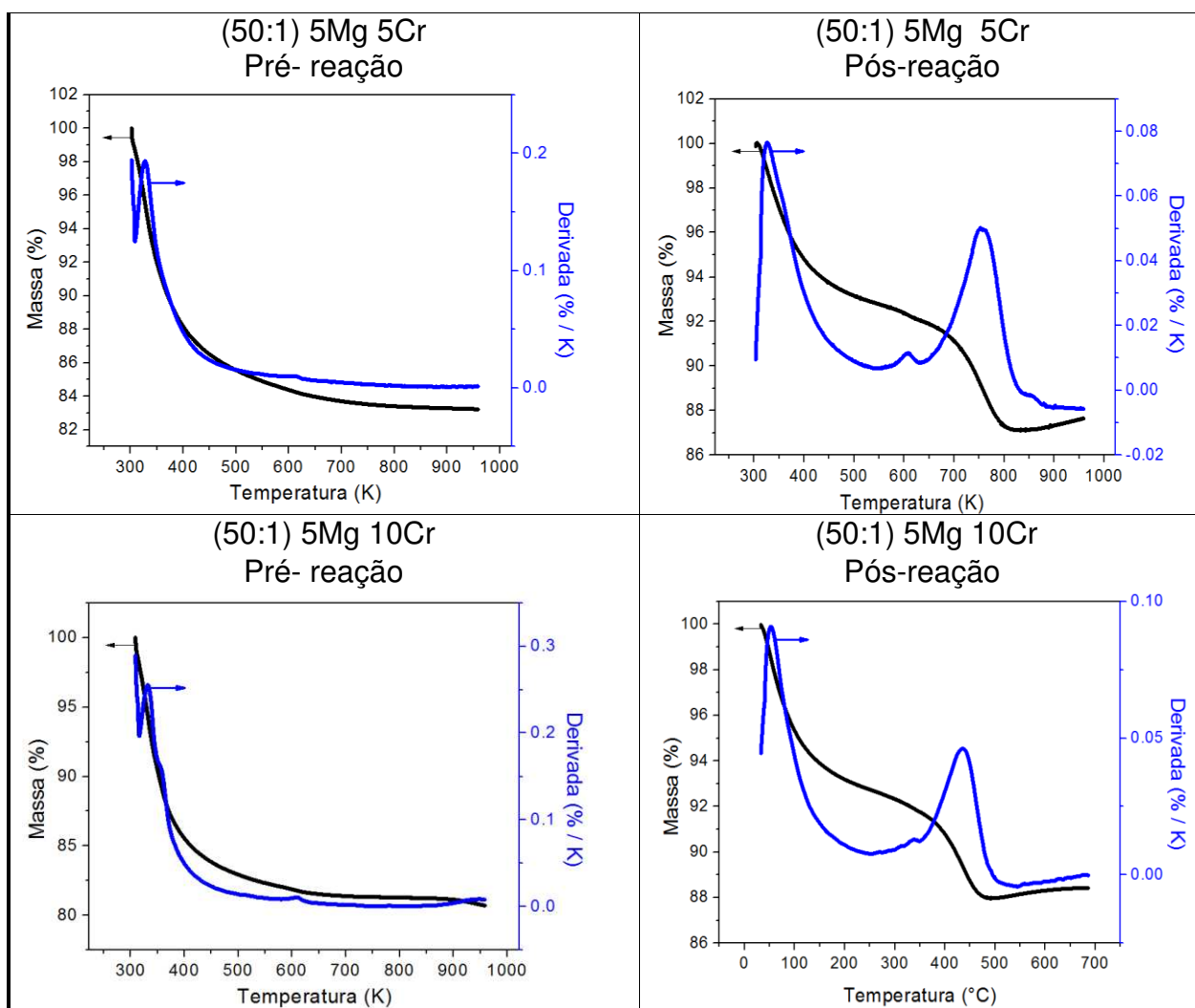


Figura 5. 31: Perfis da análise térmica dos sólidos pré e pós-reação dos catalisadores (50:1)5Mg 5-10Cr.

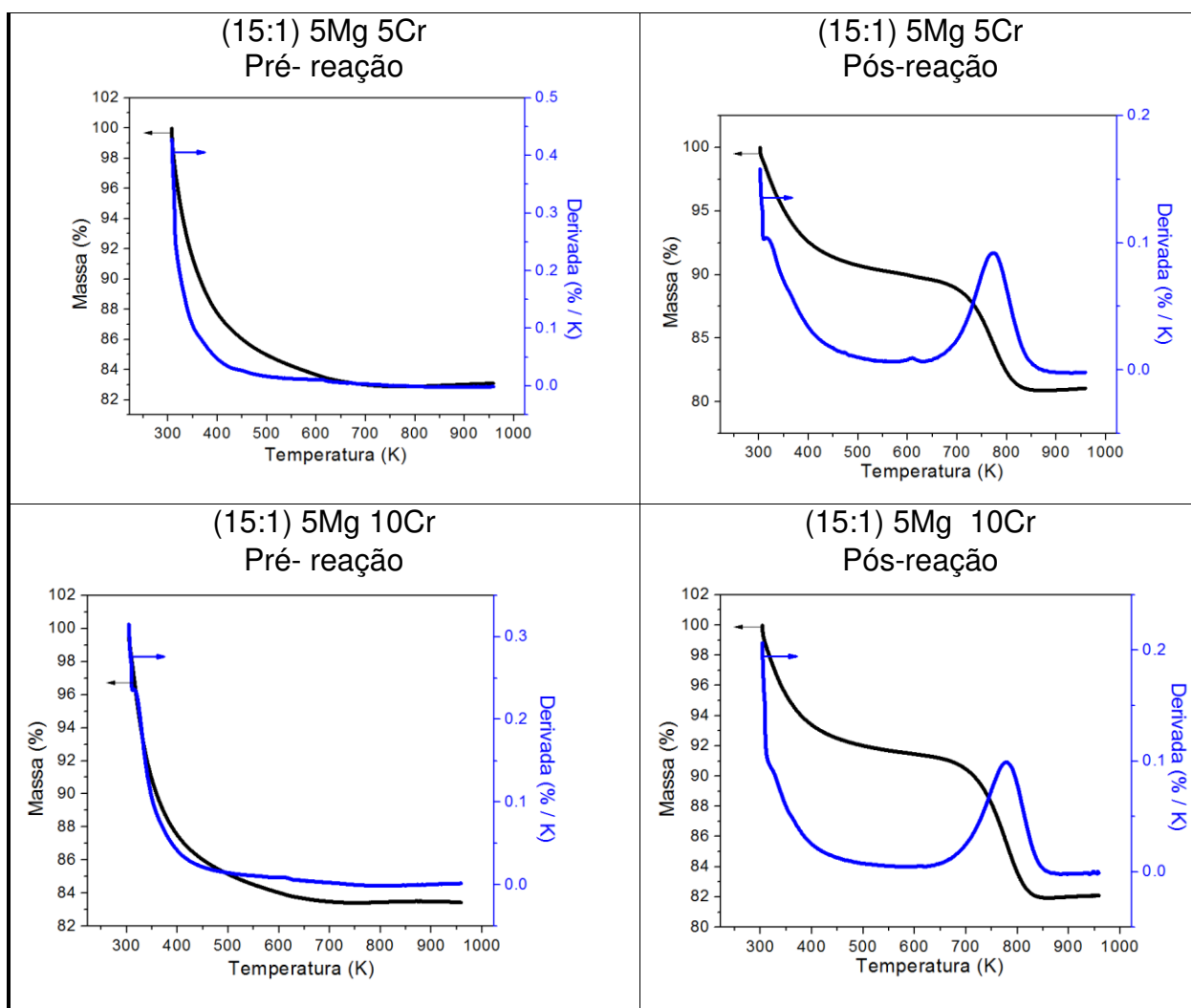


Figura 5. 32: Perfis da análise térmica dos sólidos pré e pós-reação dos catalisadores (15:1)5Mg 5-10Cr.

### 5.2.5- Efeitos Difusivos

Em processos de catálise heterogênea envolvendo reagentes e produtos gasosos na presença de um catalisador sólido, geralmente suportado, acontecem fenômenos de transferência de massa e calor, que influenciam o comportamento cinético da reação e, portanto, à taxa global de reação.

Quando a partícula de um catalisador sólido é mantida em contato com o gás reagente duas etapas de transferência de massa ocorrem. Na primeira, conhecida como transferência de massa externa, o gás é transportado para a superfície do sólido, onde a reação acontece, e logo o produto obtido é transportado novamente desde a

superfície para a corrente do fluido. Na segunda etapa, denominada transferência de massa interna, o reagente é transportado por difusão desde a superfície externa do catalisador para o interior do mesmo.

Os resultados de conversão obtidos nas diferentes reações desenvolvidas indicam um aumento pouco significativo da taxa global de reação com o aumento de massa de catalisador e da temperatura de reação, o qual pode ser atribuído a problemas de transferência de massa.

No presente trabalho, para avaliar as limitações causadas pela transferência de massa interna, utilizou-se o critério de Weisz-Prater, conforme a [Eq. 5.23]:

$$C_{wp} = \frac{\rho_{part} \times r_S \times R^2}{D_e \times C_{A_s}} \quad [5.23]$$

Onde:

$C_{wp}$  = constante de Weisz-Prater;

R = raio da partícula [cm];

$r_S$  = taxa global da reação [ $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ];

$\rho_{part}$  = densidade da partícula porosa [ $\text{g cm}^{-3}$ ];

$D_e$  = difusividade efetiva [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ];

$C_{A_s}$  = concentração de etanol na superfície do catalisador [ $\text{mol cm}^{-3}$ ];

O critério de Weisz-Prater considera que a transferência de massa interna não é significativa durante a reação e, conseqüentemente, não há gradiente de concentração no interior da partícula quando a seguinte relação é satisfeita:

$$C_{wp} \leq 1$$

Porém, se o valor da constante de Weisz-Prater for maior que um, a reação apresenta limitações de transferência de massa interna.

Na Tabela 5.13, são apresentados os valores da constante de Weisz-Prater ( $C_{wp}$ ) para os catalisadores (1:0)5Mg 5Cr e (1:0) 5Mg 10Cr. Pode-se observar que em temperaturas abaixo de 625 K os valores da  $C_{wp}$  apresentaram-se inferiores a um, pelo qual pode-se considerar que até esta temperatura não existiram limitações de transferência de massa interna, enquanto acima desta temperatura pode-se considerar o contrário.

Tabela 5. 13: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa interna (TMI) nas temperaturas (K).

<b>Catalisador: (1:0) 5Mg e 5Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	Constante de Weisz-Prater (C <sub>wp</sub> ) Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
19	0.2038	2240	0.06	0.53	0.88	1.24	1.65	2.56	2.46
1	0.1023		0.03	0.54	0.85	1.33	2.17	3.55	4.04
25	0.2029	3128	0.06	0.45	0.48	0.68	0.95	1.19	1.42
7	0.1009		0.03	0.45	0.66	1.19	1.89	3.16	3.77
31	0.2001	4310	0.06	0.32	0.41	0.62	1.01	1.44	1.55
13	0.1000		0.03	0.38	0.60	0.90	1.44	2.40	2.86

<b>Catalisador: (1:0) 5Mg e 10Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	Constante de Weisz-Prater (C <sub>wp</sub> ) Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
20	0.2045	2240	0.06	0.51	0.72	1.30	1.82	2.86	4.34
2	0.1023		0.03	0.50	0.82	1.57	3.08	5.25	8.24
26	0.2033	3128	0.06	0.37	0.46	0.74	1.20	1.87	2.56
8	0.1013		0.03	0.42	0.69	1.38	2.12	4.10	5.69
32	0.2001	4310	0.06	0.29	0.48	0.66	1.04	1.53	1.83
14	0.1006		0.03	0.29	0.57	0.99	1.54	2.56	3.84

Na Tabela 5.14, são apresentados os valores da C<sub>wp</sub> para os catalisadores (50:1)5Mg 5Cr e (50:1) 5Mg 10Cr. Observa-se um comportamento semelhante ao apresentado pelo catalisador sem Al, ou seja, em todas as reações com este catalisador até a temperatura de 625 K os valores da C<sub>wp</sub> foram menores que um, exceto na reação 3 a 625 K. Da mesma maneira, com o aumento da temperatura os valores da C<sub>wp</sub> aumentam para estes catalisadores.

Tabela 5. 14: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa interna (TMI) nas temperaturas (K).

<b>Catalisador: (50:1) 5Mg 5Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	Constante de Weisz-Prater (C <sub>wp</sub> ) Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
21	0.2045	2240	0.06	0.60	0.72	0.97	1.21	1.76	1.71
3	0.1023		0.03	0.59	1.18	1.63	2.66	2.94	5.75
27	0.2036	3128	0.06	0.47	0.71	0.92	1.25	1.56	1.68
9	0.1012		0.03	0.46	0.70	1.26	1.90	3.23	3.92
33	0.2005	4310	0.06	0.41	0.52	0.75	1.00	1.43	1.31
15	0.1002		0.03	0.39	0.63	1.06	1.61	2.99	3.12

<b>Catalisador: (50:1) 5Mg 10Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	Constante de Weisz-Prater (C <sub>wp</sub> ) Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
22	0.2042	2240	0.06	0.50	0.67	0.98	1.48	1.83	2.32
4	0.1023		0.03	0.49	0.76	1.36	2.22	6.00	15.64
28	0.2029	3128	0.06	0.42	0.56	0.82	1.28	1.70	1.82
10	0.1016		0.03	0.34	0.56	1.14	1.99	4.59	6.58
34	0.2005	4310	0.06	0.45	0.59	0.90	1.37	1.98	2.46
16	0.0998		0.03	0.28	0.46	0.92	1.52	3.32	5.05

Na Tabela 5.15, são apresentados os valores da C<sub>wp</sub> para os catalisadores (15:1)5Mg 5Cr e (15:1)5Mg 10Cr. Observa-se para estes catalisadores que os valores da C<sub>wp</sub> foram menores que um até a temperatura de 600 K. Porém, nas temperaturas maiores isso não foi observado, considerando que as reações foram limitadas por problemas difusionais.

Os resultados obtidos mediante o critério matemático de Weisz-Prater são condizentes com os resultados experimentais observados para todos os catalisadores.

Tabela 5.15: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa interna (TMI) nas temperaturas (K).

<b>Catalisador: (15:1) 5Mg 5Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	Constante de Weisz-Prater (C <sub>wp</sub> ) Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
23	0.2045	2240	0.06	0.83	1.05	1.39	1.69	1.81	2.26
5	0.1023		0.03	0.85	1.05	1.50	1.80	2.49	2.80
29	0.2016	3128	0.06	0.75	0.95	1.44	1.91	1.99	2.12
11	0.1019		0.03	0.77	1.37	4.49	18.83	23.33	27.84
35	0.2004	4310	0.06	0.64	0.82	1.10	1.30	1.42	1.61
17	0.1002		0.03	0.58	0.81	1.43	1.97	2.93	2.97

<b>Catalisador: (15:1) 5Mg 10Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	Constante de Weisz-Prater (C <sub>wp</sub> ) Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
24	0.2045	2240	0.06	0.84	1.36	1.26	1.41	1.69	1.91
6	0.1023		0.03	0.87	1.68	4.83	7.61	25.79	61.59
30	0.2005	3128	0.06	0.72	0.95	1.36	1.57	1.79	1.98
12	0.1017		0.03	0.59	0.75	1.07	1.46	2.26	2.43
36	0.2012	4310	0.06	0.58	0.92	1.19	1.47	1.70	1.76
18	0.1002		0.03	0.50	0.71	1.05	1.22	1.50	1.53

Para avaliação de possíveis limitações durante a transferência de massa externa utilizou-se como critério o resultado da diferença percentual entre as concentrações do reagente próxima à superfície do sólido e a concentração distante da superfície do sólido, conforme a [Eq. 5.24]:

$$\left( \frac{(C_{A0} - C_{As})}{C_{A0}} \right) \times 100 \quad [5.24]$$

Onde:

C<sub>As</sub>= concentração de etanol próxima à superfície externa [mol cm<sup>-3</sup>];

C<sub>A0</sub>= concentração de etanol longe da partícula [mol cm<sup>-3</sup>];

As Tabelas 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam os valores obtidos das diferenças percentuais entre as concentrações do etanol próximo e distante da superfície.

Tabela 5. 16: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa externa (TME) nas temperaturas (K).

<b>Catalisador: (1:0) 5Mg 5Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	$\left(\frac{C_{A0}-C_{As}}{C_{A0}}\right) \times 100$ Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
19	0.2038	2240	0.06	10.72	15.90	20.41	24.63	32.67	30.94
1	0.1023		0.03	10.80	15.41	21.55	30.02	40.24	42.46
25	0.2029	3128	0.06	9.16	9.34	12.36	15.79	18.47	20.60
7	0.1009		0.03	9.27	12.35	19.61	27.17	37.47	40.76
31	0.2001	4310	0.06	6.77	8.05	11.30	16.60	21.38	21.98
13	0.1000		0.03	7.90	11.36	15.60	22.15	31.23	34.28

<b>Catalisador: (1:0) 5Mg 10Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	$\left(\frac{C_{A0}-C_{As}}{C_{A0}}\right) \times 100$ Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
20	0.2045	2240	0.06	11.14	14.55	22.67	28.27	37.28	46.48
2	0.1023		0.03	10.90	16.24	26.16	40.06	52.20	62.26
26	0.2033	3128	0.06	8.42	9.86	14.35	20.66	28.04	33.87
8	0.1013		0.03	9.44	13.92	23.82	31.46	46.00	53.22
32	0.2001	4310	0.06	6.68	10.21	12.96	18.43	24.16	26.78
14	0.1006		0.03	6.76	11.85	18.22	24.98	34.70	43.40



Tabela 5. 17: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa externa (TME) nas temperaturas (K).

<b>Catalisador: (50:1) 5Mg 5Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	$\left(\frac{C_{A0}-C_{A1}}{C_{A0}}\right) \times 100$ Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
21	0.2045	2240	0.06	24.14	26.64	31.99	35.85	43.91	42.25
3	0.1023		0.03	23.83	37.28	44.02	55.22	56.68	71.07
27	0.2036	3128	0.06	19.84	26.31	30.70	36.70	40.94	41.81
9	0.1012		0.03	19.54	26.11	37.89	46.78	58.95	62.63
33	0.2005	4310	0.06	17.84	20.73	26.57	31.66	38.74	35.88
15	0.1002		0.03	17.09	24.16	33.88	42.61	57.03	57.07

<b>Catalisador: (50:1) 5Mg 10Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	$\left(\frac{C_{A0}-C_{A1}}{C_{A0}}\right) \times 100$ Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
22	0.2042	2240	0.06	20.97	25.47	32.23	40.81	44.99	49.92
4	0.1023		0.03	20.83	27.79	39.85	50.85	72.84	87.04
28	0.2029	3128	0.06	18.11	22.02	28.44	37.32	43.17	43.90
10	0.1016		0.03	15.48	22.11	35.62	48.09	67.21	73.84
34	0.2005	4310	0.06	19.13	23.09	30.27	38.98	46.87	51.36
16	0.0998		0.03	12.76	18.83	30.93	41.34	59.65	68.39

Tabela 5. 18: Parâmetros determinados para identificação de problemas com transferência de massa externa (TME) nas temperaturas (K).

<b>Catalisador: (15:1) 5Mg 5Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	$\left(\frac{C_{A0}-C_{A1}}{C_{A0}}\right) \times 100$ Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
23	0.2045	2240	0.06	40.17	44.93	50.71	54.56	55.23	59.70
5	0.1023		0.03	40.91	44.94	52.69	56.12	62.91	64.75
29	0.2016	3128	0.06	38.02	42.54	51.67	57.55	57.59	58.08
11	0.1019		0.03	38.38	51.57	76.90	93.05	102.37	98.08
35	0.2004	4310	0.06	34.34	38.79	44.85	47.97	49.24	51.38
17	0.1002		0.03	32.04	38.53	51.48	58.33	66.64	66.05

<b>Catalisador: (15:1) 5Mg 10Cr</b>									
Reação Nº	W/F (g h mol <sup>-1</sup> )	P <sub>V(ETOH)</sub> (Pa)	W (g)	$\left(\frac{C_{A0}-C_{A1}}{C_{A0}}\right) \times 100$ Temperatura (K)					
				600	625	650	675	700	725
24	0.2045	2240	0.06	37.10	47.58	44.60	46.26	49.77	51.87
6	0.1023		0.03	37.76	52.78	75.49	82.31	93.80	102.97
30	0.2005	3128	0.06	33.39	38.75	46.49	48.89	51.21	52.66
12	0.1017		0.03	29.10	33.43	40.65	47.13	57.02	57.83
36	0.2012	4310	0.06	28.90	37.93	43.22	47.21	49.91	49.81
18	0.1002		0.03	26.03	31.97	40.14	42.67	46.70	46.28

### 5.2.6- Taxa Global de Reação

As taxas globais de reação para a conversão de etanol usando os catalisadores de magnésio e cromo suportados em MCM-41 foram determinadas de acordo com a [Eq. 4.14], como já descrita no Cap. IV. Os perfis e as tabelas com os valores das taxas globais de reação para todos os catalisadores foram apresentadas em ANEXO.

Na Figura 5.33 foram apresentados os perfis da taxa global de reação com o incremento da temperatura, obtidos com os diferentes catalisadores estudados nas reações com massa de 0.06g e pressão parcial de etanol de 2240 Pa (W/F=0.2045).

Pode-se observar que, o aumento da quantidade de alumínio estrutural na MCM-41 produziu um aumento na taxa global de reação, o qual pode estar associado à maior quantidade de sítios ativos proporcionados por este metal.

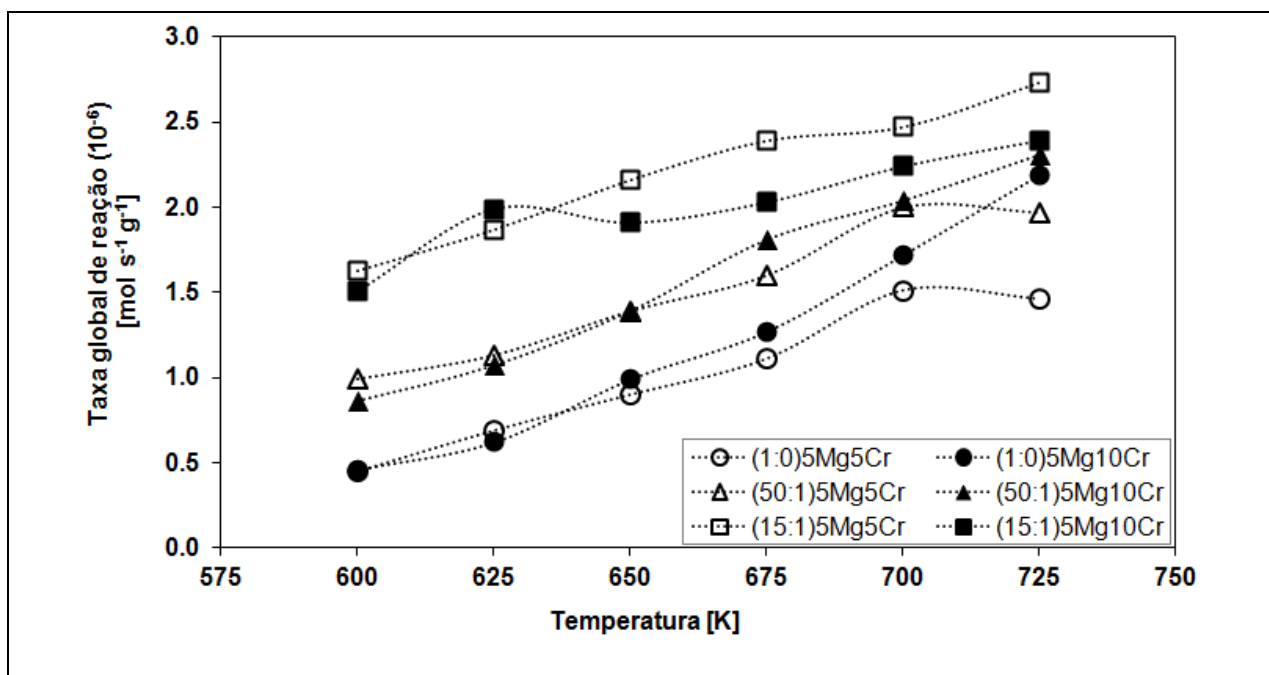


Figura 5. 33: Taxa global de reação versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com  $W/F= 0.2045$ .

### 5.2.7- Taxa de giro (TOR)

A taxa de giro ( $s^{-1}$ ), ou *turnover rate* (TOR), foi determinada através da razão entre a taxa de reação [ $mol\ s^{-1}\ g^{-1}$ ] e a área superficial (método B.E.T.) ( $m^2\ g^{-1}$ ) e o número total de sítios do catalisador ( $molécula\ m^{-2}$ ). Os valores das taxas de giro foram apresentados em função dos sítios ácidos, sítios básicos e sítios totais (ácidos + básicos), conforme [Eq(s). 5.25 - 5.27].

$$TOR = \frac{r_{EtOH} \times n^{\circ} \text{ de Avogadro}}{\text{área BET} \times n^{\circ} \text{ sítios ácidos}} \quad [5.25]$$

$$TOR = \frac{r_{EtOH} \times n^{\circ} \text{ de Avogadro}}{\text{área BET} \times n^{\circ} \text{ sítios básicos}} \quad [5.26]$$

$$TOR = \frac{r_{EtOH} \times n^{\circ} \text{ de Avogadro}}{\text{área BET} \times n^{\circ} \text{ sítios totais}} \quad [5.27]$$

As Figuras 5.34 à 5.36 apresentam os perfis das taxas de giro com o incremento da temperatura, obtido para os diferentes catalisadores estudados na reação com massa de 0.06g e pressão parcial de etanol de 2240Pa ( $W/F=0.2045$ ). Os perfis e as tabelas com os valores das taxas de giro obtidas para todos os catalisadores em todas as condições foram apresentadas em ANEXO.

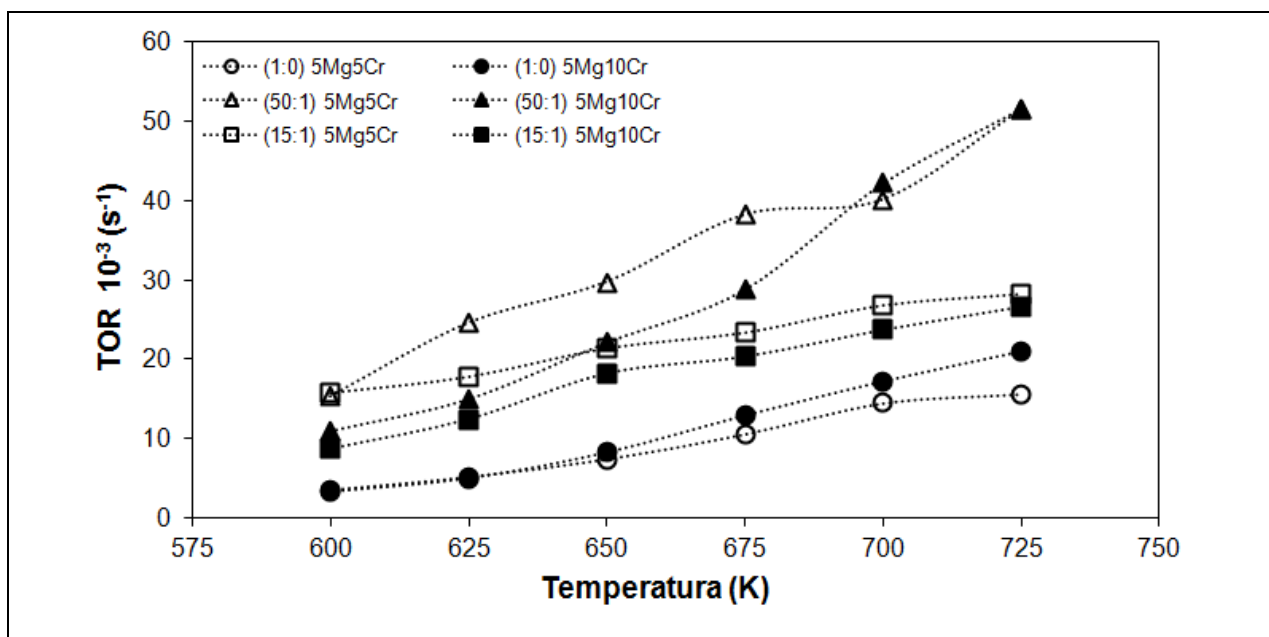


Figura 5. 34: TOR (s<sup>-1</sup>) (sítios ácidos) versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com  $P_{EtOH}= 2240Pa$ ,  $m=0.03g$ .

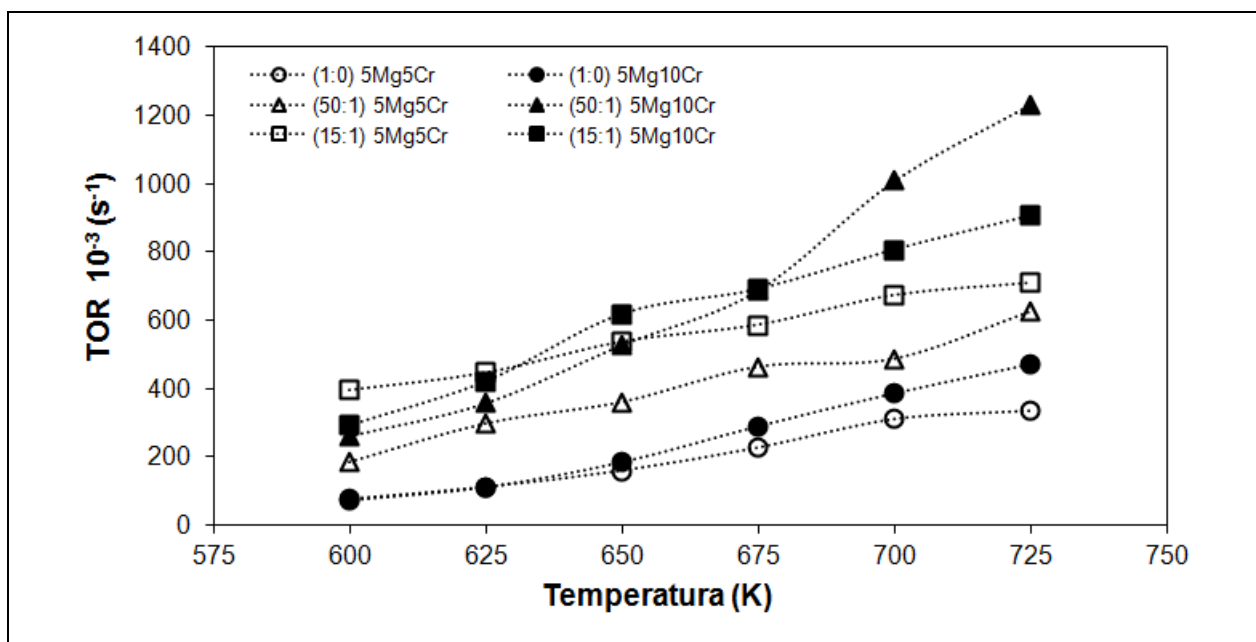


Figura 5. 35: TOR (s<sup>-1</sup>) (sítios básicos) versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com  $P_{EtOH}= 2240Pa$ ,  $m=0.03g$ .

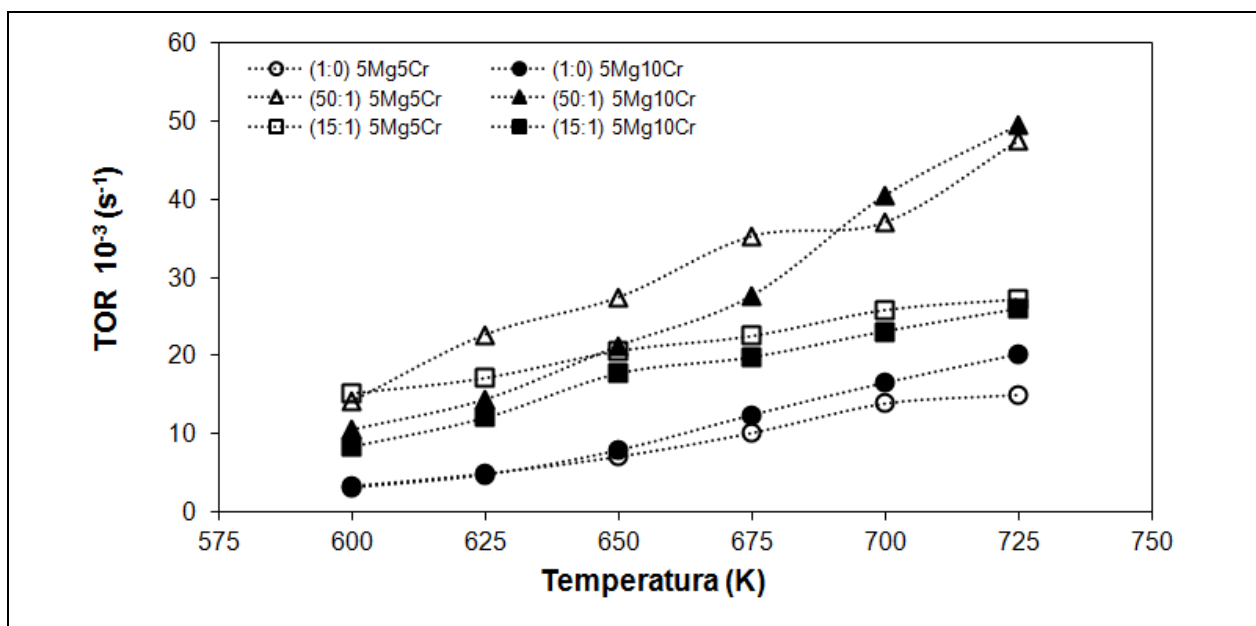


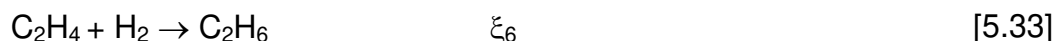
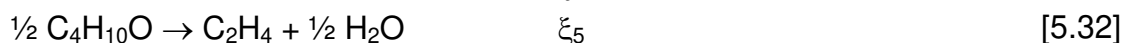
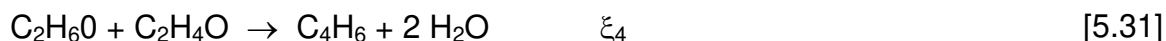
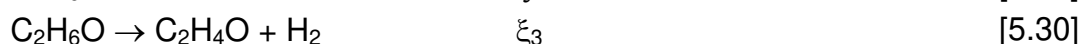
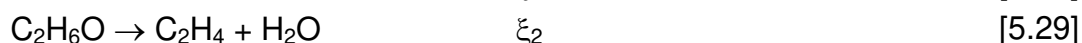
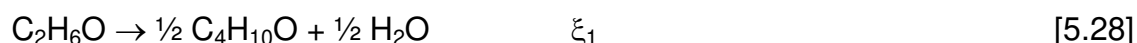
Figura 5. 36: TOR (s<sup>-1</sup>) (sítios totais) versus da temperatura de reação [K] para todos os catalisadores estudados com  $P_{EtOH}= 2240Pa$ ,  $m=0.03g$ .

A amostra (50:1)5Mg5Cr apresenta um comportamento semelhante quando se observa a frequência de giro dos sítios ácidos e totais. No intervalo de 600 a 675 K a TOR mantém-se elevada, no entanto, o incremento da temperatura para 700 e 725K

provoca um aumento significativo na TOR usando a amostra (50:1)5Mg10Cr, esta diferença pode estar associada à basicidade das amostras apresentadas.

### 5.2.8- Graus de Avanço

Os graus de avanço foram determinados levando-se em conta o seguinte conjunto de reações com as seguintes equações [Eq(s). 5.28 - 5.33].



Pode-se definir para cada uma das equações, um grau de avanço, chamados de  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e assim sucessivamente, onde  $N_i$  representa o número de mols do componente  $i$  num tempo  $t$ ,  $N_i^0$  representa a quantidade do componente  $i$  na entrada do reator, medido à temperatura ambiente e aplicável somente aos reagentes.  $\xi_j$  representa o grau de avanço da  $j$ -ésima reação. Assim, com estas informações pode-se construir o balanço para cada componente:

$$N_A = N_A^0 - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4$$

$$N_O = \xi_2 + \xi_5 - \xi_6$$

$$N_E = \frac{1}{2} \xi_1 - \frac{1}{2} \xi_5$$

$$N_{A'} = \xi_3 - \xi_4$$

$$N_B = \xi_4$$

$$N_{EA} = \xi_6$$

$$N_W = \frac{1}{2} \xi_1 + \xi_2 + 2\xi_4 + \frac{1}{2} \xi_5$$

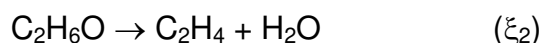
$$N_{H_2} = \xi_3 - \xi_6$$

onde,  $N_A$  é número de mols de etanol na saída do reator,  $N_A^0$  é o número de mols na entrada do reator,  $N_O$  é número de mols de etileno,  $N_E$  é o número de mols de dietil-éter,  $N_{A'}$  é o número de mols de acetaldeído,  $N_B$  é o número de mols de 1,3-butadieno,  $N_{EA}$  é o número de mols de etano,  $N_W$  é o número de mols da água,  $N_{H_2}$  é o número de mols de hidrogênio e  $X_A$  é a conversão. Os  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$ ,  $\xi_5$  e  $\xi_6$  são os graus de avanço das reações [5.49 - 5.54].

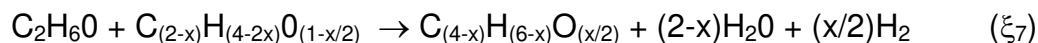
Qualquer que seja à disposição das equações, o valor do determinante é igual à zero. Isso ocorre, pois há uma limitação no número de reações estequiométricas independentes que se pode escrever a partir de um determinado número de espécies e elementos químicos. A razão para isso pode ser encontrada em Denbigh K. 1981, o número de equações necessárias para descrever o processo é dado pela diferença entre o número de espécies químicas presentes no sistema e o número de átomos presentes.

No conjunto de reações proposto, com seis reações estequiométricas não foi possível resolver o sistema. Uma alternativa foi agrupar algumas reações. No presente trabalho, foram agrupadas as reações [5.49 e 5.53] e [5.51 e 5.52].

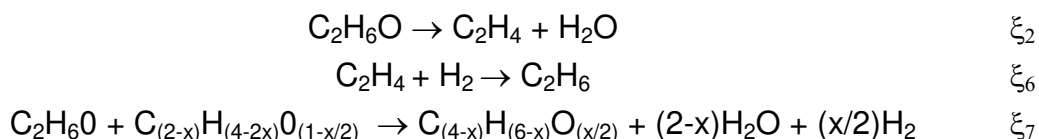
Agrupando [5.49] e [5.53], obtem-se:



Agrupando [5.51] e [5.52], obtem-se:



Assim, o “novo sistema” de reações:



E o novo balanço:

$$N_A = N_A^0 - \xi_2 - \xi_7$$

$$N_O = \xi_2 - \xi_6$$

$$N_{EA} = \xi_6$$

A matriz dos coeficientes será então:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \xi_2 \\ \xi_6 \\ \xi_7 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} N_A^0 \times X_A \\ N_O \\ N_{EA} \end{vmatrix}$$

cujo determinante é diferente de zero, tornando possível resolver o sistema com uma solução única, determinando assim os valores dos  $\xi_2$ ,  $\xi_6$  e  $\xi_7$  (graus de avanço).

É necessário montar outro sistema para encontrar os valores de  $\xi_1$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$  e  $\xi_5$ . Para isso é preciso voltar ao sistema de reações originais, onde:

$$N_W = \frac{1}{2} \xi_1 - \xi_2 + 2 \xi_4 + \frac{1}{2} \xi_5$$

$$N_E = \frac{1}{2} \xi_1 - \frac{1}{2} \xi_5$$

$$N_B = \xi_4$$

$$N_{A'} = \xi_3 - \xi_4$$

A matriz dos coeficientes será então:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 2 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \xi_1 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \\ \xi_5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} N_W - \xi_2 \\ N_E \\ N_B \\ N_{A'} \end{vmatrix}$$

Obtem-se então os valores de  $\xi_1$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$  e  $\xi_5$ .

Tomando como exemplo as reações realizadas com 0.06g e com 2240 Pa para todos os catalisadores obteve-se os graus de avanço descritos nas Tabelas 5.23 à 5.25. Os graus de avanço de cada reação sobre cada sólido indicam como um catalisador favorece uma reação específica do sistema de reações.

Pode-se observar na Tabela 5.19 os valores de graus de avanço obtidos utilizando o catalisador (1:0) 5Mg 5Cr na temperatura de 600 K. Estes valores mostram que as reações com  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e  $\xi_5$  ocorrem preferencialmente em relação às demais rotas de reação, sendo que a reação  $\xi_1$  (formação de éter etílico) apresentou o maior grau de avanço nesta temperatura. Observa-se também, nesta temperatura (600 K) que a maior produção de etileno ocorre preferencialmente pela reação  $\xi_5$  e não pela desidratação direta do etanol (reação  $\xi_2$ ). Porém, com o aumento da temperatura a produção maior de etileno ocorre preferencialmente pela desidratação do etanol, enquanto a produção de éter etílico diminui. Por último, para este catalisador e nesta temperatura, a obtenção de 1,3 butadieno (reação  $\xi_4$ ) é a reação menos favorecida.

Observa-se que com o aumento da temperatura houve o aumento do grau de avanço para as reações  $\xi_2$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$  e  $\xi_6$ . Observa-se que para o catalisador com maior quantidade de cromo (1:0)5Mg 10Cr o grau de avanço das reações  $\xi_3$  e  $\xi_4$  é aumentado em comparação com o catalisador com a menor quantidade de cromo, podendo estar



relacionado ao aumento dos sítios básicos. Observa-se também para este catalisador, em todas as temperaturas que a produção maior de etileno ocorreu preferencialmente pela reação  $\xi_2$ , ou seja, pela desidratação direta do etanol e não pela reação  $\xi_5$  onde o etileno é obtido a partir do dietil éter.

Tabela 5. 19: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5-10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa.

<b>(1:0) 5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	$3.17 \times 10^{-8}$	$1.83 \times 10^{-8}$	$2.43 \times 10^{-8}$	$2.91 \times 10^{-8}$	$2.47 \times 10^{-8}$	$2.24 \times 10^{-8}$
$\xi_2$	$1.88 \times 10^{-8}$	$3.29 \times 10^{-8}$	$5.28 \times 10^{-8}$	$7.20 \times 10^{-8}$	$1.07 \times 10^{-7}$	$9.07 \times 10^{-8}$
$\xi_3$	$6.49 \times 10^{-9}$	$9.80 \times 10^{-9}$	$1.72 \times 10^{-8}$	$2.52 \times 10^{-8}$	$4.47 \times 10^{-8}$	$4.82 \times 10^{-8}$
$\xi_4$	$9.61 \times 10^{-10}$	$5.96 \times 10^{-10}$	$1.51 \times 10^{-9}$	$2.49 \times 10^{-9}$	$5.76 \times 10^{-9}$	$5.62 \times 10^{-9}$
$\xi_5$	$2.86 \times 10^{-8}$	$1.52 \times 10^{-8}$	$2.09 \times 10^{-8}$	$2.51 \times 10^{-8}$	$2.10 \times 10^{-8}$	$2.85 \times 10^{-8}$
$\xi_6$	$3.35 \times 10^{-9}$	$1.05 \times 10^{-8}$	$1.57 \times 10^{-8}$	$2.24 \times 10^{-8}$	$3.39 \times 10^{-8}$	$2.32 \times 10^{-8}$
$\xi_7$	$6.13 \times 10^{-8}$	$8.90 \times 10^{-8}$	$1.07 \times 10^{-7}$	$1.26 \times 10^{-7}$	$1.61 \times 10^{-7}$	$1.69 \times 10^{-7}$

<b>(1:0) 5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	$2.54 \times 10^{-8}$	$2.09 \times 10^{-8}$	$3.94 \times 10^{-8}$	$3.88 \times 10^{-8}$	$4.33 \times 10^{-8}$	$3.17 \times 10^{-8}$
$\xi_2$	$2.77 \times 10^{-8}$	$3.75 \times 10^{-8}$	$6.06 \times 10^{-8}$	$8.32 \times 10^{-8}$	$1.06 \times 10^{-7}$	$1.29 \times 10^{-7}$
$\xi_3$	$1.48 \times 10^{-8}$	$2.26 \times 10^{-8}$	$4.22 \times 10^{-8}$	$5.92 \times 10^{-8}$	$9.11 \times 10^{-8}$	$1.34 \times 10^{-7}$
$\xi_4$	$6.65 \times 10^{-10}$	$1.05 \times 10^{-9}$	$2.54 \times 10^{-9}$	$3.65 \times 10^{-9}$	$7.58 \times 10^{-9}$	$1.64 \times 10^{-7}$
$\xi_5$	$2.15 \times 10^{-8}$	$1.69 \times 10^{-8}$	$3.52 \times 10^{-8}$	$3.45 \times 10^{-8}$	$3.91 \times 10^{-8}$	$2.79 \times 10^{-8}$
$\xi_6$	$1.08 \times 10^{-8}$	$1.32 \times 10^{-8}$	$1.25 \times 10^{-8}$	$2.56 \times 10^{-8}$	$3.12 \times 10^{-8}$	$4.25 \times 10^{-8}$
$\xi_7$	$5.59 \times 10^{-8}$	$7.44 \times 10^{-8}$	$1.18 \times 10^{-7}$	$1.45 \times 10^{-7}$	$2.02 \times 10^{-7}$	$2.64 \times 10^{-7}$

Pode-se observar na Tabela 5.20 os valores de graus de avanço obtidos utilizando os catalisadores (50:1)5Mg 5Cr e (50:1)5Mg 10Cr. Pode-se observar que, em todas as condições em comparação com os catalisadores sem alumínio houve um incremento nos valores dos graus de avanço que pode estar relacionado ao aumento do número de sítios ativos proporcionados pela presença do alumínio estrutural. Para os catalisadores (50:1)5Mg 5Cr e (50:1)5Mg 10Cr observou-se que as reações  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  e  $\xi_4$  apresentaram um aumento dos graus de avanço com o aumento da temperatura. Os graus de avanço das reações  $\xi_3$  e  $\xi_4$  aumentaram com o aumento do teor de cromo, porém os graus de avanço das outras reações diminuíram com o aumento do teor de cromo. Observa-se também na Tabela 5.24, em ambos catalisadores e em todas as temperaturas, que a produção maior de etileno ocorre preferencialmente pela reação  $\xi_2$ , ou seja, pela desidratação direta do etanol e não pela reação  $\xi_5$ .

Tabela 5. 20: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5-10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa.

<b>(50:1) 5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	$4.06 \times 10^{-8}$	$4.24 \times 10^{-8}$	$4.37 \times 10^{-8}$	$5.40 \times 10^{-8}$	$5.29 \times 10^{-8}$	$4.68 \times 10^{-8}$
$\xi_2$	$7.76 \times 10^{-8}$	$9.49 \times 10^{-8}$	$1.23 \times 10^{-7}$	$1.35 \times 10^{-7}$	$1.72 \times 10^{-7}$	$1.68 \times 10^{-7}$
$\xi_3$	$1.41 \times 10^{-8}$	$1.48 \times 10^{-8}$	$2.24 \times 10^{-8}$	$3.19 \times 10^{-8}$	$4.90 \times 10^{-8}$	$5.68 \times 10^{-8}$
$\xi_4$	$3.04 \times 10^{-9}$	$1.52 \times 10^{-9}$	$2.71 \times 10^{-9}$	$4.17 \times 10^{-9}$	$6.47 \times 10^{-9}$	$7.25 \times 10^{-9}$
$\xi_5$	$3.06 \times 10^{-8}$	$3.28 \times 10^{-8}$	$3.51 \times 10^{-8}$	$4.60 \times 10^{-8}$	$4.66 \times 10^{-8}$	$4.12 \times 10^{-8}$
$\xi_6$	$1.83 \times 10^{-8}$	$2.76 \times 10^{-8}$	$3.88 \times 10^{-8}$	$3.68 \times 10^{-8}$	$4.91 \times 10^{-8}$	$5.40 \times 10^{-8}$
$\xi_7$	$9.95 \times 10^{-8}$	$1.06 \times 10^{-7}$	$1.24 \times 10^{-7}$	$1.48 \times 10^{-7}$	$1.83 \times 10^{-7}$	$1.82 \times 10^{-7}$
<b>(50:1) 5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	$4.12 \times 10^{-8}$	$4.15 \times 10^{-8}$	$3.86 \times 10^{-8}$	$4.91 \times 10^{-8}$	$4.40 \times 10^{-8}$	$4.14 \times 10^{-8}$
$\xi_2$	$4.75 \times 10^{-8}$	$6.60 \times 10^{-8}$	$9.65 \times 10^{-8}$	$1.18 \times 10^{-7}$	$1.31 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-7}$
$\xi_3$	$3.07 \times 10^{-8}$	$3.83 \times 10^{-8}$	$5.60 \times 10^{-8}$	$7.97 \times 10^{-8}$	$9.66 \times 10^{-8}$	$1.16 \times 10^{-7}$
$\xi_4$	$5.53 \times 10^{-9}$	$4.71 \times 10^{-9}$	$8.00 \times 10^{-9}$	$1.38 \times 10^{-8}$	$1.76 \times 10^{-8}$	$2.23 \times 10^{-7}$
$\xi_5$	$3.12 \times 10^{-8}$	$3.11 \times 10^{-8}$	$2.80 \times 10^{-8}$	$3.94 \times 10^{-8}$	$3.63 \times 10^{-8}$	$3.51 \times 10^{-8}$
$\xi_6$	$1.45 \times 10^{-8}$	$2.12 \times 10^{-8}$	$3.59 \times 10^{-8}$	$3.50 \times 10^{-8}$	$3.56 \times 10^{-8}$	$3.20 \times 10^{-8}$
$\xi_7$	$1.05 \times 10^{-7}$	$1.25 \times 10^{-7}$	$1.51 \times 10^{-7}$	$2.03 \times 10^{-7}$	$2.31 \times 10^{-7}$	$2.72 \times 10^{-7}$

Pode-se observar na Tabela 5.21 os valores de graus de avanço obtidos utilizando os catalisadores (15:1) 5Mg 5Cr e (15:1) 5Mg 10Cr. Os graus de avanço das reações  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e  $\xi_5$ , em todas as temperaturas em comparação com os catalisadores sem alumínio (1Si:0Al) e com menor quantidade de Al estrutural (50Si:1Al), apresentou valores maiores que podem estar relacionado ao aumento do número de sítios ativos gerados pela presença e aumento da quantidade de alumínio. Para os catalisadores (15:1) 5Mg 5Cr e (15:1) 5Mg 10Cr observou-se que as reações  $\xi_2$  e  $\xi_3$  apresentaram um aumento dos graus de avanço com o aumento da temperatura. Os graus de avanço das reações  $\xi_3$  e  $\xi_4$  diminuiram com o aumento do teor de cromo para esta proporção (15Si:1Al).

Tabela 5. 21: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5-10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa.

<b>(15:1) 5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	$9.68 \times 10^{-8}$	$1.01 \times 10^{-7}$	$1.04 \times 10^{-7}$	$9.81 \times 10^{-8}$	$1.09 \times 10^{-7}$	$9.41 \times 10^{-8}$
$\xi_2$	$1.46 \times 10^{-7}$	$1.71 \times 10^{-7}$	$2.06 \times 10^{-7}$	$2.31 \times 10^{-7}$	$2.28 \times 10^{-7}$	$2.52 \times 10^{-7}$
$\xi_3$	$7.53 \times 10^{-9}$	$1.10 \times 10^{-8}$	$1.75 \times 10^{-8}$	$2.63 \times 10^{-8}$	$3.47 \times 10^{-8}$	$4.39 \times 10^{-8}$
$\xi_4$	$6.60 \times 10^{-10}$	$1.62 \times 10^{-9}$	$2.11 \times 10^{-9}$	$2.63 \times 10^{-9}$	$1.94 \times 10^{-9}$	$2.76 \times 10^{-9}$
$\xi_5$	$7.43 \times 10^{-8}$	$8.12 \times 10^{-8}$	$8.69 \times 10^{-8}$	$8.44 \times 10^{-8}$	$9.66 \times 10^{-8}$	$8.77 \times 10^{-8}$
$\xi_6$	$1.74 \times 10^{-8}$	$2.45 \times 10^{-8}$	$3.33 \times 10^{-8}$	$4.50 \times 10^{-8}$	$3.50 \times 10^{-8}$	$4.11 \times 10^{-8}$
$\xi_7$	$1.38 \times 10^{-7}$	$1.55 \times 10^{-7}$	$1.72 \times 10^{-7}$	$1.80 \times 10^{-7}$	$2.04 \times 10^{-7}$	$2.26 \times 10^{-7}$

<b>(15:1) 5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	$9.76 \times 10^{-8}$	$8.23 \times 10^{-8}$	$8.69 \times 10^{-8}$	$7.94 \times 10^{-8}$	$8.77 \times 10^{-8}$	$8.63 \times 10^{-8}$
$\xi_2$	$1.27 \times 10^{-7}$	$2.06 \times 10^{-7}$	$1.83 \times 10^{-7}$	$1.96 \times 10^{-7}$	$2.09 \times 10^{-7}$	$2.15 \times 10^{-7}$
$\xi_3$	$5.44 \times 10^{-9}$	$7.98 \times 10^{-9}$	$1.30 \times 10^{-8}$	$2.02 \times 10^{-8}$	$2.81 \times 10^{-8}$	$3.76 \times 10^{-8}$
$\xi_4$	$6.46 \times 10^{-10}$	$1.53 \times 10^{-9}$	$1.31 \times 10^{-9}$	$1.65 \times 10^{-9}$	$1.56 \times 10^{-9}$	$2.09 \times 10^{-9}$
$\xi_5$	$8.35 \times 10^{-8}$	$7.08 \times 10^{-8}$	$7.61 \times 10^{-8}$	$6.94 \times 10^{-8}$	$7.98 \times 10^{-8}$	$8.00 \times 10^{-8}$
$\xi_6$	$1.45 \times 10^{-8}$	$6.13 \times 10^{-8}$	$4.56 \times 10^{-8}$	$5.26 \times 10^{-8}$	$4.91 \times 10^{-8}$	$4.04 \times 10^{-8}$
$\xi_7$	$1.42 \times 10^{-7}$	$1.47 \times 10^{-7}$	$1.58 \times 10^{-7}$	$1.65 \times 10^{-7}$	$1.90 \times 10^{-7}$	$2.09 \times 10^{-7}$

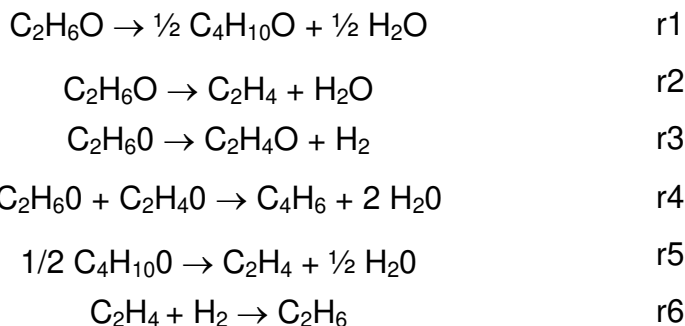
Os valores dos graus de avanço obtidos utilizando todos catalisadores e em todas as condições experimentais são apresentados em ANEXO.

### 5.2.9- Ajustes

Foram realizados os ajustes das taxas de reação em função das pressões parciais do etanol e dos produtos de cada reação. Foram escolhidos modelos reportados da literatura por reação. Estes modelos foram modificados a conveniência para obter equações da taxa de reação que permitissem os melhores ajustes possíveis para todos os catalisadores nas condições de reação estudadas, embora, para cada taxa de reação seria necessário um modelo diferente por catalisador e isso resultaria num total de 36 modelos. Os ajustes dos dados foram realizados utilizando o software *Polymath*.

Na Tabela 5.22, encontram-se os modelos da literatura e os modelos modificados. Os ajustes das seis taxas de reação foram realizados para seis valores de  $W/F_{EtOH}$  (correspondentes às duas massas de catalisador e às três pressões de vapor), por temperatura e para os seis catalisadores. As pressões parciais do etanol e dos produtos de cada reação foram calculadas a partir da sua fração molar multiplicada pela

pressão atmosférica do sistema. As reações abordadas foram às mesmas utilizadas na determinação dos graus de avanço.



Na Tabela 5.23, encontram-se os resultados dos ajustes a 700 K. Os ajustes realizados não foram satisfatórios uma vez que os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) não apresentaram, na maioria dos casos, valores próximos a um. No entanto, para algumas condições foi possível obter um alto grau de ajuste. O baixo grau de ajuste pode ser atribuído tanto, à alta quantidade de produtos obtidos para todos os catalisadores quanto à falta de pontos experimentais específicos para determinação da cinética das reações em série e em paralelo envolvidas. Os resultados dos obtidos para todos os modelos utilizando todos os catalisadores e nas diversas condições são apresentados em ANEXO.

Tabela 5. 22: Modelos da Literatura e Modelos Modificados.

	Modelos da Literatura	Modelos Modificados
(r1)	$r_{DEE} = \frac{k_{DEE} P_{EtOH}^2}{P_{EtOH}^2 + \frac{K'_{AW}}{K_A K_{A2}} P_{EtOH} P_{H_2O}}$ <p>[DeWild <i>et al.</i>, 2013]</p>	$r1 = \frac{k P_{EtOH}^n}{P_{EtOH}^2 + b P_{EtOH} P_{H_2O}}$
(r2)	$r = k P_E^n$ <p>E- etanol</p> <p>[Ouyang <i>et al.</i>, 2009]</p>	$r2 = \frac{k P_{EtOH}^n}{P_{Eti}^m}$
(r3)	$r_A = \frac{k K_A \left[ p_A - \frac{p_R p_S}{K} \right]}{[1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S + K_w p_w]^2}$ <p>A- etanol /R- acet. /S- H<sub>2</sub> / W- água</p> <p>[Froment, 1964]</p>	$r3 = \frac{k K_A P_{EtOH}}{(1 + K_A P_{EtOH})^2}$
(r4)	$-r_A = \frac{k K_A C_A^2}{1 + K_A C_A + K_W C_W + K_B C_B}$ <p>A- acet. / W- água / B- 1,3- But</p> <p>[Chang e Ko, 2000]</p>	$r4 = \frac{k K_A P_{Ac}^n}{1 + K_A P_{Ac} + K_W P_{H_2O} + K_B P_{But}}$
(r5)	$r = k P_E^n$ <p>E- dietil-éter</p> <p>[Genérica]</p>	$r5 = k P_E^n$ <p>E-Dietileter</p>
(r6)	$r_A = \frac{k P_E P_H}{1 + K_A P_{EA} + K_E P_E}$ <p>E- etileno / H- H<sub>2</sub> / EA- etano</p> <p>[Li, 1988]</p>	$r6 = \frac{k P_{Eti} P_{H_2}^2}{(K_A P_{Eti} + K_E P_{Eti})^2}$

Tabela 5. 23: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo a 700 K.

700 K		(1:0)		(50:1)		(15:1)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.636	0.6501	0.5656	0.8251	0.999	0.742
	k	0.001	5.86E-05	5.71E-05	9.46E-05	1.00E-06	0.000154
	n	2.721	2.077	1.8731	2.3068	1.4693	2.947
	b	101.99	101.99	101.99	22.83	6.8557	-0.4342
r2	$R^2$	0.999	0.99	0.9638	0.8043	0.4914	0.999
	k	4.50E-09	0.00024	8.08E-07	9.60E-06	4.83E-08	0.00127
	n	1.7932	-0.1254	2.4563	0.9202	0.1058	0.02208
	m	2.3294	-0.8535	2.429	0.6449	1	-0.9877
r3	$R^2$	0.9443	0.959	0.9142	0.7153	0.7621	0.8987
	k	7.5483	2.17E-05	10.4716	2.01E-05	3.73E-06	2.16E-05
	KA	3.05E-05	27+70	3.34E-05	68.32	101.99	8.072
r4	$R^2$	0.8889	0.999	0.8813	0.9414	0.999	0.999
	k	-1.5723	-4.891	-0.9474	-0.2086	-0.79	-0.1396
	KA	0.0071	-0.00073	-0.012	0.00072	0.0123	0.125
	n	1.0699	1.1977	0.9889	0.998	0.9706	0.682
	KW	-0.001	-0.0001	3.60E-06	-0.0001	6.36E+06	0.016
	KB	5.14E-05	0.0015	-0.00144	0.00012	0.00043	-1.35
r5	$R^2$	0.7189	0.821	0.8503	0.6347	0.7879	0.9282
	k	0.3986	1.566	0.06	0.00254	0.00239	0.00017
	n	1.203	1.3777	1.1241	0.83005	0.801	0.4933
r6	$R^2$	0.9241	0.678	0.9616	0.999	0.9362	0.6326
	k	0.0377	0.023	0.2578	0.0095	0.5105	0.0966
	KA	-8.1633	-8.429	2.4448	-7.6045	8.7421	1.9518
	KE	3.90652	6.5106	4.4116	4.3293	2.0964	0.1609

## CAPÍTULO VI

### 6. CONCLUSÕES

As técnicas de ICP-OES e AAS mostraram que a quantidade dos metais presente nas amostras utilizadas como catalisadores apresentaram um pequeno erro relativo entre o valor da concentração nominal e a concentração real, afirmando que as técnicas de síntese e impregnação utilizadas foram adequadas.

A técnica de FTIR determinou grupos funcionais característicos das vibrações fundamentais da rede da peneira molecular e indicou nas amostras calcinadas que o agente direcionador foi completamente removido e o processo de calcinação foi eficiente para a sua remoção.

Os difratogramas de raios X das amostras do tipo MCM-41 apresentaram o padrão de difração reportado na literatura. Observou-se nos difratogramas das amostras (1:0), (50:1) e (15:1), após adição dos metais Mg e Cr, que reflexões em picos referentes à presença de Mg e Cr não foram observados. Este fato pode indicar uma menor ou não formação de cristais com tamanho suficiente para promover a difração dos raios X ou também uma distribuição muito homogênea que impossibilitou a visualização por difração de raios X.

A adsorção de  $N_2$  revelou que o valor da área superficial da peneira molecular MCM-41 está de acordo com os valores encontrados na literatura. A introdução de Mg e Cr nos poros da MCM-41 resultou em uma redução significativa da área superficial e do volume de poros. As isotermas dos sólidos sintetizados foram classificadas como isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos.

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmou a presença de poros ordenados com tamanho regular e de tubos paralelos ordenados com contornos de forma hexagonal característicos da MCM-41. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura confirmaram que os sólidos possuem características de formação de aglomerados. Observou-se que a presença e o aumento da concentração de Al na estrutura levou à formação de aglomerados maiores.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear revelaram a presença de sítios de coordenação tetraédrica para o alumínio e sítios de coordenação referente aos núcleos de silício.

As análises termogravimétricas mostraram quatro regiões de perda de massa, identificadas a partir da análise derivativa. A MCM-41 perdeu cerca de 40-60% de sua massa pela remoção do agente direcionador após a calcinação. Assim, assume-se que as faixas de temperatura utilizadas durante o processo de calcinação foram adequadas, pois foi possível observar que houve a remoção completa da água e do direcionador ocluídos nos poros.

A técnica de Dessorção à Temperatura Programada de amônia foi utilizada para determinação dos sítios ácidos totais. Os resultados mostraram que a presença e o aumento do Al na estrutura da peneira molecular levaram a um aumento da quantidade de sítios ácidos totais por metro quadrado da MCM-41

A técnica de Quimissorção de CO<sub>2</sub> foi utilizada para determinação dos sítios básicos presentes nas amostras. Observou-se que o aumento dos metais Mg e Cr introduzidos no poros da peneira resultou do aumento da quantidade de sítios de OH<sup>-</sup> por metro quadrado disponível em cada amostra. Os valores de densidade obtidos pelas análises de picnometria de hélio das amostras estão de acordo com os valores reportados na literatura para estes sólidos.

Na conversão de etanol sobre os catalisadores (1:0)5Mg 5-10Cr, quando o valor da razão W/F foi dobrado o dobro do valor da conversão não foi obtido, o qual foi atribuído a problemas difusionais. Nas três temperaturas iniciais, as conversões de etanol permanecem praticamente as mesmas para os mesmos tempos de contacto. Nas três temperaturas mais altas o aumento do teor de cromo provocou um aumento na conversão, mesmo com a diminuição da área superficial em 68%.

A introdução do Al na estrutura dos catalisadores (50:1)5Mg 5-10Cr levou ao aumento da conversão do etanol. Este fato pode estar relacionado com o aumento de sítios ácido gerados pela introdução deste metal. O aumento do teor de cromo provocou um aumento na conversão para todas as pressões parciais de etanol. Para catalisadores (15:1)5Mg 5-10Cr o aumento do teor de cromo nos poros do suporte provocou uma diminuição na conversão, que pode estar relacionada à diminuição da área superficial em 24%.

Análises relacionadas a processos de transferência de massa, realizadas com correlações existentes na literatura, mostraram que as resistências às transferências de massa internas e externas não são desprezíveis nas condições experimentais utilizadas, afetando o comportamento cinético das reações.

O estudo da seletividade mostrou que o etileno foi o produto mais seletivo para os catalisadores (1:0)5Mg 5Cr e (1:0)5Mg 10Cr. A formação de dietil-éter, foi favorecida a temperaturas mais baixas para todas as pressões parciais de etanol. O segundo produto mais observado foi o acetaldeído, cuja produção foi favorecida pelo aumento da



concentração de cromo no catalisador. O 1,3-butadieno também foi produzido e sua seletividade aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da formação do acetaldeído.

A adição de alumínio na estrutura da MCM-41, dos catalisadores (50:1) e (15:1), não resultou na formação de novos produtos. O aumento da quantidade de cromo nos poros da peneira favoreceu a formação de acetaldeído e, conseqüentemente, levou ao aumento de todos os outros produtos obtidos a partir dele. A maior seletividade de 1,3-butadieno (15%) foi observada para o catalisador (50:1)5Mg 10Cr com pressão parcial de etanol de 2240 Pa e massa 0.06 g.

As taxas globais de reação para a conversão de etanol e as taxas de giro foram calculadas para todos os catalisadores. Os valores da taxa global de reação foram incrementados pela presença de alumínio estrutural na MCM-41, o qual pode estar associado à maior quantidade de sítios ativos disponíveis na peneira proporcionados por este metal.

Os graus de avanço foram determinados levando em conta um conjunto total de seis reações. Os avanços permitiram concluir quais reações desse conjunto ocorrem preferencialmente nas condições analisadas.

Os ajustes realizados não apresentaram, na maioria dos casos, coeficientes de correlação próximos a um. O baixo grau de ajuste pode ser atribuído à falta de pontos experimentais específicos para determinação da cinética das reações envolvidas.



## CAPÍTULO VII

### 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparar a MCM-41 substituindo parte do alumínio estrutural por magnésio ou cromo e avaliar seus efeitos nos testes reacionais, ou seja, estudar o efeito da substituição ou adição de outros cátions ou ânions de compensação nas propriedades do catalisador;
- Variar o teor de magnésio introduzido nos poros das MCM-41 e avaliar seus efeitos nos testes reacionais;
- Testar as reações de etanol em MCM-41 impregnada com os outros metais;
- Aumentar o intervalo da razão W/F (*weight/flow*) com o objetivo de verificar a interferência na reação de conversão de etanol;



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELICI, C., WECKHUYSSEN, B. M., BRUIJNINCX, P. C. A. Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals. *Chemsuschem*, v. 6, (2013), 1595-1614.

ARABINDOO, B., Murugesan, V. Vapour phase alkylation of ethylbenzene with t-butyl alcohol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, v.114, (2002), 203-212.

AUFDEMBRINK, B.A., DEL, W., CHESTER, A. W., HILL, C., HERBST, J. A. Ultra Large Pore Cracking Catalyst and Process for Catalytic Cracking. US Patent Nº: 5.258.114, (1993).

BADGER, P. C. Ethanol from Cellulose: A General Review. *Trends in New Crops and New Uses*, ASHS Press, Alexandria, VA, (2002), 17-21.

BARRAULT, J., BANCQUART, S., POUILLOUX, Y., Selective Glycerol Transesterification over Mesoporous Basic Catalysts. *Compter Rendus Chimie*, v. 7, (2004), 593-599.

BASTOS D.V. Etanol, Alcoolquímica. Rio de Janeiro: (BNDES), 2007, 38p.

BECK, J. S. VARTULI, J. C., ROTH, J. W., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, O. H., SHEPPARD, E. W., MCCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B., SCHLENKERT, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal American Chemistry Society*, v.114, n. 27, (1992), 10834-10843.

BIZ, S., OCCELLI, M.L., Highly selective oxidation of styrene with hydrogen peroxide catalyzed by mono- and bimetallic (Ni, Ni-Cr and Ni-Ru) incorporated MCM-41 silicas. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v.40, (1998), 329.

BRANDÃO, P., PHILIPPOU, A., ROCHA, J., ANDERSON, M.W. Dehydration of alcohols by microporous niobium silicate AM-11. *Catalysis Letters*. v.80, n.3-4, (2002), 99-102.

BURCH, R., CRUISE, N., GLEESON, D., TSANG, S.C. Surface-grafted manganese-oxo species on the walls of MCM-41 channels- a novel oxidation catalyst. *Chem. Commun*, (1996), 951-952.

CARDONA, C. A., SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, v. 98, (2007), 2415-2457.

CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. (2009), 140. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN (Dissertação de Mestrado).

CAUVEL, A., RENARD, G., BRUNEL, D., Monoglyceride Synthesis BY Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups. *Journal Org. Chem.*, v. 62, (1997), 749-751.

CAVANI F., KOUTYREV M., TRIFIRO F., BARTOLINI A., GHISLETTI D., LEZZI R., SANTUCCI A., DEL PIERRO G., Chemical and Physical Characterization of Alumina-supported Chromia-Based Catalyst and their Activity in Dehydrogenation of Isobutane. *Journal of Catalysis*, v.158, (1996) 236-250.

CHAKRABORTY, B. e VISWANATHAN, B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. *Catalysis Today*. v.49, (1999) 253-260.

CHANG, C.D. *Hydrocarbons form Methanol*, Marcel Dekker, New York, 1983.

CHENG, Z. H., YASUKAWA, A., KANDORI, K., ISHIKAWA, T. FTIR Study of Adsorption of CO<sub>2</sub> on Nonstoichiometric Calcium Hydroxyapatite. *Langmuir*, v. 14, (1998), 6681-6686.

CHENITE, A. ; LE PAGE, Y. Direct TEM Imaging of Tubules in Calcined MCM-41 Type Mesoporous Materials. *American Chemical Society*. v.7, (1995) 1015-1019.

CHEUDHARI, K., BAL, R., CHANDWADKAR, A. J., SIVASANKER, S. Beckmann rearrangement of cyclohexane oxime over mesoporous Si- MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 177, (2002), 247-253.

CHIOLA, V., RITISCO, J. E., VANDERPOOL, C. D., US Pat. 3556725, (1971).

CHUNG, T.C., RHUBRIGHT, D. Polypropylene-graf-Polycaprolactone: Synthesis and Applications in Polymer Blends. *Macromolecules*, v.27, (1994), 1313-1319.

CIOLA, R., *Fundamentos de Catálise*, 1<sup>st</sup>, Editora Moderna: Brasil, 1981.

COBO, A.J.G. Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina. (1985), 159. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química (Tese de Mestrado).

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use In Acid-catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*, v. 95, (1995), 559-614.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their Use in Catalysis. *Chem Rev*, v. 97, (1997), 2373-2419.

CORMA, A. Solid Acid Catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 2, (1997), 63-75.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray*. 2. Ed. USA: Ed. Addison- Wesley Pub. Com. Inc., ISBN 0-201-01174-3, (1978), 555.

DE STEFANIS, A., KACIULIS, S., PANDOLFI, L. Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.99, (2007), 140-148.

DENBINGH, K. *The principles of Chemical Equilibrium*. London: Cambridge- At the University Press, Third Edition, (1971), 169-172.

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, (2000), 261-275.

DI COSIMO, J. I., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUIA, C. R. Structure and Surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*, v. 178, n.2, (Sep-1998), 499-510.

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, (2003), 220-233.

ENERGY CENTER OF WISCONSIN. Butanol - Biorefinig process source. Disponível em: <http://www.wisbiorefine.org/prod/butanol.pdf>. Acesso: 02/2010.

FERREIRA, J.F.M., OLIVEIRA, R.B., SILVA, T.R., ARROYO, P.A. Síntese de peneiras moleculares micro-mesoporosas. Disponível em: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/oral/j5.pdf>. Acesso: 02/ 2011.

FIGUEIRAS, F., NOHI, A., MOURGUES, L., TRAMBOUZE, Y. Dehydration of methanol and tert-butyl alcohol on sílica-alumina. *Istitut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, Lyon-Villerurbanne, France*, (1970), 1155-1163.

FIGUEIREIDO, J.L., RIBEIRO, F.R. Catálise heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, (1989), 352.

FU, X.; ZHAO, N.; LI, J.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. Carbon Dioxide Capture by MgO-modified MCM-41 materials. *Adsorption Science and Technology*, v. 27, (2009), 593-601.

GALLO, J.M.R. Síntese e Caracterização de [Nb]-MCM-41 e  $Nb_xO_y(OH)_z$  – Montmorilonita e Aplicações em Catálise Redox e Ácida. (2005), 98. Universidade Estadual de Campinas - Departamento de Química Inorgânica (Dissertação de Mestrado).

GIANNETTO, G. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, (1989).

GOMES Jr, W.A, CARDOSO, A.R.E., GONZAGA, L.G.A., ANDRADE, H.M.C. Influence of the extraction methods to remove organic templates from Al-MCM-41 molecular sieves. *Materials Chemistry and Physics*, v.93, (2005), 133-137.

GOMES, H. T., SELVAM, P., DAPURKAR, S. E., FIGUEIREDO, J. L., FARIA, J. L. Transition metal (Cu, Cr and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, (2005), 287-294.

GRUVER, V., SUN, A., FRIPIAT, J.J. Catalytic properties of aluminated sepiolite in ethanol conversion. *Catalysis Letters*. v.34, (1995), 359-364.

GUCBILMEZ, Y., DOGU, T. Ethylene and Acetaldehyde Production by Selective Oxidation of Ethanol Using Mesoporous V-MCM-41 Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.45, (2006), 3496-3505.

HAISHI T., KASAI K., IWAMOTO M. Fast and Quantitative Dehydration of Lower Alcohols to Corresponding Olefins on Mesoporous Silica Catalyst. *Chemical Letters*, v. 40, (2011), 01-03.

HARTMANN, M. & BISCHOF, C. Synthesis and Characterization of Aluminum-HITZ, S., PRINS, R. Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.168, (1997), 194-206.

HUO, Q., MARGOLESE, I.D., CIESLA, U., DEMUTH, G.D., FENG, P., GIER, E.Y., SIEGER, P., FIROUZI, A., CHMELKA, F.B. SCHUTH, F., STUCKY, G.D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chem. Mater*, v.6, (1994), 1176-1191.



IDRIS H., SEEBAUER E.G. Reaction of Ethanol over metal oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, v.152, (2000), 201-212.

JANA, K.S., TAKAHASHI, H., NAKAMURA, M., KANEKO, M., NISHIDA, R., SHIMIZU, H., KUGITA, T., NAMBA, S., Aluminum incorporation in mesoporous MCM-41 molecular sieves and their catalytic performance in acid-catalyzed reactions. *Applied Catalysis A: General*, v.245, (2003), 33-41.

JOHNSON, S. A.; OLLIVIER, P. J.; MALLOUK, T. E. Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Templates, v. 283, (1999), 963- 965.

JONES, H. E., STAHLY E. E., CORSON B. B. Butadiene from Ethanol. *Reaction Mechanism*. v. 71, (1945), 1822- 1828.

JONES, M. D., KEIR C. G., ROBERTSON R. A. M., WILLIAMS C. V., APPERLEY D. C., Investigations into the conversion of ethanol into 1.3-butadiene. *Catalysis Science and Technology*, v. 1, (2011), 267-272.

KIM, J., INUI, T. Synthesis of metal-incorporated mesoporous crystalline silicates for Oligomerization of Propene. *Catalysis Letters*, v.36, (1996), 255-256.

KIRICSI, I., FLEGO, C., PAZZUCONI, G., PARKER, O., MILLINI, R., PEREGO, C., BELLUSSI, G., Progress toward Understanding Zeolite  $\beta$  Acidity: An IR and  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 98, (1994), 4627-4634.

KITAYAMA, Y., SATOH, M., KODAMA. T. Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into buta-1,3-diene. *Catalysis Letters*, v.36, n.1, (1995), 95-97.

KO, A., HUNG, C., CHEN, C., OUYANG, K. Mesoporous molecular sieve Al-MCM-41 as a novel catalyst for vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. *Catalysis Letters*, v. 71, (2001), 219 - 224.

KOH, C. A., NOONEY, R., TAHIR, S. Characterisation and Catalytic Properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. *Catalysis Letters*, v.47, (1997), 199-203.

KOSARIC, N. Dithiocarbamic Acid to Ethanol. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Barbara Elvers, Stephen Hawkins, Gail Schulz. (eds.) USA: VCH, v. A9, (1992), 643 - 644.

KOSTER, R., LINDEN, B., POELS, E., BLIEK, A. The mechanism of the gas-phase Esterification of Acetic Acid and Ethanol over MCM-41. *Journal of Catalysis*, v. 204, (2001), 333-338.

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

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH W. J.; VARTULI, J. C.; BECK J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, v. 359, (1992), 710-712.

KUHLENBECK, H., XU, C., DILLMANN, B., HABEL, M., ADAM, B., EHRLICH, D., WOHLRAB, S., FREUND, H. J. Adsorption and Reaction on Oxide Surfaces: CO and CO<sub>2</sub> on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111). *Phys. Chem.*, v. 96, (1992), 15 – 27.

KUMAR, N., MAKI-ARVELA, P., HAJEK, J., SALMI, T., MURZIN, D.Y., HEIKKILA, T., LAINE, E., LAUKKANEN, P., VAYRYNEN, J., Physico- chemical and catalytic properties of Ru- MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst: influence of Ru modification methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 69 (2004), 173-179.

KVISLE S., AGUERO A., SNEEDEN R. P. A. Transformation of Ethanol into 1,3-butadiene over Magnesium Oxide/Silica Catalysts. *Applied Catalysis*, v. 43, (1988), 117-131.

LANG, N., DELICHERE, P., TUEL, A., Post- synthesis introduction of transition in surfactant- containing MCM-41 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 56 (2002), 203-217.

LE, N. Q., HILL, C., THOMSON, R. T. Catalytic Process for Hydrocarbon Cracking using Synthetic Mesoporous Crystalline Material. US Patent N<sup>o</sup>: 5.232.580, (1993).

LE, N. Q., HILL, C., THOMSON, R. T. Catalytic Process for Hydrocarbon Cracking using Synthetic Mesoporous Crystalline Material. US Patent N<sup>o</sup>: 5.191.134, (1993).

LÉON, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol Catalytic Condensation over Mg-Al Mixed Oxides from Hydrotalcites. *Catalysis Today*, v. 164, (2011), 436-442.

LEVIN, M. E.; HILL, A. D.; ZIMMERMAN, L. W.; PAXSON, T. E. *Journal of Hazardous Materials*, v.115, (2004), 71-90.

LI Q., BROWN E.S., BROADBELT L.J., ZHENG J., WU N.Q. Synthesis and characterization of MCM-41-supported Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> base catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.59, (2003), 105-111.

LI, B.; WU, K.; YUAN, T.; HAN, C.; XU, J.; PANG, X. Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of High Iron Content Mesoporous Fe-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 151, (2012), 277–281.

Luan, Z.; Cheng, C. F.; Zhou, W.; Klinowski, J.; Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum. *J. Phys. Chem.*, v. 99, (1995), 1018-1024.

Luan, Z.; Cheng, C. F.; Zhou, W.; Klinowski, J.; Thermal Stability of Structural Aluminum in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *J. Phys. Chem.*, v. 99, (1995), 110590-10593.

MACQUARRIE, D.J. Chemistry on the inside: Green chemistry in mesoporous materials. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v.358, (2011), 419-430.

MAGALHÃES, J.B.T. Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de chalconas, (2006), 67. Universidade Rural do Rio de Janeiro - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (Dissertação de mestrado).

MAKSHINA E. V., JANSSENS W., SELS B. F., JACOBS P. A., Catalytic study of the conversion of ethanol into 1.3-butadiene. *Catalysis Today*. v. 198, (2012), 338-344.

MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*. 4<sup>th</sup> ed. New York. John Wiley & Sons, (1992), 1495.

MARTINS, L., CARDOSO, D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas. *Química Nova*, v.29, n. 2, (2006), 358-364.

MASCARENHAS, A.J.S., OLIVEIRA, E.C., PASTORE, H.O., Peneiras moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química Nova - Cadernos Temáticos. Edição especial*, (2001) 25-35.

MELO, L.C.P, SANTOS, M.M. *Química Verde no Brasil: 2010-2030*. Brasília-DF: (CGEE), (2010), 100-435.

MELO, R. A. A. Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41. (2000), 195. Departamento de Engenharia Química: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (Tese de Doutorado).

MOHAMED, A.B. Synthesis, characterization and activity of Al-MCM-41 catalyst for hydroxyalkylation of epoxides (2005), 118. Universidade Tecnológica da Malásia (Dissertação de Mestrado).

MONTES A., COSENZA, E., GIANNETTO, G., URQUIETA, E., MELO, M. A., GUISET, M. Thermal decomposition of surfactant occluded in mesoporous MCM-41 type solids. *Mesoporous Molecular Sieves*, v.117, (1998), 337-342.

MURATA K., INABA M., TAKAHARA I., Effects of surface Modifications of H-ZSZ-5 Catalysts on Direct Transformation of Ethanol into Lower Olefins. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 51, (2008), 234-239.

NAIK, S.P., BUY, V., RYU, T., MILLER, J.D., ZMIERCZAK, W. Al- MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 381, (2010), 183-190.

NDOU, A.S., PLINT, N., COVILLE, N.J. Dimerization of Ethanol to Butanol over Solid-Base Catalysts. *Applied Catalysis*, v.251, n.1, (2003), 337-345.

NUNES, D.S.S., COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L. Principais aspectos da polimerização do 1,3 butadieno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.4, (2005), 296-305.

OIKAWA, H., SHIBATA, Y., INAZU, K., IWASE, Y., MURAI, K., HYODO, S., KOBAYASHI, G., BABA T. Highly Selective Conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a Solid Acid Catalyst. *Applied Catalysis A: General*. V. 312, (2006), 181-185.

OLIVEIRA, A.C., RANGEL, M.C., FIERO, J.L.G., REYES, P., OPORTUS, M., Efeito do Cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41. *Química Nova*, v. 28, n.1, (2005), 37 – 41.

ON, D.T, GISCARD, D., DANUMAH, C. KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic application of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, v.222, (2001), 299-357.

ORDOMSKIY V. V., SUSHKEVICH V. L., IVANOVA I. I., International Publication Number: WO 2012/015340 A1, (2012).

PELRINE, B.P., SCHMIDT, K.D., VARTULI, J.C. Olefin Oligomerization Catalyst. US Patent N<sup>o</sup>: 5.270.273, (1993).

PETROBRAS – Soluções Químicas: Acetato de Etila. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/6b15f7804c4aa8098607c60869efed74/ft-quim-oxi-acetato-etila.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=6b15f7804c4aa8098607c60869efed74>. Acesso em: 05/2011.

POSADA, J. A.; PATEL, A. D.; ROES, A.; BLOK, K.; FAAIJ, A. P. C.; PATEL, M. K. Potential of Bioethanol as a Chemical Building Block for Biorefineries: Preliminary

sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technology*, v. 135, (2013), 490-499.

QIU, L., XIE, R., DING, P., QU, B. Preparation and characterization of  $Mg(OH)_2$  nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA. *Composite Structures*, v. 62, (2003), 391-395.

RODRIGUEZ, I., IBORRA, S., REY, F., CORMA, A. Heterogeneized Bronsted base Catalysts for fine chemicals production: grafted quarternary organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of chromenes and coumarins. *Applied Catalysis A: General*, v. 194, (2000), 241-252.

ROSENHOLM, J B., RAHIALA, H., PUPUTTI, J., STATHOPOULOS, V., POMONIS, P., BEURROIES, I., BACKFOLK, K. Characterization of Al- and Ti- modified MCM-41 using adsorption techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, v. 250, (2004), 289-306.

RYCZKOWSKI, J., GOWOREK, J., GAC, W., PASIECZNA, S., BOROWIECKI, T. Temperature removal of Templating agent from MCM-41 silica materials. *Thermochimica Acta*, v.434, (2005), 2-8.

SALVIA, N.L. Síntese e Caracterização de MCM-41 Impregnada com Bário e Cromo e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol. (2010), 125. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química (Dissertação de Mestrado).

SÁNCHEZ, O. J., CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 99, (2008), 5270-5295.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.102, (1996), 1-46.

SILVA, R.I., MARTINS, R.L., LAM, Y.L., Condensação catalítica do etanol sobre catalisadores de  $MgO$  e  $MgO-SiO_2$ . 2º Seminário de Catálise (1983) Seção Química, IME. Setor de catálise, CENPES/ Petrobrás.

SING, K. S. W. (UK, Chairman); EVERETT, D. H. (UK); HAUL, R. A. W. (FRG); MOSCOU, L. (Netherlands); PIEROTTI, R. A. (USA); ROUQUEROL, J. (France); SIEMIENIEWSKA, T. (Poland). Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, v.57, n.4, (1985), 603-619.

SUGIYAMA S., KATO Y., WADA T., OGAWA S., NAKAGAWA K., SOTOWA K. Ethanol conversion on MCM-41 and FSM-16, and ON Ni-Doped MCM-41 and FSM-16 prepared without hydrothermal conditions. *Topics in Catalysis*, v. 53, (2010), 550-554.

THOMPSON, W., MEYER, S., WESTHOFF, P. How does petroleum price and corn yield volatility affect ethanol markets with and without an ethanol use mandate. *Energy Policy*, v.37, (2009), 745-749.

TIAN, B., LIU, X., YU, C. GAO, F., LUO, Q., XIE, S., TU, B. ZHAO, D. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. *Chem Comm*, (2002) 1186.

TSUCHIDA T., KUBO J., YOSHIOKA T., SAKUMA S., TAKEGUCHI T., UEDA W. Direct Synthesis of n-butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, (2006), 8634-8642.

TSUCHIDA T., KUBO J., YOSHIOKA T., SAKUMA S., TAKEGUCHI T., UEDA W. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *Journal Of Catalysis*, v. 259, (2008), 183-189.

Tuel, A. Modification of Mesoporous Silicas by Incorporation of Heteroelements in the Framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, (1999), 151-169.

ULAGAPPAN, N., RAO, C.N.R. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chem. Commun*, (1996), 2759-2760.

VARISLI D., DOGU, T., DOGU G. Silicating Acid Impregnated MCM-41 like Mesoporous Solid Acid Catalysts for Dehydration of Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, (2008), 4071-4076.

VILLANUEVA, S.B.L. Preparação e caracterização de hidratacitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão do etanol. (2005), 238. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química (Tese de Doutorado).

WANG, T.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L. Nitridation of MgO-Loaded MCM-41 and Its Beneficial Applications In Base-Catalyzed Reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 148, (2012), 184-190.

WEBB, P.A. e ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, (1997), 301.

WECKHUYSEN, B. M., WACHS, I. E., SHOONHEYDT, R. A. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium IN Inorganic Oxides. *Chem. Rev.*, v. 96, 3327-3349.

WEUSTHUIS, R. A.; AARTS, J. M. G.; SANDERS, J. P. M. From Biofuel to Bioproducts: is Bioethanol a Suitable Fermentation Feedstock for Synthesis of Bulk Chemicals? *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, (2011), 486-494.

WHITE, W. C. Butadiene production process overview. *Chemico-Biological Interactions*, v. 166, (2007), 10-14.

YANG, H., LIU, S., XU, L., XIE, S., WANG, Q., LIN, L. Effect of support on chromium based catalysts for the oxidative dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.147, (2004), 697-702.

YANG, S., KIM, J., AHN, W. CO<sub>2</sub> adsorption over ion-exchanged zeólita beta with alkali and alkaline earth metal ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 135, (2010), 90-94.

YU, J.; SHIAU, Y. S.; KO, A. Al-MCM-41 supported magnesium oxide as catalyst for synthesis of  $\alpha$ -pentylcinnamaldehyde. *Catalysis Letter*, v. 77, (2001), 165-169.

ZHANG, J., SINGH, R., WEBLEY, P. A. Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO<sub>2</sub> captures. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, ( 2008), 478-487.

ZHANG, Q., WANG, Y., OHISHI, Y., SHISHIDO, T., TAKEHIRA, K. Vanadium-Containing MCM-41 for Partial Oxidation of Lower Alkanes. *Journal of Catalysis*, v. 202, (2001), 308-318.





## ANEXOS

## Anexo 1 - Isotermas

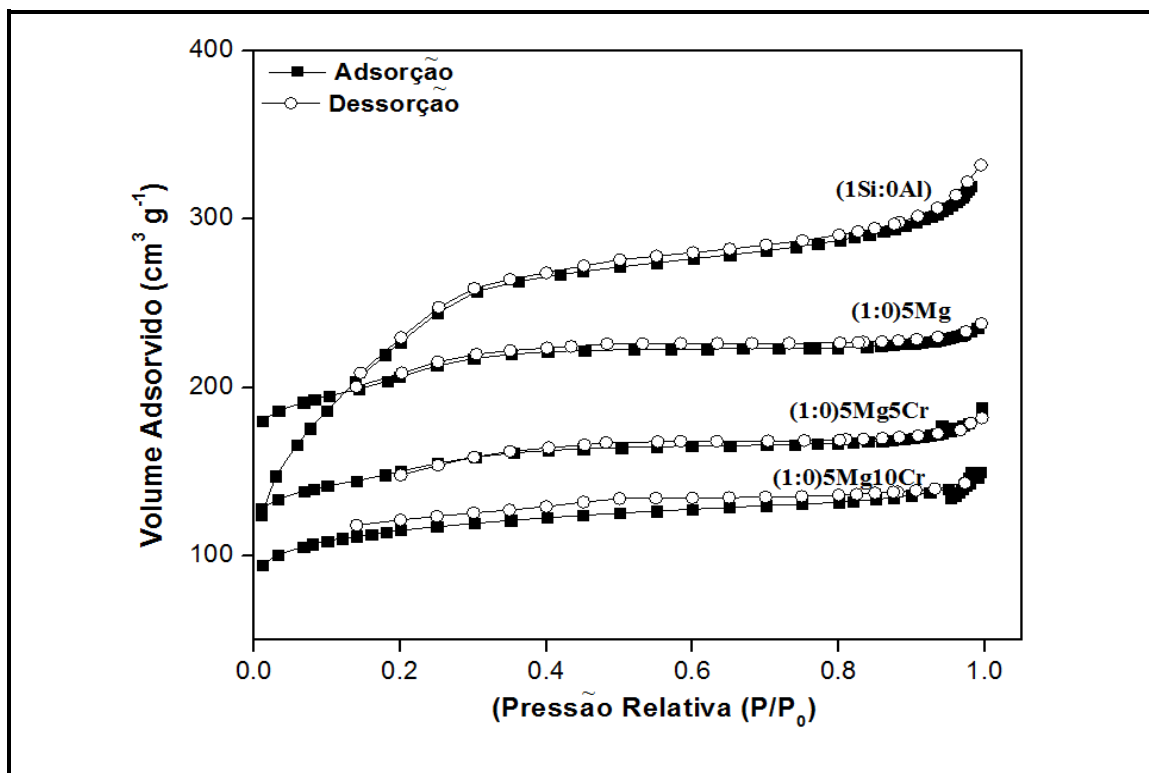


Figura 1.1: AMOSTRAS: MCM-41(1Si:0Al)

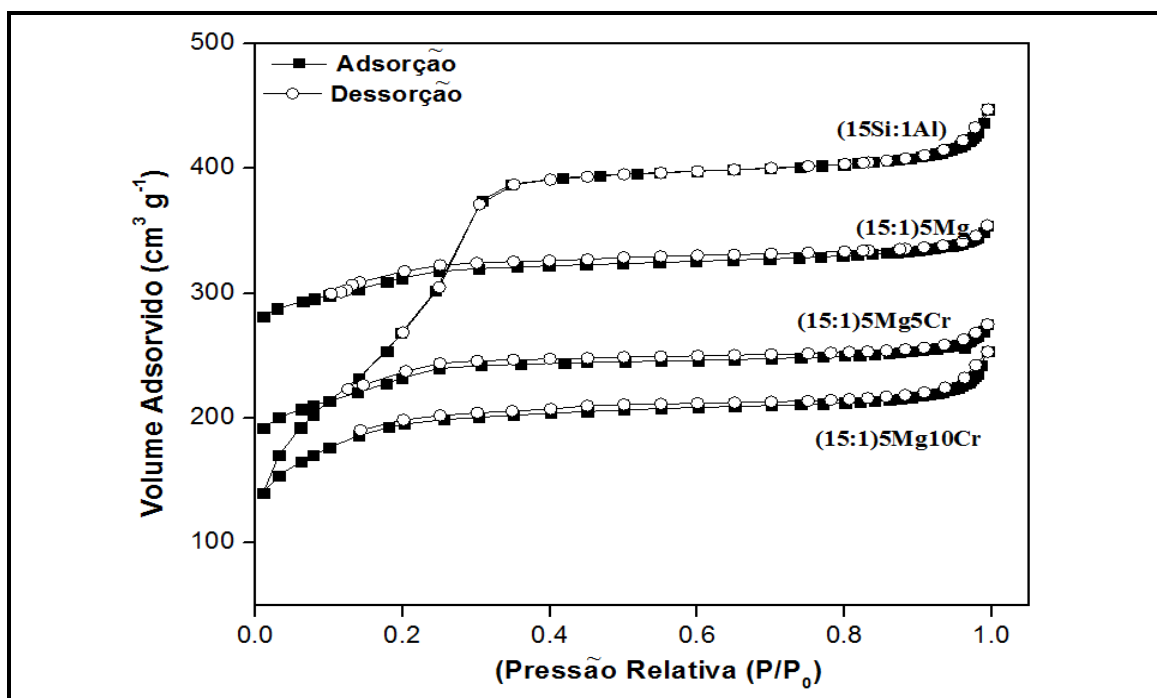


Figura 1.2: AMOSTRAS: MCM-41(15Si:0Al)

## Anexo 2 - Testes Preliminares

### Anexo 2.1 - Avaliação da Eficiência do Sistema Reacional

#### a) Sistema de Condensação (borbulhador e condensador):

Com o objetivo de avaliar o sistema de condensação da linha reacional, foram feitas injeções contínuas do reagente (EtOH) passando pelo reator, sem catalisador e com fluxo do gás de arraste ( $N_2$ ) de  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . A temperatura do borbulhador permaneceu constante (298K) e a temperatura do condensador foi avaliada na faixa de 271,5 à 298K, variando-se assim a pressão de vapor do etanol em 1420 à 7876 Pa. Observou-se um aumento gradativo do número de mols de etanol com o aumento da pressão parcial do reagente (Figura 2.1.1).

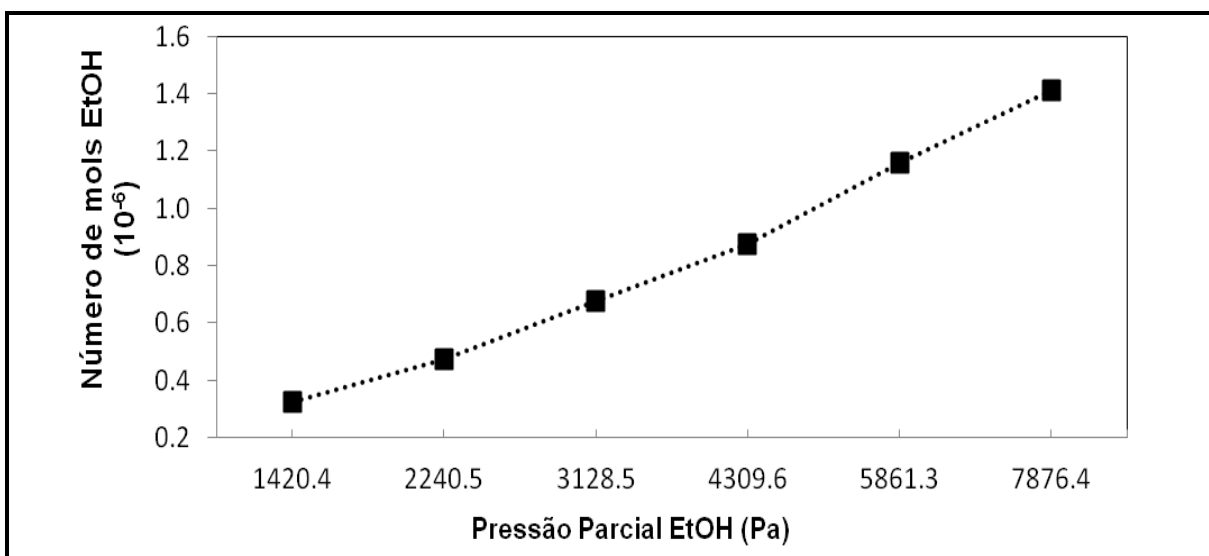


Figura 2.1.1: Gráfico do número de mols versus pressão parcial do EtOH.

b) Controladores mássicos:

Com o objetivo de avaliar o sistema reacional e verificar a eficiência dos controladores foram feitas injeções contínuas do reagente (EtOH) passando pelo reator, sem catalisador com uma pressão de vapor de EtOH de 3128 Pa e variando o fluxo do gás de arraste (N<sub>2</sub>) em 1 e 2×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. A variação do fluxo volumétrico do gás de arraste não exerceu influência significativa no número de mols de etanol (Figura 2.2.2).

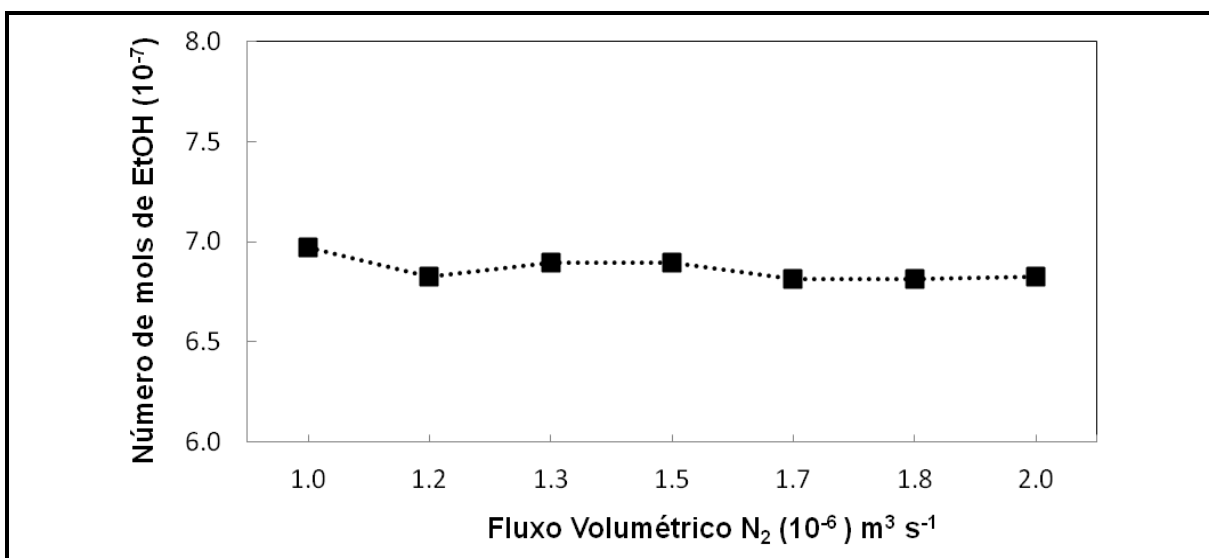


Figura 2.2.2: Gráfico do número de mols EtOH versus fluxo volumétrico do gás de arraste ( $N_2$ ).

c) Planejamento Experimental:

A influência dos parâmetros de operação do sistema de saturação de gases, temperatura do condensador (TC) e vazão do gás de arraste (V) sobre a pressão de vapor de etanol na linha reacional foram avaliadas por meio de planejamento experimental fatorial completo  $2^2$ , com 3 pontos centrais. A variável resposta, quantidade de etanol, foi monitorada por cromatografia gasosa, em CG modelo HP 6890, coluna Porapak Q e detector FID. Os intervalos avaliados no planejamento e sua codificação são apresentados na Tabela 2.1.1:

Tabela 2.1.1: Intervalos avaliados no planejamento.

Parâmetro	-1	0	+1
Temperatura condensador (K)	278	283	288
Vazão de alimentação ( $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ )	1	1,5	2

A matriz do planejamento com as combinações de fatores e as respostas são mostradas a seguir na Tabela 2.1.2:

Tabela 2.1.2: Combinações de fatores e as respostas.

Experimentos	TC (K)	V ( $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ )	[EtOH] (%vol)
1	288	1,0	12,26
2	288	1,0	11,99
3	288	1,0	11,71
4	288	2,0	11,55
5	288	2,0	11,47
6	288	2,0	11,40
7	283	1,5	8,43
8	283	1,5	8,45
9	283	1,5	8,41
10	278	1,0	6,46
11	278	1,0	6,58
12	278	1,0	6,43
13	278	2,0	6,48
14	278	2,0	6,54
15	278	2,0	6,60

A análise dos efeitos dos parâmetros indica que quando a temperatura é aumentada de 278 para 288K, há um aumento de 5,215 % na pressão de vapor do etanol. O aumento da vazão de  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  provoca uma diminuição de 0,232% na quantidade de etanol arrastada do sistema de saturação.

A superfície de resposta (TC×V) (Figura 2.1.3) mostra que apenas a variável temperatura tem efeito significativo sobre a variável resposta, passando da região verde, de baixa pressão de vapor, para vermelha, com melhores rendimentos. A variação da vazão do gás de arraste não tem influência estatisticamente significativa sobre a pressão de vapor.

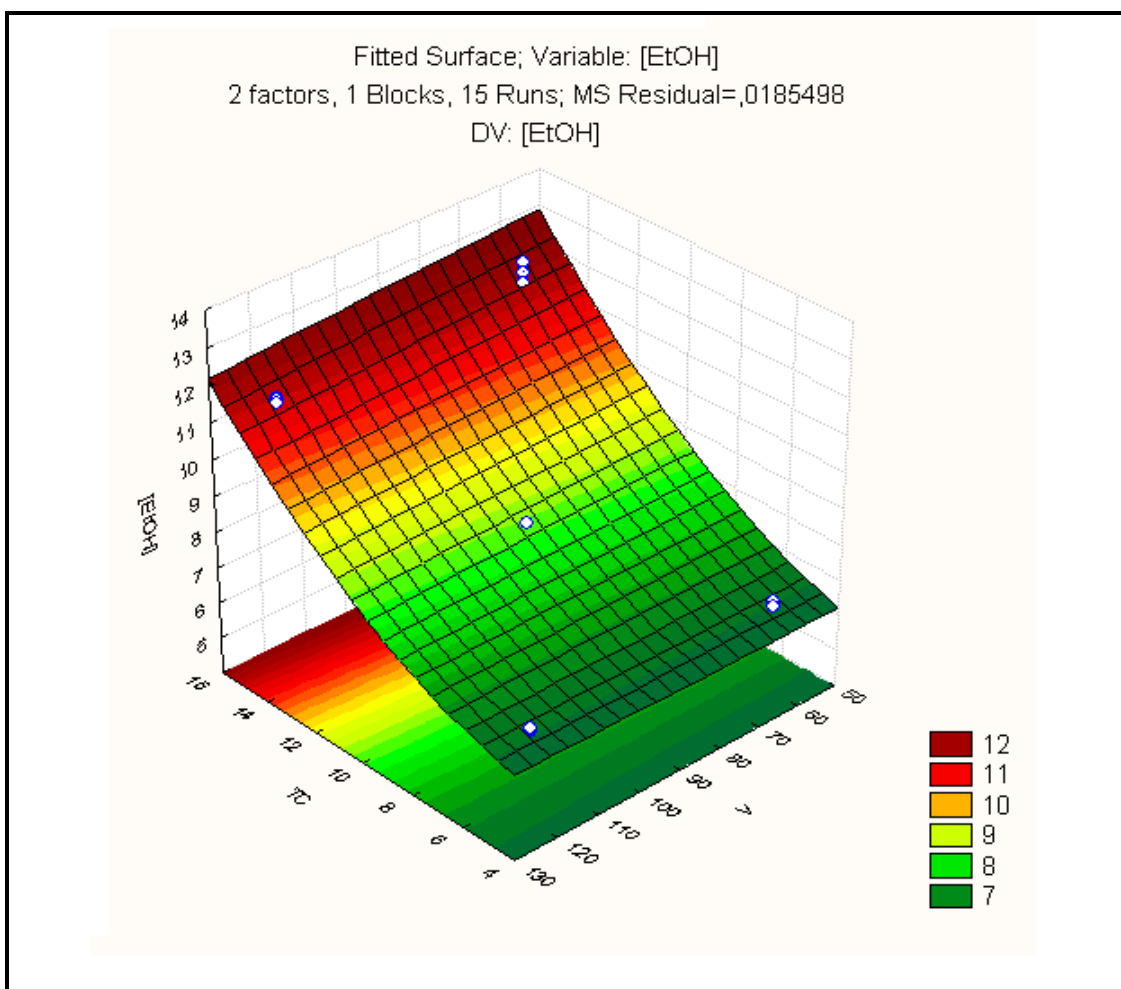


Figura 2.1.3: Superfície de resposta para planejamento fatorial completo  $2^2$ .

A predição dos valores de pressão de etanol (% volume de mistura reacional) obtidos pela alteração dos parâmetros operacionais pode ser obtida por meio de modelo matemático empírico cujos parâmetros encontram-se na Figura 2.1.4, obtida por meio do *Software Statistica 7.0*.

Regr. Coefficients; Var.: [EtOH]; R-sqr=,99777; Adj: ,99688 (Dados Experimentais) 2 factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=,0185498 DV: [EtOH]							
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	
<b>Mean/Interc.</b>	<b>5,503809</b>	<b>0,395130</b>	<b>13,92910</b>	<b>0,000000</b>	<b>4,623404</b>	<b>6,384214</b>	
(1)TC (L)	0,051255	0,074599	0,68707	0,507656	-0,114961	0,217471	
TC (Q)	<b>0,027652</b>	<b>0,003517</b>	<b>7,86316</b>	<b>0,000014</b>	<b>0,019816</b>	<b>0,035487</b>	
(2)V (L)	0,005381	0,002931	1,83622	0,096193	-0,001149	0,011911	
1L by 2L	<b>-0,000924</b>	<b>0,000262</b>	<b>-3,52571</b>	<b>0,005486</b>	<b>-0,001508</b>	<b>-0,000340</b>	

Figura 2.1.4: Parâmetros do modelo matemático empírico.

Pode-se notar que além da média, apenas os termos quadráticos da temperatura (TC(Q)) e a interação (TC×V) são estatisticamente significativos para o modelo ( $p= 0,000014$  e  $p= - 0,001508$ , respectivamente), a um nível de confiança de 95%.

O modelo matemático pode ser escrito como [Eq. 2.1]:

$$\%V_{EtOH} = 5,503809 + 0,027652 \times TC^2 - 0,000924 \times TC \times V \quad [2.1]$$

## Anexo 2.2 - Produtos identificados e Tempos de Retenção

A Tabela 2.2.1 apresenta os compostos identificados na coluna analítica empacotada PORAPAK Q. Para identificação dos produtos, foram injetadas quantidades conhecidas dos possíveis compostos e por comparação do tempo de retenção os produtos foram identificados.

Os detectores empregados (em série) foram o de condutividade térmica (TCD) e o de ionização de chama (FID). A pequena diferença no tempo de retenção se deve ao fato do composto primeiro passar pelo TCD e depois ser encaminhado para o FID.

Tabela 2.2.1: Tempos de retenção na coluna PORAPAK Q.

PRODUTOS	TEMPO DE RETENÇÃO		
	FID	TCD	
1	Hidrogênio	-	0,88
2	Monóxido de carbono	-	1,04
3	Metano	1,05	-
4	Dióxido de carbono	-	1,28
5	Eteno	1,59	1,58
6	Etano	1,79	1,78
7	Água	-	2,5
8	Propeno	4,18	4,17
9	Acetaldeído	7,43	7,42
10	1,3- butadieno	9,52	9,50
11	Etanol	10,42	10,41
12	Dietil-éter	14,12	14,10
13	Butiraldeído	17,10	17,09
14	Acetato de Etila	18,33	18,30
15	Crotonaldeído	20,19	20,16
16	Butanol	21,58	21,57

### Anexo 2.3 - Calibrações

A calibração foi feita para todos os produtos identificados. Foram injetadas e variadas as concentrações previamente definidas e conhecidas dos produtos. Estas concentrações foram relacionadas com as áreas cromatográficas, por meio de um ajuste linear. O ajuste linear foi usado para a determinação do número de mols de cada produto.

A Figura 2.3.1 mostra o gráfico utilizado com o ajuste linear para a calibração do etanol.



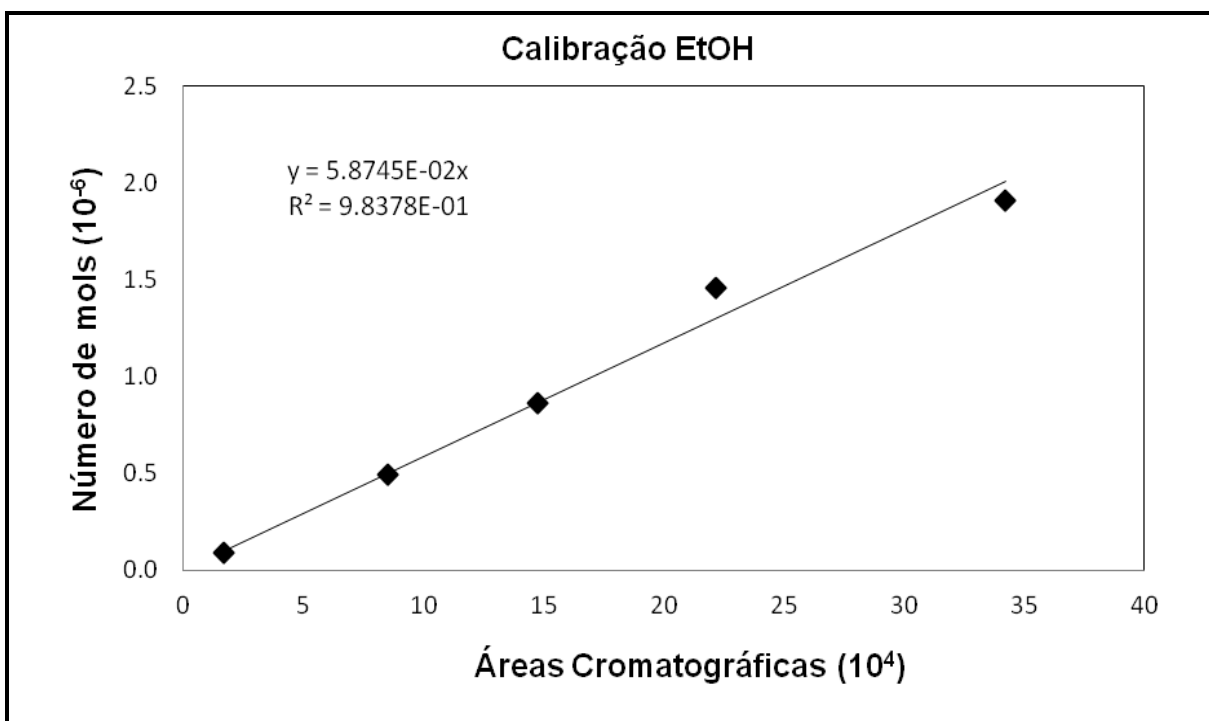


Figura 2.3.1: Gráfico do ajuste linear para calibração do EtOH (FID).

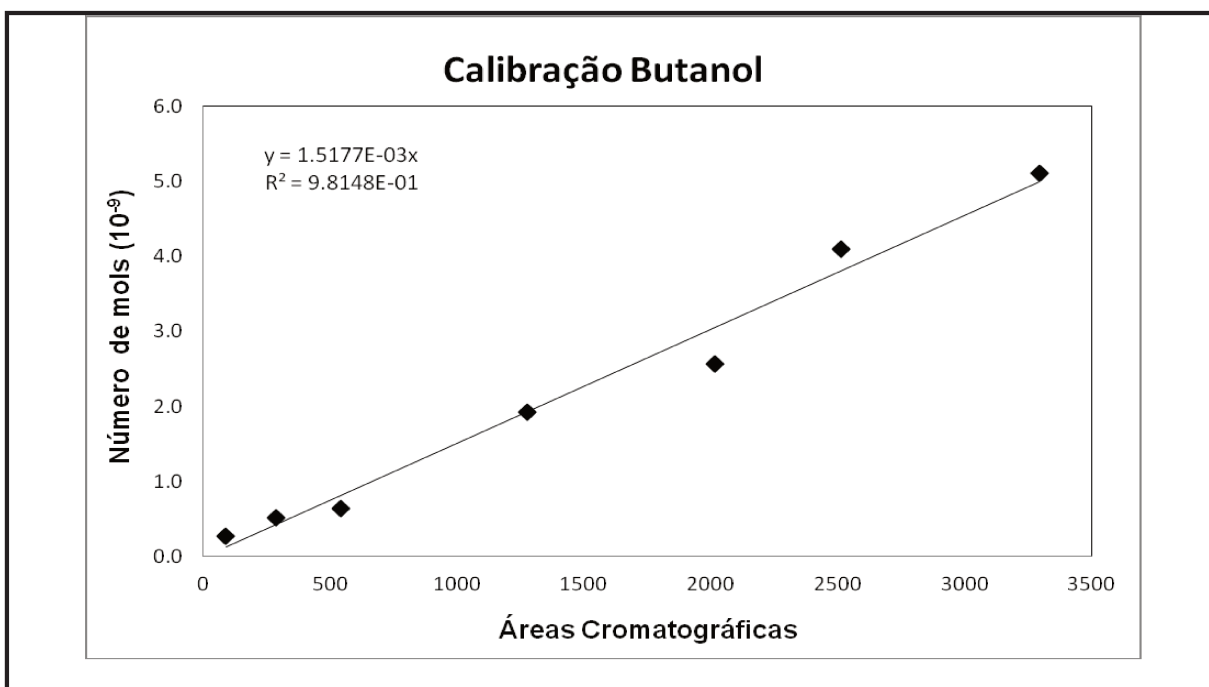


Figura 2.3.2: Gráfico do ajuste linear para calibração do EtOH (FID).

A Tabela 2.3.1 apresenta os coeficientes determinados pelo ajuste linear para cada produto.

Tabela 2.3.1: Coeficientes dos produtos obtidos por calibração.

<b>CALIBRAÇÃO</b>		
<b>COMPOSTO</b>	<b>COEFICIENTE</b>	<b>DETETOR</b>
Etanol	$5.86 \times 10^{-9}$	FID
H <sub>2</sub> O	$5.86 \times 10^{-7}$	TCD
Dietil-éter	$1.26 \times 10^{-9}$	FID
Crotonaldeído	$1.43 \times 10^{-9}$	FID
Acetaldeído	$4.72 \times 10^{-9}$	FID
Acetato de Etila	$3.42 \times 10^{-9}$	FID
Butiraldeído	$1.55 \times 10^{-9}$	FID
Butanol	$1.59 \times 10^{-9}$	FID
Etileno	$1.85 \times 10^{-12}$	FID
H <sub>2</sub>	$2.06 \times 10^{-9}$	FID
Propeno	$1.56 \times 10^{-12}$	FID
Metano	$3.22 \times 10^{-12}$	FID
1,3- Butadieno	$1.07 \times 10^{-12}$	FID
Etano	$5.74 \times 10^{-12}$	FID

## **Anexo 2.4 - Conversão Térmica do Etanol**

O teste de conversão térmica foi realizado com o objetivo de analisar a conversão do etanol em outros produtos, apenas em função da temperatura. O teste foi realizado em duas etapas, a primeira etapa avaliou-se, apenas a conversão térmica do EtOH no reator de quartzo, e a segunda etapa o teste foi realizado com o reator e a lã de quartzo, que é usada para suportar o catalisador.

Pode-se observar na Figura 2.4.1 que o valor da conversão aumenta gradativamente com o aumento da temperatura e que a lã de quartzo não apresentou interferência nos valores de conversão. A temperatura mais alta utilizada neste trabalho nas reações é 725K e de acordo com esta análise de conversão térmica do etanol realizada, em 723K a conversão é de aproximadamente 4,5%. Os produtos obtidos na conversão térmica de etanol foram o etileno, dietil éter, acetaldeído, metano, monóxido de carbono, hidrogênio e a água.

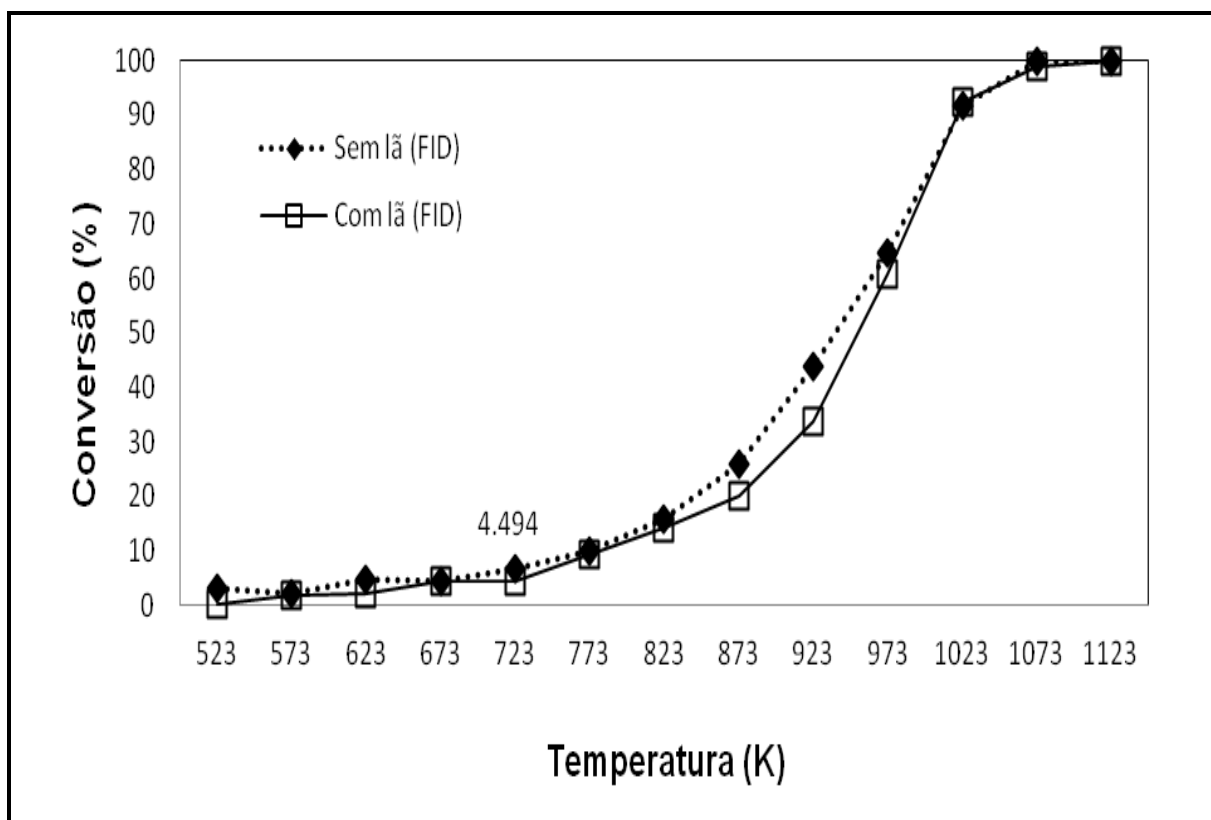


Figura 2.4.1: Gráfico da conversão térmica do EtOH.

### Anexo 3 - Balanço de Carbono

MCM-41 (1Si:0Al) 5%Mg e 5%Cr							
	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)		T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	W/F= 0.1023	600	7.57		0.45	W/F= 0.2038	600
650		11.08	0.27	650	22.75		10.80
675		15.88	1.12	675	29.93		12.66
700		22.65	2.43	700	36.97		14.27
725		31.05	4.22	725	50.16		16.30
750		33.49	4.25	750	48.56		17.14
W/F= 0.1009		T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2029		T (K)
	600	6.42	0.13	600		12.77	0.17
	650	8.77	0.79	650		13.36	3.26
	675	14.27	2.12	675		18.12	5.35
	700	20.24	4.03	700		23.7	6.68
	725	28.55	5.64	725		28.35	8.16
	750	31.74	6.31	750		32.31	8.96
W/F= 0.1001	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2001	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	5.43	1.09		600	9.3	2.06
	650	8.01	0.18		650	11.35	2.14
	675	11.27	1.12		675	16.32	4.37
	700	16.38	2.43		700	24.55	6.47
	725	23.62	4.35		725	32.33	7.79
	750	26.49	5.15		750	33.98	8.14
MCM-41 (1Si:0Al) 5%Mg e 10%Cr							
	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)		T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	W/F= 0.1023	600	7.6		1.51	W/F= 0.2045	600
650		11.61	0.84	650	20.69		4.79
675		19.17	2.78	675	33.05		8.53
700		30.06	5.06	700	42.2		9.83
725		40.07	7.51	725	56.93		12.54
750		48.85	7.95	750	72.54		12.03
W/F= 0.1013		T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2033		T (K)
	600	6.52	1.0	600		11.68	1.22
	650	9.86	0.21	650		14.02	1.69
	675	17.3	2.46	675		20.92	3.38
	700	23.39	3.86	700		30.83	5.99
	725	34.99	5.74	725		42.81	7.71
	750	41.37	6.67	750		52.86	8.31
W/F= 0.1006	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2001	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	4.64	1.97		600	9.13	1.4
	650	8.35	0.51		650	14.31	3.17
	675	13.15	0.71		675	18.62	4.56
	700	18.46	1.75		700	27.1	6.33
	725	26.23	3.2		725	36.34	7.74
	750	33.53	2.38		750	41.17	8.46

MCM-41 (50Si:1Al) 5%Mg e 5%Cr							
	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)		T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)
W/F= 0.1023	600	16.35	2.29	W/F= 0.2045	600	33.13	6.89
	650	26.26	6.18		650	37.52	11.28
	675	31.79	7.80		675	46.2	12.93
	700	40.85	10.05		700	53.04	15.37
	725	42.9	11.25		725	66.48	18.12
	750	55.01	12.83		750	65.41	16.46
W/F= 0.1012	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)	W/F= 0.2036	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)
	600	13.29	0.62		600	26.98	9.46
	650	18.22	3.79		650	36.72	13.44
	675	27.11	6.32		675	43.93	15.71
	700	34.28	8.63		700	53.79	17.81
	725	44.21	10.47		725	61.41	18.61
W/F= 0.1002	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)	W/F= 0.2005	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)
	600	11.52	1.6		600	24.05	9.12
	650	16.72	1.89		650	28.68	12.35
	675	24.03	6.04		675	37.69	15.04
	700	30.96	9.66		700	46.01	17.70
	725	42.40	14.57		725	57.61	20.41
750	43.38	13.77	750	54.56	19.27		
MCM-41 (50Si:1Al) 5%Mg e 10%Cr							
	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)		T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)
W/F= 0.1023	600	14.19	0.4	W/F= 0.2042	600	28.58	6.49
	650	19.44	2.47		650	35.64	8.83
	675	28.59	4.34		675	46.25	9.76
	700	37.37	6.11		700	60.00	13.3
	725	54.79	9.29		725	67.69	14.15
	750	66.96	11.35		750	76.81	15.57
W/F= 0.1016	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)	W/F= 0.2029	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)
	600	10.45	0.3		600	24.54	8.73
	650	15.32	1.58		650	30.63	10.87
	675	25.31	4.17		675	40.57	13.23
	700	35.01	6.23		700	54.55	16.01
	725	50.08	8.81		725	64.58	17.06
W/F= 0.0998	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)	W/F= 0.2005	T (K)	Conversão (%)	Balanco de Carbono (%)
	600	8.54	0.19		600	25.60	10.0
	650	12.94	0.09		650	31.73	12.76
	675	21.80	2.55		675	42.66	14.91
	700	29.85	4.11		700	56.27	16.95
	725	44.08	6.25		725	69.25	19.39
750	51.68	7.51	750	77.60	19.64		

MCM-41 (15Si:1Al) 5%Mg e 5%Cr							
W/F= 0.1023	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2045	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	27.47	7.24		600	53.96	16.17
	650	31	6.54		650	61.99	19.13
	675	37.29	8.1		675	71.78	21.72
	700	40.7	8.65		700	79.15	23.23
	725	46.72	8.98		725	82.03	26.39
	750	49.19	7.6	750	90.71	28.97	
W/F= 0.1019	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2016	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	25.72	6.76		600	50.4	19.07
	650	35.5	11.53		650	57.93	22.64
	675	54.31	19.06		675	72.18	26.4
	700	67.35	22.91		700	82.4	31.01
	725	75.87	26.35		725	84.43	30.58
	750	74.36	25.41	750	87.1	30.14	
W/F= 0.1002	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2004	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	21.13	5.25		600	45.3	15.01
	650	26.1	5.04		650	52.55	18.62
	675	35.77	7.64		675	62.33	22.51
	700	41.54	8.41		700	68.33	22.03
	725	48.59	9.61		725	71.81	22.26
	750	49.27	9.71	750	76.65	22.62	
MCM-41 (15Si:1Al) 5%Mg e 10%Cr							
W/F= 0.1023	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2045	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	25.5	8.56		600	50.1	18.73
	650	36.6	11.36		650	65.99	17.77
	675	53.7	13.88		675	63.46	20.47
	700	60	12.46		700	67.44	20.85
	725	70	17.06		725	74.29	24.33
	750	78.6	17.78	750	79.2	25.75	
W/F= 0.1017	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2005	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	19.54	2.71		600	44.19	19.52
	650	23.05	3.77		650	52.66	22.48
	675	28.75	5.02		675	64.82	26.28
	700	34.16	5.35		700	69.84	27.54
	725	42.31	7.73		725	74.89	28.04
	750	43.89	13.59	750	78.78	28.43	
W/F= 0.1002	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)	W/F= 0.2012	T (K)	Conversão (%)	Balanço de Carbono (%)
	600	17.26	1.83		600	38.43	16.35
	650	21.77	3.00		650	51.79	22.13
	675	28.04	4.28		675	60.54	23.60
	700	30.54	4.08		700	67.76	25.81
	725	34.22	4.79		725	73.34	27.8
	750	34.69	4.91	750	74.86	27.10	

## Anexo 4 - Cálculos dos Efeitos Difusivos

No presente trabalho, para avaliar as limitações causadas pela transferência de massa interna, utilizou-se o critério de Weisz-Prater, conforme a [Eq. 4.1]:

$$C_{wp} = \frac{\rho_{part} \times r_s \times R^2}{D_e \times C_{A_s}} \quad [4.1]$$

Onde:

$C_{wp}$  = constante de Weisz-Prater;

$R$  = raio da partícula [cm];

$r_s$  = taxa global da reação [ $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ];

$\rho_{part}$  = densidade da partícula porosa [ $\text{g cm}^{-3}$ ];

$D_e$  = difusividade efetiva [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ];

$C_{A_s}$  = concentração de etanol na superfície do catalisador [ $\text{mol cm}^{-3}$ ];

O critério de Weisz-Prater considera que a transferência de massa interna não é significativa durante a reação e, conseqüentemente, não há gradiente de concentração no interior da partícula quando a seguinte relação é satisfeita:

$$C_{wp} \leq 1$$

Porém, se o valor da constante de Weisz-Prater for maior que um, a reação apresenta limitações de transferência de massa interna.

As variáveis envolvidas no cálculo da constante de Weisz-Prater foram determinadas experimentalmente. A taxa global de reação ( $r_s$ ) foi determinada conforme a [Eq. 4.2]:

$$r_s = \frac{F_{EtOH} \times X_{Total}}{W} \quad [4.2]$$

Onde:

$r_s$  = taxa global da reação [ $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ];



$F_{\text{EtOH}}$  = fluxo molar de etanol [ $\text{mol s}^{-1}$ ];

$X_{\text{EtOH}}$  = conversão total;

$W$  = massa de catalisador [g];

A densidade real da partícula [ $\text{g cm}^{-3}$ ] foi determinada por picnometria de hélio.

A concentração de etanol na superfície do catalisador foi determinada de acordo com a [Eq. 4.3]:

$$(C_{A0} - C_{As}) = \frac{r_s}{k_m \times a_m} \quad [4.3]$$

Onde:

$C_{As}$  = concentração de etanol próxima à superfície externa [ $\text{mol cm}^{-3}$ ];

$C_{A0}$  = concentração de etanol longe da partícula [ $\text{mol cm}^{-3}$ ];

$r_s$  = taxa global da reação [ $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ];

$k_m$  = coeficiente de transferência de massa [ $\text{cm s}^{-1}$ ]

$a_m$  = área superficial externa da partícula [ $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ];

Segundo Smith (1981) é possível correlacionar a expressão ( $k_m \times a_m$ ) em termos do fator de Colburn ( $J_D$ ), mediante a [Eq. 4.4] assim:

$$k_m \times a_m = \frac{a_t \times J_D \times U}{\left( \frac{\mu}{\rho_{(\text{EtOH}-N_2)}} \right)^{\frac{2}{3}}} \quad [4.4]$$

Sendo,

$$a_t = \pi \times D_p^2 \quad \text{e} \quad a_m = \frac{6}{\rho_p \times D_p}$$

Onde:

$J_D$  = fator de Colburn;

$k_m$  = coeficiente de transferência de massa [ $\text{cm s}^{-1}$ ];

$a_m$  = área superficial externa da partícula [ $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ];

$a_t$  = área externa específica [ $\text{cm}^2$ ];

$\mu_{(i)}$  = viscosidade da espécie (i) [ $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ];

$\rho_{(\text{EtOH-N}_2)}$  = densidade da mistura [ $\text{g cm}^{-3}$ ];

$\rho_{(\text{part})}$  = densidade da partícula porosa [ $\text{g cm}^{-3}$ ];

$D_p$  = Diâmetro da partícula [cm];

$U$  = velocidade linear do fluido no leito [ $\text{cm s}^{-1}$ ];

O fator de Colburn é determinado mediante o número de Reynolds (Re) conforme as [Eq(s). 4.5 – 4.9]:

$$J_D = \frac{Sh}{S_c^{1/3} \times Re} \quad [4.5]$$

$$Sh = 2 + 0,6 \times Re^{1/2} \times S_c^{1/3} \quad [4.6]$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_{N_2-EtOH}} \quad [4.7]$$

$$Re = \frac{U \times \rho_p \times D_p}{\mu_{(EtOH-N_2)}} \quad [4.8]$$

$$U = \frac{v_v}{\frac{\pi \times A}{4}} \quad [4.9]$$

Onde:

$D_p$  = Diâmetro da partícula [cm];

$\mu_{(\text{EtOH-N}_2)}$  = viscosidade da mistura [ $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ];

$\rho_{(\text{part})}$  = densidade da partícula porosa [ $\text{g cm}^{-3}$ ];

$\rho_{(\text{EtOH}-\text{N}_2)}$  = velocidade da mistura no leito [ $\text{g cm}^{-3}$ ];

$\varepsilon$  = porosidade;

$U$  = velocidade linear do fluido no leito [ $\text{cm s}^{-1}$ ];

$v_v$  = vazão volumétrica [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ];

$A$  = área do reator [ $\text{cm}^2$ ];

A viscosidade da mistura etanol-nitrogênio foi determinada mediante o método da integral de colisão utilizando os parâmetros de Lennard Jones. A integral de colisão esta associada à energia máxima de atração entre as moléculas ( $\text{EtOH}-\text{N}_2$ ) e à temperatura reduzida ( $T^*$ ), na [Eq. 4.10]:

$$\Omega_v = \left[ A(T^*)^{-B} \right] + C \left[ \exp(-DT^*) \right] + E \left[ \exp(-FT^*) \right] \quad [4.10]$$

Sendo:

$$T^* = \frac{k \times T}{\varepsilon}$$

Os coeficientes utilizados:

Coeficiente	A	B	C	D	E	F
Valor	1.16145	0,14874	0,52487	0,7732	2,16178	2,43787

Onde:

$\Omega_{\text{EtOH}}$  = integral de colisão do etanol [adimensional];

$\Omega_{\text{N}_2}$  = integral de colisão do nitrogênio [adimensional];

$T$  = temperatura [K];

$k$  = constante de Boltzmann [adimensional]

$\varepsilon$  = energia máxima de atração [K];

$\sigma$  = diâmetro médio da molécula [ $\text{Å}$ ];

$T^*$  = temperatura reduzida;

Parâmetros de Lennard Jones para determinar a viscosidade		
Compostos	Parâmetros	
	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]
Etanol	4,53	362,6
N <sub>2</sub>	3,798	71,4

O cálculo da viscosidade da mistura (EtOH-N<sub>2</sub>) foi realizado conforme as [Eq(s). 4.11 – 4.13]:

$$\mu_m = \frac{y_{\text{EtOH}} \times \mu_{\text{EtOH}}}{y_{\text{EtOH}} + y_{\text{N}_2} \Phi_{\text{EtOH-N}_2}} + \frac{y_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2}}{y_{\text{N}_2} + y_{\text{EtOH}} \Phi_{\text{N}_2\text{-EtOH}}} \quad [4.11]$$

$$\Phi_{\text{EtOH-N}_2} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_{\text{EtOH}}}{\mu_{\text{N}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{EtOH}}} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_{\text{EtOH}}}{M_{\text{N}_2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad [4.12]$$

$$\Phi_{\text{N}_2\text{-EtOH}} = \Phi_{\text{EtOH-N}_2} \frac{\mu_{\text{N}_2}}{\mu_{\text{EtOH}}} \frac{M_{\text{EtOH}}}{M_{\text{N}_2}} \quad [4.13]$$

Onde:

$M_{(i)}$  = massa molar da espécie (i) [g mol<sup>-1</sup>];

$y_{(i)}$  = fração molar da espécie (i);

$\mu_{(i)}$  = viscosidade da espécie (i) [g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>];

$\mu_{(\text{EtOH-N}_2)}$  = viscosidade da mistura [g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>];

O coeficiente de difusão efetivo ( $D_e$ ) foi determinado mediante o método de Wheeler, descrito na [Eq. 4.14]:

$$D_e = \frac{\varepsilon_p \times D}{\tau} \quad [4.14]$$

Onde:

$D_e$ = coeficiente efetivo de difusão [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ];

$\varepsilon_p$ = porosidade da partícula [adimensional];

$\tau$ = tortuosidade [adimensional];

O coeficiente  $D$  representa uma relação entre o coeficiente de difusão da mistura e o coeficiente de Knudsen, e é calculado a partir da [Eq. 4.15]:

$$D = \frac{1}{\frac{1 - \left(1 + \frac{N_{EtOH}}{N_p}\right) y_{EtOH}}{D_{EtOH-N_2}} + \frac{1}{D_{k,EtOH}}} \quad [4.15]$$

Onde:

$D_{(EtOH-N_2)}$ = coeficiente de difusão da mistura [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ];

$D_{(k,EtOH)}$ = coeficiente de difusão de Knudsen [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ];

$y_{EtOH}$ = razão do fluxo molar de EtOH pelo fluxo molar total [ $\text{mol s}^{-1}$ ];

$N_{EtOH}/N_p$ = relação estequiométrica;

O coeficiente de difusão da mistura ( $D_{(EtOH-N_2)}$ ) foi determinado utilizando a equação de Wilke e Lee, conforme a [Eq. 4.16]:

$$D_{N_2-EtOH} = \frac{\left[2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{EtOH}}\right)^{1/2}\right] \times T^{3/2} \times \left(\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{EtOH}}\right)^{1/2} \times 10^{-3}}{P \times \sigma_{N_2-EtOH}^2 \times \Omega_D} \quad [4.16]$$

Onde:

$D_{(N_2-EtOH)}$  = coeficiente de difusão da mistura [ $cm^2 s^{-1}$ ];

$M_{(i)}$  = massa molar da espécie  $i$  [ $g mol^{-1}$ ];

$P$  = pressão atmosférica [atm];

$\sigma_{(N_2-EtOH)}$  = diâmetro médio de colisão para a mistura [cm];

$\Omega_D$  = integral de colisão segundo Neufeld et al. (1972) [adimensional];

Para obter o diâmetro de colisão da mistura ( $\sigma_{(N_2-EtOH)}$ ) foi necessário calcular o parâmetro de polaridade de Brokaw (1969) e também o diâmetro de colisão do etanol, conforme as [Eq.(s) 4.17 – 4.19]:

$$\delta_{EtOH} = \frac{1,94 \times 10^3 \times \mu^2_{EtOH}}{V_{b_{EtOH}} \times T_{b_{EtOH}}} \quad [4.17]$$

Onde:

$\delta_{EtOH}$  = momento dipolar do EtOH [adimensional];

$\mu_{(EtOH)}$  = viscosidade do EtOH [ $g cm^{-1} s^{-1}$ ];

$V_{b_{EtOH}}$  = volume molar à temperatura normal de ebulição [ $cm^3 g^{-1} mol^{-1}$ ];

$T_{b_{EtOH}}$  = temperatura normal de ebulição (K).

$$\sigma_{EtOH} = \left[ \frac{1,585 \times V_{b_{EtOH}}}{(1 + 1,3 \times \delta_{EtOH}^2)} \right]^{1/3} \quad [4.18]$$

$$\sigma_{EtOH-N_2} = \frac{\sigma_{EtOH} + \sigma_{N_2}}{2} \quad [4.19]$$

Onde:

$\sigma_{(EtOH)}$  = diâmetro de colisão do EtOH [cm];

$\sigma_{(N_2)}$  = diâmetro de colisão do  $N_2$  [cm];

$\delta_{EtOH}$  = momento dipolar do EtOH [adimensional];

$V_{b_{EtOH}}$  = volume molar à temperatura normal de ebulição [ $cm^3 g^{-1} mol^{-1}$ ];

$\sigma_{(N_2-EtOH)}$  = diâmetro médio de colisão para a mistura (N<sub>2</sub>-EtOH) [cm];

O cálculo da integral de colisão ( $\Omega_D$ ), segundo Neufeld et al. (1972), pode ser expresso pela [Eq. 4.20]:

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{B}{e^{(T^*D)}} + \frac{E}{e^{(T^*F)}} + \frac{G}{e^{(T^*H)}} \quad [4.20]$$

Sendo,

$$T^* = \frac{k \times T}{\varepsilon_{N_2-EtOH}}$$

E os coeficientes utilizados:

<b>Coeficiente</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
<b>Valor</b>	1.060	0.156	0.193	0.476	1.035	1.529	1.764	3.894

Onde:

$\Omega_D$  = integral de colisão segundo Neufeld et al. (1972) [adimensional];

$T^*$  = temperatura reduzida;

$\varepsilon_{(N_2-EtOH)}$  = energia máxima de atração da mistura [kJ];

$T$  = temperatura [K];

$k$  = constante de Boltzmann [adimensional];

Finalmente, o coeficiente de Knudsen ( $D_{k,EtOH}$ ) foi calculado conforme a [Eq. 4.21]:

$$D_{k,\text{EtOH}} = 9,70 \times 10^3 \times a \times \left( \frac{T}{M_{\text{EtOH}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [4.21]$$

Onde:

$D_{(k,\text{EtOH})}$  = coeficiente de difusão de Knudsen;

$a$  = raio de poros [cm];

$T$  = temperatura [K];

$M_{(\text{EtOH})}$  = massa molar de etanol [ $\text{g mol}^{-1}$ ];



### Anexo 5 - Taxa Global de Reação

MCM-41(1Si:0Al) 5Mg e 5Cr							
P <sub>EtOH</sub> (Pa)	Temp. (K)	Massa (g)	Conversão	Taxa global (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Massa (g)	Conversão	Taxa global (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
2240	600	0.03	0.0757	4.56×10 <sup>-6</sup>	0.06	0.1495	4.51×10 <sup>-6</sup>
	625		0.1108	6.68×10 <sup>-6</sup>		0.2275	6.86×10 <sup>-6</sup>
	650		0.1588	9.57×10 <sup>-6</sup>		0.2993	9.02×10 <sup>-6</sup>
	675		0.2265	1.37×10 <sup>-5</sup>		0.3697	1.11×10 <sup>-5</sup>
	700		0.3105	1.87×10 <sup>-5</sup>		0.5016	1.51×10 <sup>-5</sup>
	725		0.3349	2.02×10 <sup>-5</sup>		0.4856	1.46×10 <sup>-5</sup>
3128	600	0.03	0.0642	5.40×10 <sup>-6</sup>	0.06	0.1277	5.37×10 <sup>-6</sup>
	625		0.0877	7.38×10 <sup>-6</sup>		0.1336	5.62×10 <sup>-6</sup>
	650		0.1427	1.20×10 <sup>-5</sup>		0.1812	7.63×10 <sup>-6</sup>
	675		0.2024	1.70×10 <sup>-5</sup>		0.237	9.97×10 <sup>-6</sup>
	700		0.2855	2.40×10 <sup>-5</sup>		0.2835	1.19×10 <sup>-5</sup>
	725		0.3174	2.67×10 <sup>-5</sup>		0.3231	1.36×10 <sup>-5</sup>
4310	600	0.03	0.0543	6.30×10 <sup>-6</sup>	0.06	0.093	5.39×10 <sup>-6</sup>
	625		0.0801	9.29×10 <sup>-6</sup>		0.1135	6.58×10 <sup>-6</sup>
	650		0.1127	1.31×10 <sup>-5</sup>		0.1632	9.46×10 <sup>-6</sup>
	675		0.1638	1.90×10 <sup>-5</sup>		0.2455	1.42×10 <sup>-5</sup>
	700		0.2362	2.74×10 <sup>-5</sup>		0.3233	1.87×10 <sup>-5</sup>
	725		0.2649	3.07×10 <sup>-5</sup>		0.3398	1.97×10 <sup>-5</sup>

MCM-41(1Si:0Al) 5Mg e 10Cr							
$P_{EtOH}$ (Pa)	Temp. (K)	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
2240	600	0.03	0.0760	$4.58 \times 10^{-6}$	0.06	0.1545	$4.66 \times 10^{-6}$
	625		0.1160	$6.99 \times 10^{-6}$		0.2069	$6.24 \times 10^{-6}$
	650		0.1917	$1.16 \times 10^{-5}$		0.3305	$9.96 \times 10^{-6}$
	675		0.3006	$1.81 \times 10^{-5}$		0.422	$1.27 \times 10^{-5}$
	700		0.4007	$2.42 \times 10^{-5}$		0.5693	$1.72 \times 10^{-5}$
	725		0.4885	$2.94 \times 10^{-5}$		0.7254	$2.19 \times 10^{-5}$
3128	600	0.03	0.0652	$5.49 \times 10^{-6}$	0.06	0.1168	$4.92 \times 10^{-6}$
	625		0.0986	$8.30 \times 10^{-6}$		0.1402	$5.90 \times 10^{-6}$
	650		0.173	$1.46 \times 10^{-5}$		0.2092	$8.80 \times 10^{-6}$
	675		0.2339	$1.97 \times 10^{-5}$		0.3083	$1.30 \times 10^{-5}$
	700		0.3499	$2.95 \times 10^{-5}$		0.4281	$1.80 \times 10^{-5}$
	725		0.4177	$3.52 \times 10^{-5}$		0.5286	$2.22 \times 10^{-5}$
4310	600	0.03	0.0464	$5.38 \times 10^{-6}$	0.06	0.0913	$5.29 \times 10^{-6}$
	625		0.0835	$9.68 \times 10^{-6}$		0.1431	$8.30 \times 10^{-6}$
	650		0.1315	$1.53 \times 10^{-5}$		0.1862	$1.08 \times 10^{-5}$
	675		0.1846	$2.14 \times 10^{-5}$		0.271	$1.57 \times 10^{-5}$
	700		0.2623	$3.04 \times 10^{-5}$		0.3634	$2.11 \times 10^{-5}$
	725		0.3353	$3.89 \times 10^{-5}$		0.4117	$2.39 \times 10^{-5}$

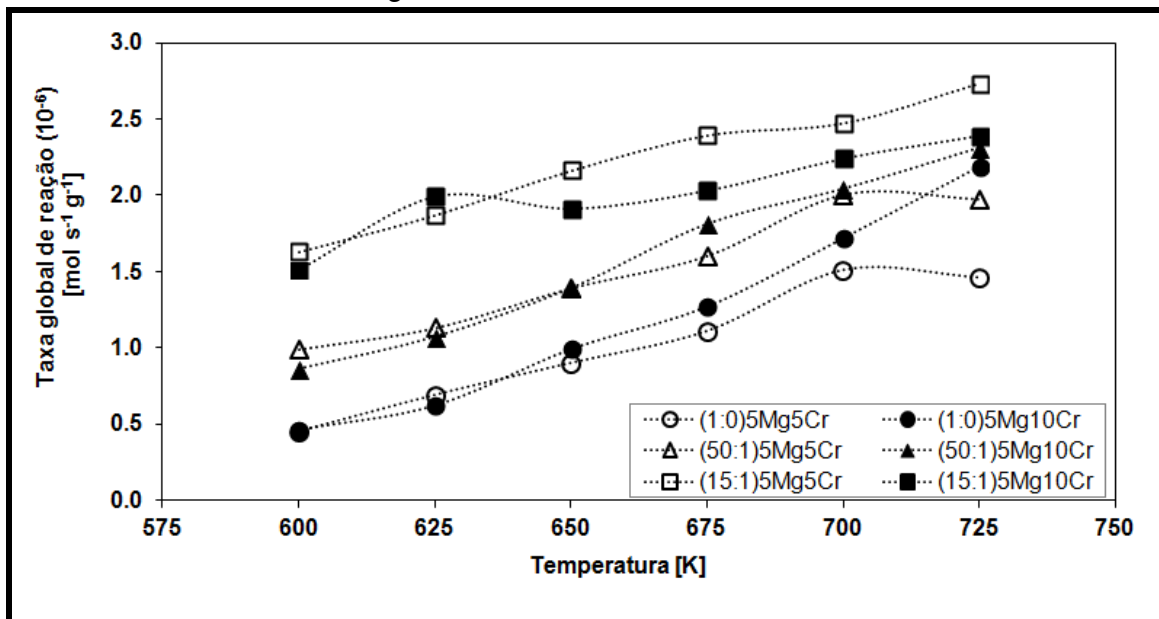
MCM-41(50Si:1Al) 5Mg e 5Cr							
$P_{EtOH}$ (Pa)	Temp. (K)	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
2240	600	0.03	0.1635	$9.85 \times 10^{-6}$	0.06	0.3313	$9.98 \times 10^{-6}$
	625		0.2626	$1.58 \times 10^{-5}$		0.3752	$1.13 \times 10^{-5}$
	650		0.3179	$1.92 \times 10^{-5}$		0.462	$1.39 \times 10^{-5}$
	675		0.4085	$2.46 \times 10^{-5}$		0.5304	$1.60 \times 10^{-5}$
	700		0.429	$2.59 \times 10^{-5}$		0.6648	$2.00 \times 10^{-5}$
	725		0.5501	$3.32 \times 10^{-5}$		0.6541	$1.97 \times 10^{-5}$
3128	600	0.03	0.1329	$1.12 \times 10^{-5}$	0.06	0.2698	$1.14 \times 10^{-5}$
	625		0.1822	$1.53 \times 10^{-5}$		0.3672	$1.55 \times 10^{-5}$
	650		0.2711	$2.28 \times 10^{-5}$		0.4393	$1.85 \times 10^{-5}$
	675		0.3428	$2.89 \times 10^{-5}$		0.5379	$2.26 \times 10^{-5}$
	700		0.4421	$3.72 \times 10^{-5}$		0.6141	$2.58 \times 10^{-5}$
	725		0.4803	$4.04 \times 10^{-5}$		0.6413	$2.70 \times 10^{-5}$
4310	600	0.03	0.1152	$1.34 \times 10^{-5}$	0.06	0.2405	$1.39 \times 10^{-5}$
	625		0.1672	$1.94 \times 10^{-5}$		0.2868	$1.66 \times 10^{-5}$
	650		0.2403	$2.79 \times 10^{-5}$		0.3769	$2.19 \times 10^{-5}$
	675		0.3096	$3.59 \times 10^{-5}$		0.4601	$2.67 \times 10^{-5}$
	700		0.424	$4.92 \times 10^{-5}$		0.5761	$3.34 \times 10^{-5}$
	725		0.4338	$5.03 \times 10^{-5}$		0.5456	$3.16 \times 10^{-5}$

MCM-41(50Si:1Al) 5Mg e 10Cr							
$P_{\text{EtOH}}$ (Pa)	Temp. (K)	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
2240	600	0.03	0.1419	$8.55 \times 10^{-6}$	0.06	0.2858	$8.61 \times 10^{-6}$
	625		0.1944	$1.17 \times 10^{-5}$		0.3564	$1.07 \times 10^{-5}$
	650		0.2869	$1.73 \times 10^{-5}$		0.4625	$1.39 \times 10^{-5}$
	675		0.3737	$2.25 \times 10^{-5}$		0.6000	$1.81 \times 10^{-5}$
	700		0.5479	$3.30 \times 10^{-5}$		0.6769	$2.04 \times 10^{-5}$
	725		0.6696	$4.04 \times 10^{-5}$		0.7681	$2.31 \times 10^{-5}$
3128	600	0.03	0.1045	$8.80 \times 10^{-6}$	0.06	0.2454	$1.03 \times 10^{-5}$
	625		0.1532	$1.29 \times 10^{-5}$		0.3063	$1.29 \times 10^{-5}$
	650		0.2531	$2.13 \times 10^{-5}$		0.4057	$1.71 \times 10^{-5}$
	675		0.3501	$2.95 \times 10^{-5}$		0.5455	$2.30 \times 10^{-5}$
	700		0.5008	$4.22 \times 10^{-5}$		0.6458	$2.72 \times 10^{-5}$
	725		0.5627	$4.74 \times 10^{-5}$		0.6717	$2.83 \times 10^{-5}$
4310	600	0.03	0.0854	$9.90 \times 10^{-6}$	0.06	0.256	$1.48 \times 10^{-5}$
	625		0.1294	$1.50 \times 10^{-5}$		0.3173	$1.84 \times 10^{-5}$
	650		0.218	$2.53 \times 10^{-5}$		0.4266	$2.47 \times 10^{-5}$
	675		0.2985	$3.46 \times 10^{-5}$		0.5627	$3.26 \times 10^{-5}$
	700		0.4408	$5.11 \times 10^{-5}$		0.6925	$4.02 \times 10^{-5}$
	725		0.5168	$5.99 \times 10^{-5}$		0.776	$4.50 \times 10^{-5}$

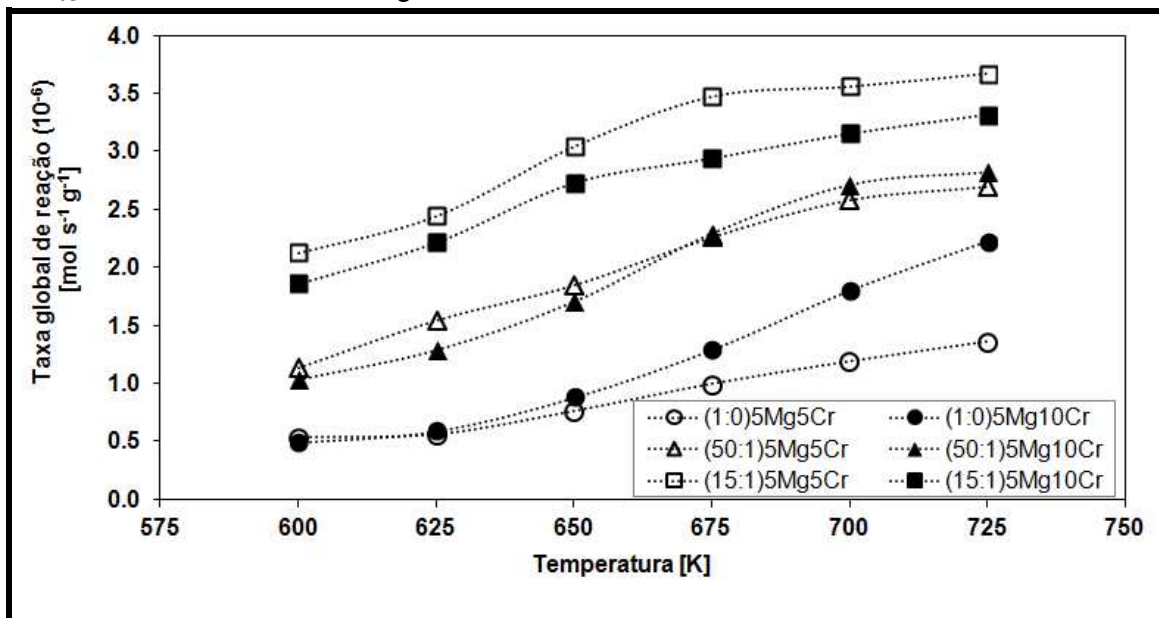
MCM-41(15Si:1Al) 5Mg e 5Cr							
$P_{\text{EtOH}}$ (Pa)	Temp. (K)	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
2240	600	0.03	0.2747	$1.66 \times 10^{-5}$	0.06	0.5396	$1.63 \times 10^{-5}$
	625		0.31	$1.87 \times 10^{-5}$		0.6199	$1.87 \times 10^{-5}$
	650		0.3729	$2.25 \times 10^{-5}$		0.7178	$2.16 \times 10^{-5}$
	675		0.407	$2.45 \times 10^{-5}$		0.7915	$2.39 \times 10^{-5}$
	700		0.4672	$2.82 \times 10^{-5}$		0.8203	$2.47 \times 10^{-5}$
	725		0.4919	$2.96 \times 10^{-5}$		0.9071	$2.73 \times 10^{-5}$
3128	600	0.03	0.2572	$2.16 \times 10^{-5}$	0.06	0.504	$2.12 \times 10^{-5}$
	625		0.355	$2.99 \times 10^{-5}$		0.5793	$2.44 \times 10^{-5}$
	650		0.5431	$4.57 \times 10^{-5}$		0.7218	$3.04 \times 10^{-5}$
	675		0.6735	$5.67 \times 10^{-5}$		0.824	$3.47 \times 10^{-5}$
	700		0.7587	$6.39 \times 10^{-5}$		0.8443	$3.55 \times 10^{-5}$
	725		0.7436	$6.26 \times 10^{-5}$		0.871	$3.67 \times 10^{-5}$
4310	600	0.03	0.2113	$2.45 \times 10^{-5}$	0.06	0.453	$2.63 \times 10^{-5}$
	625		0.261	$3.03 \times 10^{-5}$		0.5255	$3.05 \times 10^{-5}$
	650		0.3577	$4.15 \times 10^{-5}$		0.6233	$3.61 \times 10^{-5}$
	675		0.4154	$4.82 \times 10^{-5}$		0.6853	$3.97 \times 10^{-5}$
	700		0.4859	$5.64 \times 10^{-5}$		0.7181	$4.16 \times 10^{-5}$
	725		0.4927	$5.71 \times 10^{-5}$		0.7665	$4.44 \times 10^{-5}$
MCM-41(15Si:1Al) 5Mg e 10Cr							
$P_{\text{EtOH}}$ (Pa)	Temp. (K)	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Massa (g)	Conversão	Taxa global ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
2240	600	0.03	0.2550	$1.54 \times 10^{-5}$	0.06	0.501	$1.51 \times 10^{-5}$
	625		0.3660	$2.21 \times 10^{-5}$		0.6599	$1.99 \times 10^{-5}$
	650		0.5370	$3.24 \times 10^{-5}$		0.6349	$1.91 \times 10^{-5}$
	675		0.6000	$3.62 \times 10^{-5}$		0.6744	$2.03 \times 10^{-5}$
	700		0.7000	$4.22 \times 10^{-5}$		0.7429	$2.24 \times 10^{-5}$
	725		0.7860	$4.74 \times 10^{-5}$		0.792	$2.39 \times 10^{-5}$
3128	600	0.03	0.1954	$1.64 \times 10^{-5}$	0.06	0.4419	$1.86 \times 10^{-5}$
	625		0.2305	$1.94 \times 10^{-5}$		0.5266	$2.22 \times 10^{-5}$
	650		0.2875	$2.42 \times 10^{-5}$		0.6482	$2.73 \times 10^{-5}$
	675		0.3416	$2.88 \times 10^{-5}$		0.6984	$2.94 \times 10^{-5}$
	700		0.4231	$3.56 \times 10^{-5}$		0.7489	$3.15 \times 10^{-5}$
	725		0.4389	$3.69 \times 10^{-5}$		0.7878	$3.32 \times 10^{-5}$
4310	600	0.03	0.1726	$2.00 \times 10^{-5}$	0.06	0.3843	$2.23 \times 10^{-5}$
	625		0.2177	$2.52 \times 10^{-5}$		0.5179	$3.00 \times 10^{-5}$
	650		0.2804	$3.25 \times 10^{-5}$		0.6054	$3.51 \times 10^{-5}$
	675		0.3054	$3.54 \times 10^{-5}$		0.6776	$3.93 \times 10^{-5}$
	700		0.3422	$3.97 \times 10^{-5}$		0.7334	$4.25 \times 10^{-5}$
	725		0.3469	$4.02 \times 10^{-5}$		0.7486	$4.34 \times 10^{-5}$

## Anexo 6 - Gráficos - Taxa Global de Reação

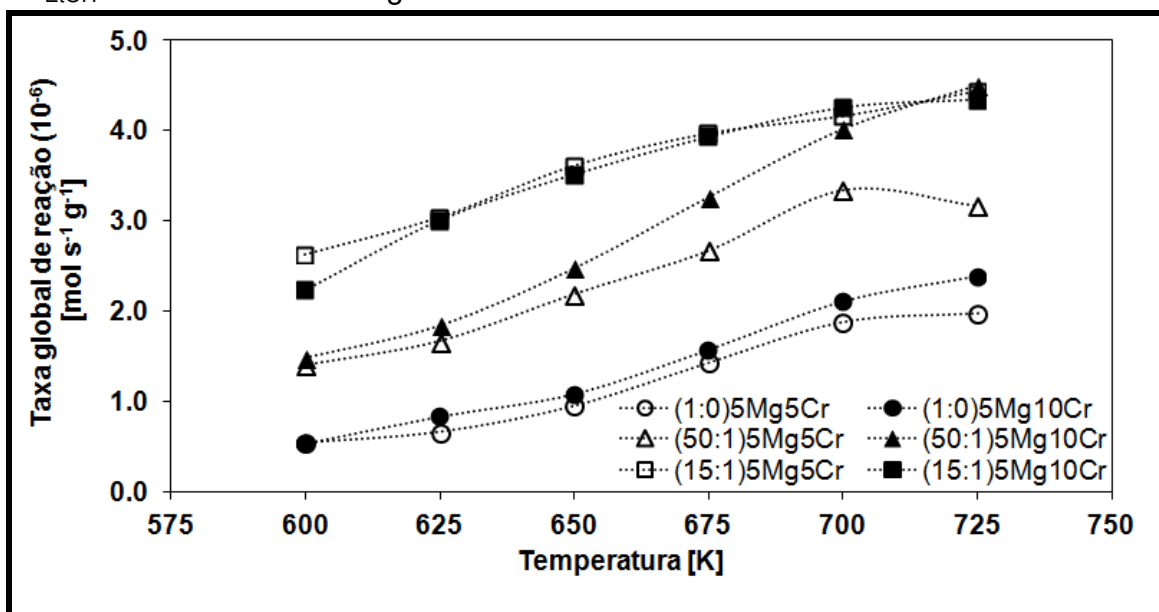
$P_{\text{EtOH}} = 2240 \text{ Pa}$  e  $m = 0.06 \text{ g}$



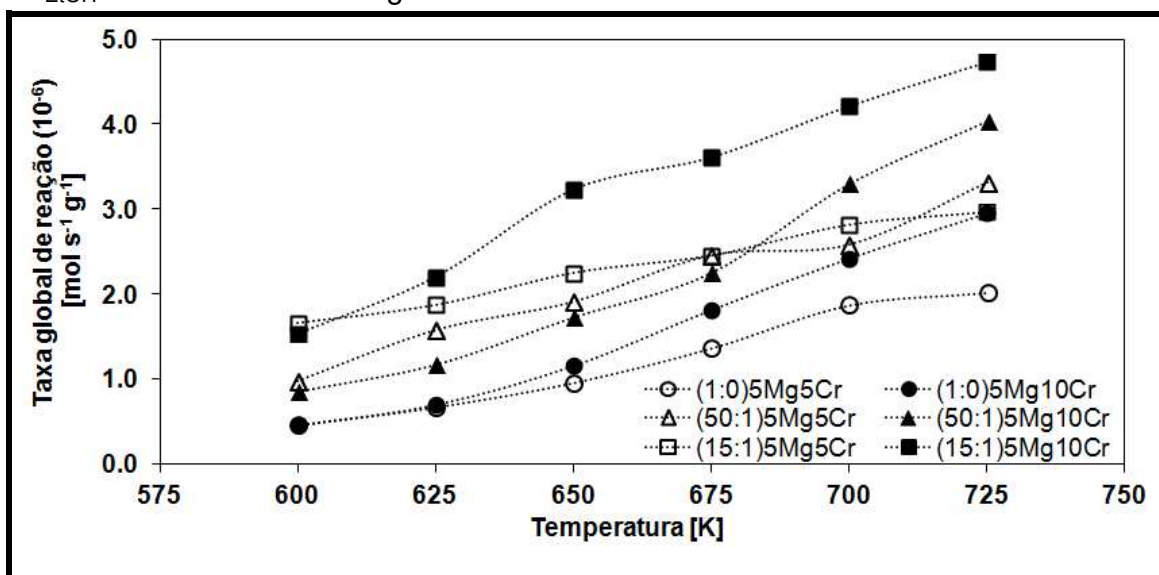
$P_{\text{EtOH}} = 3128 \text{ Pa}$  e  $m = 0.06 \text{ g}$



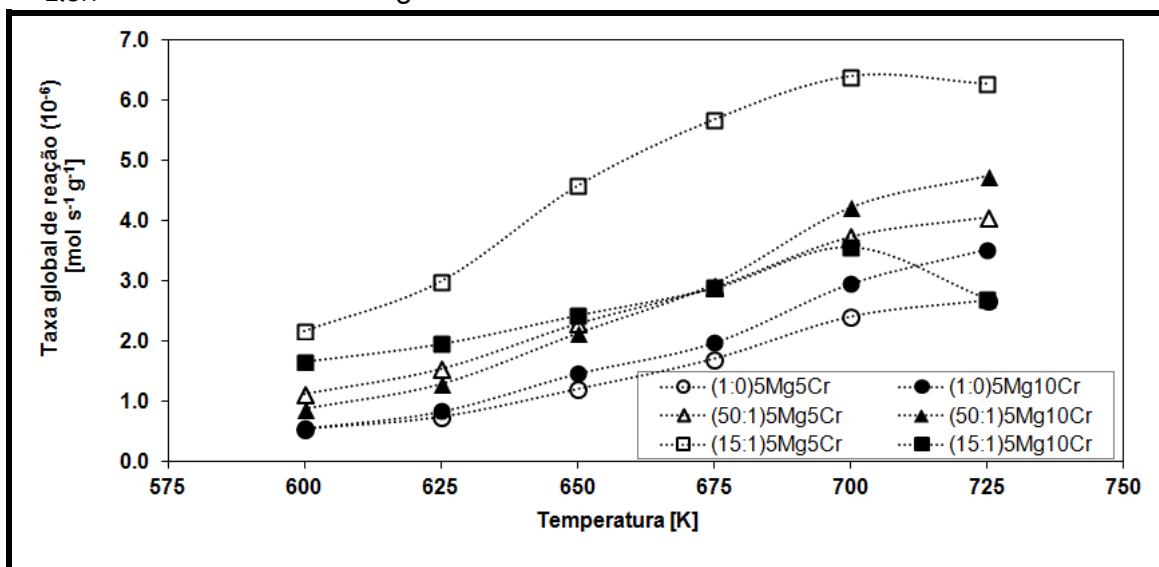
$P_{\text{EtOH}} = 4310\text{Pa}$  e  $m = 0.06\text{g}$



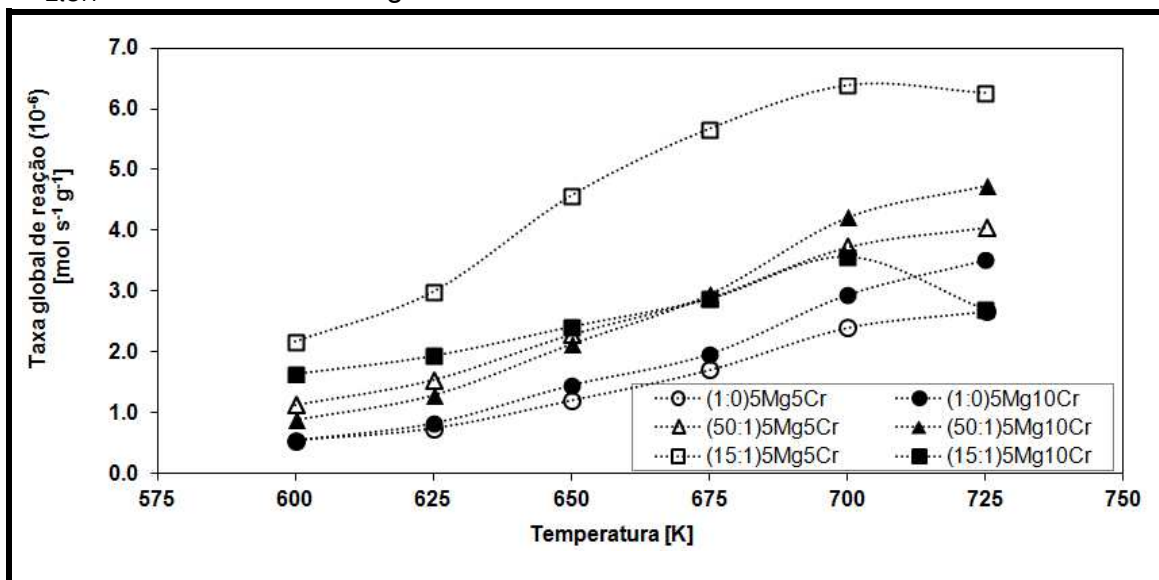
$P_{\text{EtOH}} = 2240\text{Pa}$  e  $m = 0.03\text{g}$



$P_{\text{EtOH}} = 3128 \text{ Pa}$  e  $m = 0.03\text{g}$



$P_{\text{EtOH}} = 4310\text{Pa}$  e  $m = 0.03\text{g}$



## Anexo 7 - Taxa de Giro ( $s^{-1}$ )

Tabela: TOR ( $s^{-1}$ ) para os catalisadores (1:0)5Mg5Cr. (Área superficial=  $183 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Sítios ácidos=  $4.24 \times 10^{18}$ , Sítios básicos=  $1.98 \times 10^{17}$ ).

$P_{\text{EtOH}}$	Massa=0.03				Massa=0.06			
	Taxa de reação	Sítios			Taxa de reação	Sítios		
		Ácidos	Básicos	TOTAIS		Ácidos	Básicos	TOTAIS
		TOR ( $s^{-1}$ )				TOR ( $s^{-1}$ )		
2240	$4.5 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-3}$
	$6.6 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$6.9 \times 10^{-6}$	$5.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$5.1 \times 10^{-3}$
	$9.5 \times 10^{-6}$	$7.4 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$7.0 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-6}$	$7.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$6.7 \times 10^{-3}$
	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-1}$	$8.3 \times 10^{-3}$
	$1.8 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-2}$
	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-2}$
3128	$5.4 \times 10^{-6}$	4.2E-03	9.0E-02	4.0E-03	5.4E-06	4.2E-03	8.9E-02	4.0E-03
	$7.4 \times 10^{-6}$	5.7E-03	1.2E-01	5.5E-03	5.6E-06	4.4E-03	9.3E-02	4.2E-03
	$1.2 \times 10^{-5}$	9.3E-03	2.0E-01	8.9E-03	7.6E-06	5.9E-03	1.3E-01	5.7E-03
	$1.7 \times 10^{-5}$	1.3E-02	2.8E-01	1.3E-02	1.0E-05	7.7E-03	1.7E-01	7.4E-03
	$2.4 \times 10^{-5}$	1.9E-02	4.0E-01	1.8E-02	1.2E-05	9.3E-03	2.0E-01	8.8E-03
	$2.7 \times 10^{-5}$	2.1E-02	4.4E-01	2.0E-02	1.4E-05	1.1E-02	2.3E-01	1.0E-02
4310	$6.3 \times 10^{-6}$	4.9E-03	1.0E-01	4.7E-03	5.4E-06	4.2E-03	9.0E-02	4.0E-03
	$9.3 \times 10^{-6}$	7.2E-03	1.5E-01	6.9E-03	6.6E-06	5.1E-03	1.1E-01	4.9E-03
	$1.3 \times 10^{-5}$	1.0E-02	2.2E-01	9.7E-03	9.5E-06	7.3E-03	1.6E-01	7.0E-03
	$1.9 \times 10^{-5}$	1.5E-02	3.2E-01	1.4E-02	1.4E-05	1.1E-02	2.4E-01	1.1E-02
	$2.7 \times 10^{-5}$	2.1E-02	4.6E-01	2.0E-02	1.9E-05	1.5E-02	3.1E-01	1.4E-02
	$3.1 \times 10^{-5}$	2.4E-02	5.1E-01	2.3E-02	2.0E-05	1.5E-02	3.3E-01	1.5E-02



Tabela: TOR ( $s^{-1}$ ) para os catalisadores (1:0)5Mg10Cr. (Área superficial=  $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Sítios ácidos=  $1.46 \times 10^{19}$ , Sítios básicos=  $6.49 \times 10^{17}$ ).

$P_{\text{EtOH}}$	Massa=0.03				Massa=0.06			
	Taxa de reação	Sítios			Taxa de reação	Sítios		
		Ácidos	Básicos	TOTAIS		Ácidos	Básicos	TOTAIS
		TOR ( $s^{-1}$ )				TOR ( $s^{-1}$ )		
2240	4.6E-06	3.3E-03	7.3E-02	3.1E-03	4.7E-06	3.3E-03	7.4E-02	3.2E-03
	7.0E-06	5.0E-03	1.1E-01	4.8E-03	6.2E-06	4.4E-03	1.0E-01	4.3E-03
	1.2E-05	8.2E-03	1.8E-01	7.9E-03	1.0E-05	7.1E-03	1.6E-01	6.8E-03
	1.8E-05	1.3E-02	2.9E-01	1.2E-02	1.3E-05	9.1E-03	2.0E-01	8.7E-03
	2.4E-05	1.7E-02	3.9E-01	1.6E-02	1.7E-05	1.2E-02	2.7E-01	1.2E-02
	2.9E-05	2.1E-02	4.7E-01	2.0E-02	2.2E-05	1.6E-02	3.5E-01	1.5E-02
3128	5.5E-06	3.9E-03	8.8E-02	3.7E-03	4.9E-06	3.5E-03	7.9E-02	3.4E-03
	8.3E-06	5.9E-03	1.3E-01	5.7E-03	5.9E-06	4.2E-03	9.4E-02	4.0E-03
	1.5E-05	1.0E-02	2.3E-01	9.9E-03	8.8E-06	6.3E-03	1.4E-01	6.0E-03
	2.0E-05	1.4E-02	3.1E-01	1.3E-02	1.3E-05	9.3E-03	2.1E-01	8.9E-03
	2.9E-05	2.1E-02	4.7E-01	2.0E-02	1.8E-05	1.3E-02	2.9E-01	1.2E-02
	3.5E-05	2.5E-02	5.6E-01	2.4E-02	2.2E-05	1.6E-02	3.6E-01	1.5E-02
4310	5.4E-06	3.8E-03	8.6E-02	3.7E-03	5.3E-06	3.8E-03	8.5E-02	3.6E-03
	9.7E-06	6.9E-03	1.5E-01	6.6E-03	8.3E-06	5.9E-03	1.3E-01	5.7E-03
	1.5E-05	1.1E-02	2.4E-01	1.0E-02	1.1E-05	7.7E-03	1.7E-01	7.4E-03
	2.1E-05	1.5E-02	3.4E-01	1.5E-02	1.6E-05	1.1E-02	2.5E-01	1.1E-02
	3.0E-05	2.2E-02	4.9E-01	2.1E-02	2.1E-05	1.5E-02	3.4E-01	1.4E-02
	3.9E-05	2.8E-02	6.2E-01	2.7E-02	2.4E-05	1.7E-02	3.8E-01	1.6E-02

Tabela: TOR ( $s^{-1}$ ) para os catalisadores (50:1)5Mg5Cr. (Área superficial=  $331 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Sítios ácidos=  $1.17 \times 10^{18}$ , Sítios básicos=  $9.66 \times 10^{16}$ ).

$P_{\text{EtOH}}$	Massa=0.03				Massa=0.06			
	Taxa de reação	Sítios			Taxa de reação	Sítios		
		Ácidos	Básicos	TOTAIS		Ácidos	Básicos	TOTAIS
		TOR ( $s^{-1}$ )				TOR ( $s^{-1}$ )		
2240	9.9E-06	1.5E-02	1.9E-01	1.4E-02	1.0E-05	1.5E-02	1.9E-01	1.4E-02
	1.6E-05	2.5E-02	3.0E-01	2.3E-02	1.1E-05	1.8E-02	2.1E-01	1.6E-02
	1.9E-05	3.0E-02	3.6E-01	2.7E-02	1.4E-05	2.2E-02	2.6E-01	2.0E-02
	2.5E-05	3.8E-02	4.6E-01	3.5E-02	1.6E-05	2.5E-02	3.0E-01	2.3E-02
	2.6E-05	4.0E-02	4.9E-01	3.7E-02	2.0E-05	3.1E-02	3.8E-01	2.9E-02
	3.3E-05	5.1E-02	6.2E-01	4.8E-02	2.0E-05	3.1E-02	3.7E-01	2.8E-02
3128	1.1E-05	1.7E-02	2.1E-01	1.6E-02	1.1E-05	1.8E-02	2.1E-01	1.6E-02
	1.5E-05	2.4E-02	2.9E-01	2.2E-02	1.5E-05	2.4E-02	2.9E-01	2.2E-02
	2.3E-05	3.5E-02	4.3E-01	3.3E-02	1.8E-05	2.9E-02	3.5E-01	2.7E-02
	2.9E-05	4.5E-02	5.4E-01	4.1E-02	2.3E-05	3.5E-02	4.3E-01	3.2E-02
	3.7E-05	5.8E-02	7.0E-01	5.3E-02	2.6E-05	4.0E-02	4.9E-01	3.7E-02
	4.0E-05	6.3E-02	7.6E-01	5.8E-02	2.7E-05	4.2E-02	5.1E-01	3.9E-02
4310	1.3E-05	2.1E-02	2.5E-01	1.9E-02	1.4E-05	2.2E-02	2.6E-01	2.0E-02
	1.9E-05	3.0E-02	3.7E-01	2.8E-02	1.7E-05	2.6E-02	3.1E-01	2.4E-02
	2.8E-05	4.3E-02	5.2E-01	4.0E-02	2.2E-05	3.4E-02	4.1E-01	3.1E-02
	3.6E-05	5.6E-02	6.8E-01	5.1E-02	2.7E-05	4.1E-02	5.0E-01	3.8E-02
	4.9E-05	7.6E-02	9.3E-01	7.1E-02	3.3E-05	5.2E-02	6.3E-01	4.8E-02
	5.0E-05	7.8E-02	9.5E-01	7.2E-02	3.2E-05	4.9E-02	6.0E-01	4.5E-02

Tabela: TOR ( $s^{-1}$ ) para os catalisadores (50:1)5Mg10Cr. (Área superficial= 173  $m^2 g^{-1}$ , Sítios ácidos=  $2.72 \times 10^{18}$ , Sítios básicos=  $1.14 \times 10^{17}$ ).

$P_{EtOH}$	Massa=0.03				Massa=0.06			
	Taxa de reação	Sítios			Taxa de reação	Sítios		
		Ácidos	Básicos	TOTAIS		Ácidos	Básicos	TOTAIS
		TOR ( $s^{-1}$ )				TOR ( $s^{-1}$ )		
2240	8.6E-06	1.1E-02	2.6E-01	1.0E-02	8.6E-06	1.1E-02	2.6E-01	1.1E-02
	1.2E-05	1.5E-02	3.6E-01	1.4E-02	1.1E-05	1.4E-02	3.3E-01	1.3E-02
	1.7E-05	2.2E-02	5.3E-01	2.1E-02	1.4E-05	1.8E-02	4.3E-01	1.7E-02
	2.3E-05	2.9E-02	6.9E-01	2.8E-02	1.8E-05	2.3E-02	5.5E-01	2.2E-02
	3.3E-05	4.2E-02	1.0E+00	4.1E-02	2.0E-05	2.6E-02	6.2E-01	2.5E-02
	4.0E-05	5.2E-02	1.2E+00	5.0E-02	2.3E-05	3.0E-02	7.1E-01	2.8E-02
3128	8.8E-06	1.1E-02	2.7E-01	1.1E-02	1.0E-05	1.3E-02	3.2E-01	1.3E-02
	1.3E-05	1.6E-02	3.9E-01	1.6E-02	1.3E-05	1.6E-02	3.9E-01	1.6E-02
	2.1E-05	2.7E-02	6.5E-01	2.6E-02	1.7E-05	2.2E-02	5.2E-01	2.1E-02
	2.9E-05	3.8E-02	9.0E-01	3.6E-02	2.3E-05	2.9E-02	7.0E-01	2.8E-02
	4.2E-05	5.4E-02	1.3E+00	5.2E-02	2.7E-05	3.5E-02	8.3E-01	3.3E-02
	4.7E-05	6.1E-02	1.4E+00	5.8E-02	2.8E-05	3.6E-02	8.6E-01	3.5E-02
4310	9.9E-06	1.3E-02	3.0E-01	1.2E-02	1.5E-05	1.9E-02	4.5E-01	1.8E-02
	1.5E-05	1.9E-02	4.6E-01	1.8E-02	1.8E-05	2.4E-02	5.6E-01	2.3E-02
	2.5E-05	3.2E-02	7.7E-01	3.1E-02	2.5E-05	3.2E-02	7.6E-01	3.0E-02
	3.5E-05	4.4E-02	1.1E+00	4.2E-02	3.3E-05	4.2E-02	1.0E+00	4.0E-02
	5.1E-05	6.5E-02	1.6E+00	6.3E-02	4.0E-05	5.1E-02	1.2E+00	4.9E-02
	6.0E-05	7.7E-02	1.8E+00	7.4E-02	4.5E-05	5.8E-02	1.4E+00	5.5E-02

Tabela: TOR ( $s^{-1}$ ) para os catalisadores (15:1)5Mg5Cr. (Área superficial=  $312 m^2 g^{-1}$ , Sítios ácidos=  $2.02 \times 10^{18}$ , Sítios básicos=  $8.08 \times 10^{16}$ ).

$P_{EtOH}$	Massa=0.03				Massa=0.06			
	Taxa de reação	Sítios			Taxa de reação	Sítios		
		Ácidos	Básicos	TOTAIS		Ácidos	Básicos	TOTAIS
		TOR ( $s^{-1}$ )				TOR ( $s^{-1}$ )		
2240	1.7E-05	1.6E-02	4.0E-01	1.5E-02	1.6E-05	1.6E-02	3.9E-01	1.5E-02
	1.9E-05	1.8E-02	4.5E-01	1.7E-02	1.9E-05	1.8E-02	4.5E-01	1.7E-02
	2.2E-05	2.1E-02	5.4E-01	2.1E-02	2.2E-05	2.1E-02	5.2E-01	2.0E-02
	2.5E-05	2.3E-02	5.9E-01	2.3E-02	2.4E-05	2.3E-02	5.7E-01	2.2E-02
	2.8E-05	2.7E-02	6.7E-01	2.6E-02	2.5E-05	2.4E-02	5.9E-01	2.3E-02
	3.0E-05	2.8E-02	7.1E-01	2.7E-02	2.7E-05	2.6E-02	6.5E-01	2.5E-02
3128	2.2E-05	2.1E-02	5.2E-01	2.0E-02	2.1E-05	2.0E-02	5.1E-01	1.9E-02
	3.0E-05	2.9E-02	7.1E-01	2.7E-02	2.4E-05	2.3E-02	5.8E-01	2.2E-02
	4.6E-05	4.4E-02	1.1E+00	4.2E-02	3.0E-05	2.9E-02	7.3E-01	2.8E-02
	5.7E-05	5.4E-02	1.4E+00	5.2E-02	3.5E-05	3.3E-02	8.3E-01	3.2E-02
	6.4E-05	6.1E-02	1.5E+00	5.9E-02	3.6E-05	3.4E-02	8.5E-01	3.3E-02
	6.3E-05	6.0E-02	1.5E+00	5.7E-02	3.7E-05	3.5E-02	8.8E-01	3.4E-02
4310	2.5E-05	2.3E-02	5.9E-01	2.2E-02	2.6E-05	2.5E-02	6.3E-01	2.4E-02
	3.0E-05	2.9E-02	7.2E-01	2.8E-02	3.0E-05	2.9E-02	7.3E-01	2.8E-02
	4.1E-05	4.0E-02	9.9E-01	3.8E-02	3.6E-05	3.5E-02	8.6E-01	3.3E-02
	4.8E-05	4.6E-02	1.2E+00	4.4E-02	4.0E-05	3.8E-02	9.5E-01	3.6E-02
	5.6E-05	5.4E-02	1.3E+00	5.2E-02	4.2E-05	4.0E-02	9.9E-01	3.8E-02
	5.7E-05	5.5E-02	1.4E+00	5.2E-02	4.4E-05	4.2E-02	1.1E+00	4.1E-02

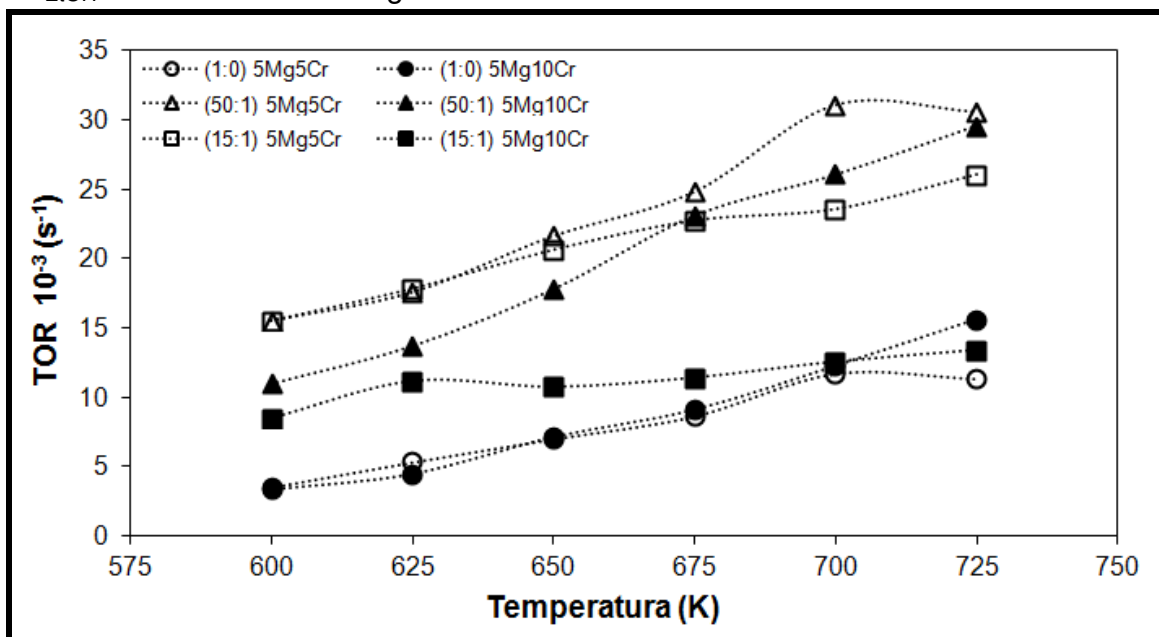
Tabela: TOR ( $s^{-1}$ ) para os catalisadores (15:1)5Mg10Cr. (Área superficial= 237  $m^2 g^{-1}$ , Sítios ácidos=  $4.51 \times 10^{18}$ , Sítios básicos=  $1.33 \times 10^{16}$ ).

$P_{EtOH}$	Massa=0.03				Massa=0.06			
	Taxa de reação	Sítios			Taxa de reação	Sítios		
		Ácidos	Básicos	TOTAIS		Ácidos	Básicos	TOTAIS
		TOR ( $s^{-1}$ )				TOR ( $s^{-1}$ )		
2240	1.5E-05	8.7E-03	2.9E-01	8.4E-03	1.5E-05	8.5E-03	2.9E-01	8.3E-03
	2.2E-05	1.2E-02	4.2E-01	1.2E-02	2.0E-05	1.1E-02	3.8E-01	1.1E-02
	3.2E-05	1.8E-02	6.2E-01	1.8E-02	1.9E-05	1.1E-02	3.7E-01	1.0E-02
	3.6E-05	2.0E-02	6.9E-01	2.0E-02	2.0E-05	1.1E-02	3.9E-01	1.1E-02
	4.2E-05	2.4E-02	8.1E-01	2.3E-02	2.2E-05	1.3E-02	4.3E-01	1.2E-02
	4.7E-05	2.7E-02	9.1E-01	2.6E-02	2.4E-05	1.3E-02	4.6E-01	1.3E-02
3128	1.6E-05	9.3E-03	3.1E-01	9.0E-03	1.9E-05	1.0E-02	3.6E-01	1.0E-02
	1.9E-05	1.1E-02	3.7E-01	1.1E-02	2.2E-05	1.2E-02	4.2E-01	1.2E-02
	2.4E-05	1.4E-02	4.6E-01	1.3E-02	2.7E-05	1.5E-02	5.2E-01	1.5E-02
	2.9E-05	1.6E-02	5.5E-01	1.6E-02	2.9E-05	1.7E-02	5.6E-01	1.6E-02
	3.6E-05	2.0E-02	6.8E-01	2.0E-02	3.2E-05	1.8E-02	6.0E-01	1.7E-02
	3.7E-05	2.1E-02	7.1E-01	2.0E-02	3.3E-05	1.9E-02	6.3E-01	1.8E-02
4310	2.0E-05	1.1E-02	3.8E-01	1.1E-02	2.2E-05	1.3E-02	4.3E-01	1.2E-02
	2.5E-05	1.4E-02	4.8E-01	1.4E-02	3.0E-05	1.7E-02	5.7E-01	1.6E-02
	3.3E-05	1.8E-02	6.2E-01	1.8E-02	3.5E-05	2.0E-02	6.7E-01	1.9E-02
	3.5E-05	2.0E-02	6.8E-01	1.9E-02	3.9E-05	2.2E-02	7.5E-01	2.2E-02
	4.0E-05	2.2E-02	7.6E-01	2.2E-02	4.3E-05	2.4E-02	8.1E-01	2.3E-02
	4.0E-05	2.3E-02	7.7E-01	2.2E-02	4.3E-05	2.4E-02	8.3E-01	2.4E-02

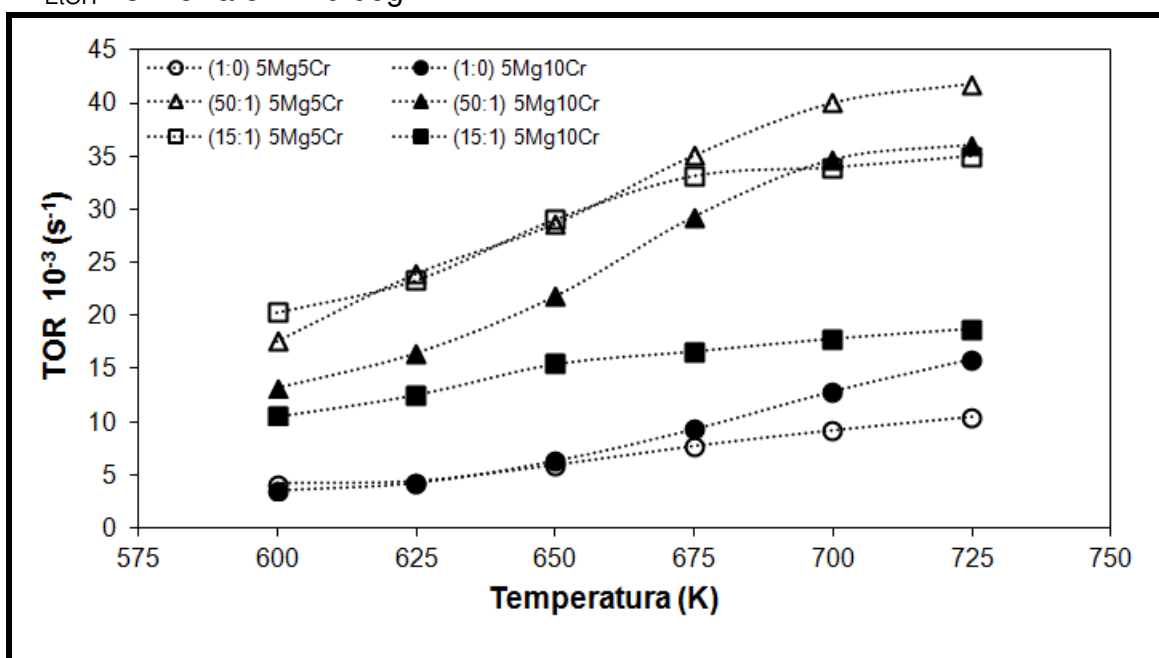
## Anexo 8 - Gráficos - Taxa de Giro ( $s^{-1}$ )

### Em função dos sítios ácidos

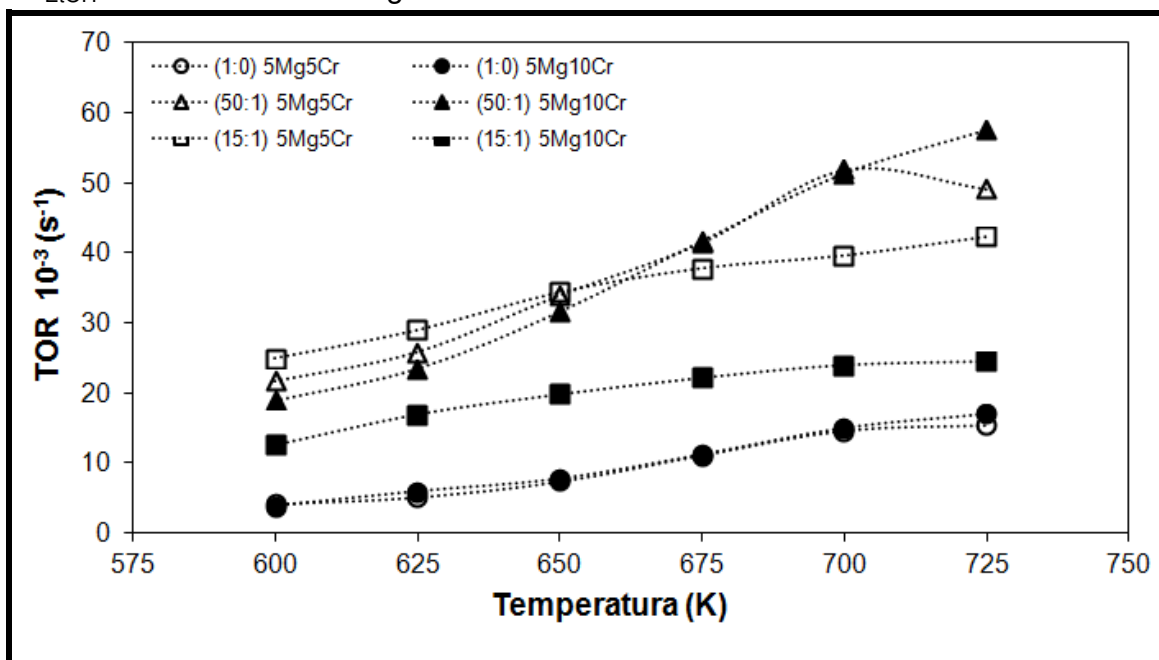
$P_{EtOH} = 2240 Pa$  e  $m = 0.06g$



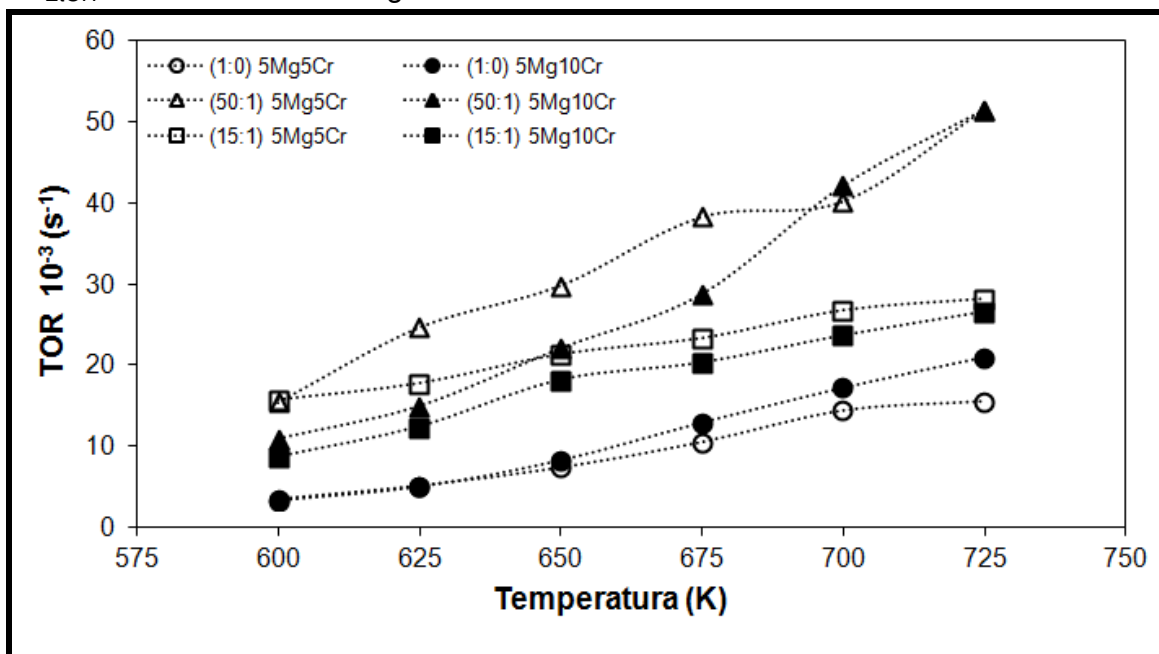
$P_{EtOH} = 3128 Pa$  e  $m = 0.06g$



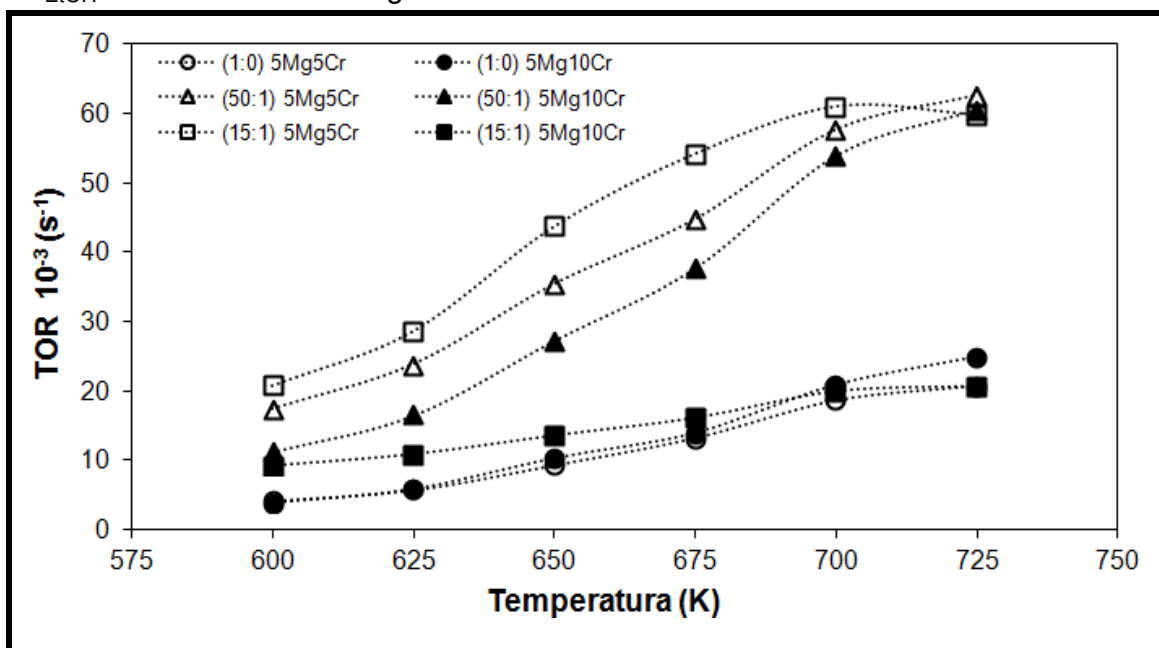
$P_{\text{EtOH}} = 4310 \text{ Pa}$  e  $m = 0.06 \text{ g}$



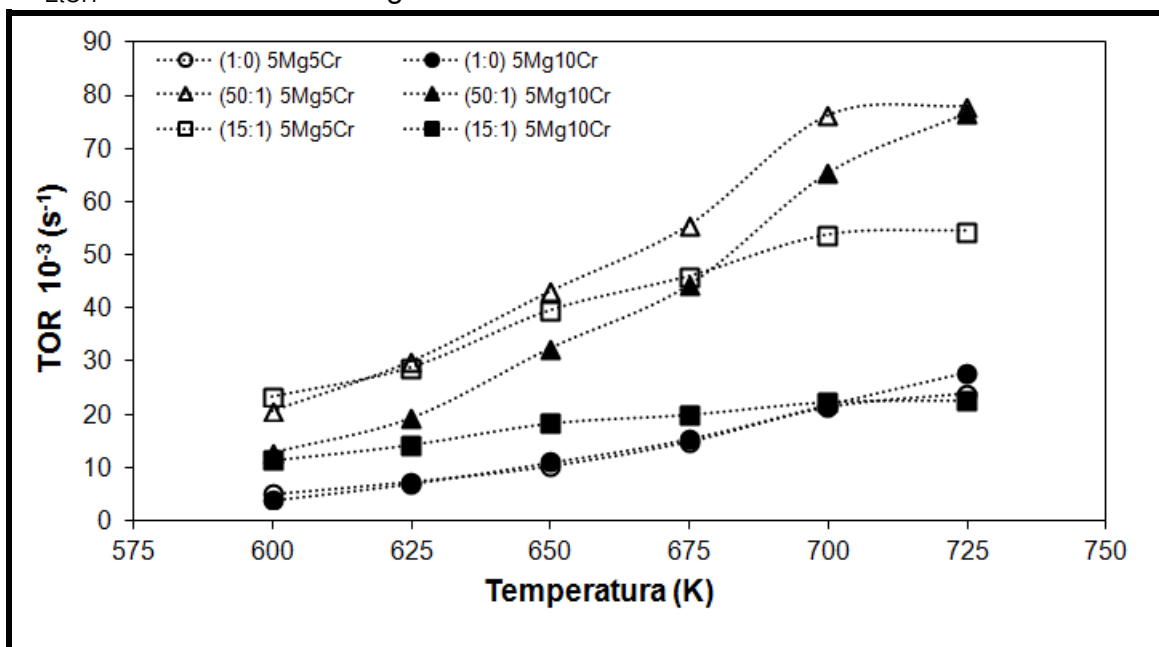
$P_{\text{EtOH}} = 2240 \text{ Pa}$  e  $m = 0.03 \text{ g}$



$P_{\text{EtOH}} = 3128 \text{ Pa}$  e  $m = 0.03 \text{ g}$



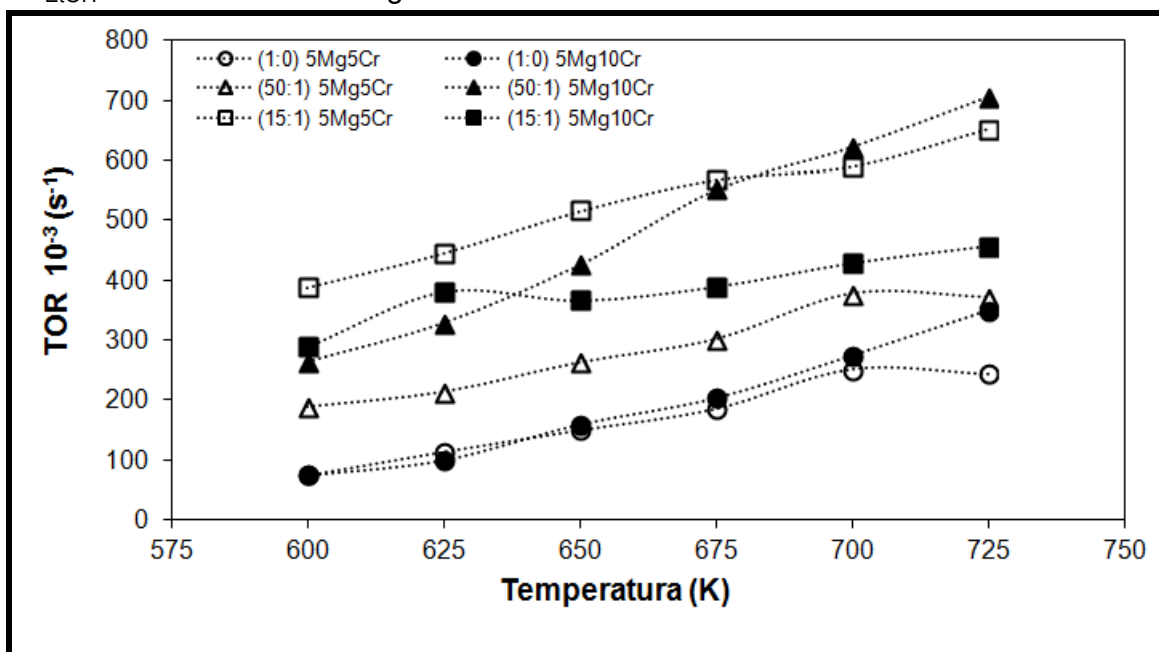
$P_{\text{EtOH}} = 4310 \text{ Pa}$  e  $m = 0.03 \text{ g}$



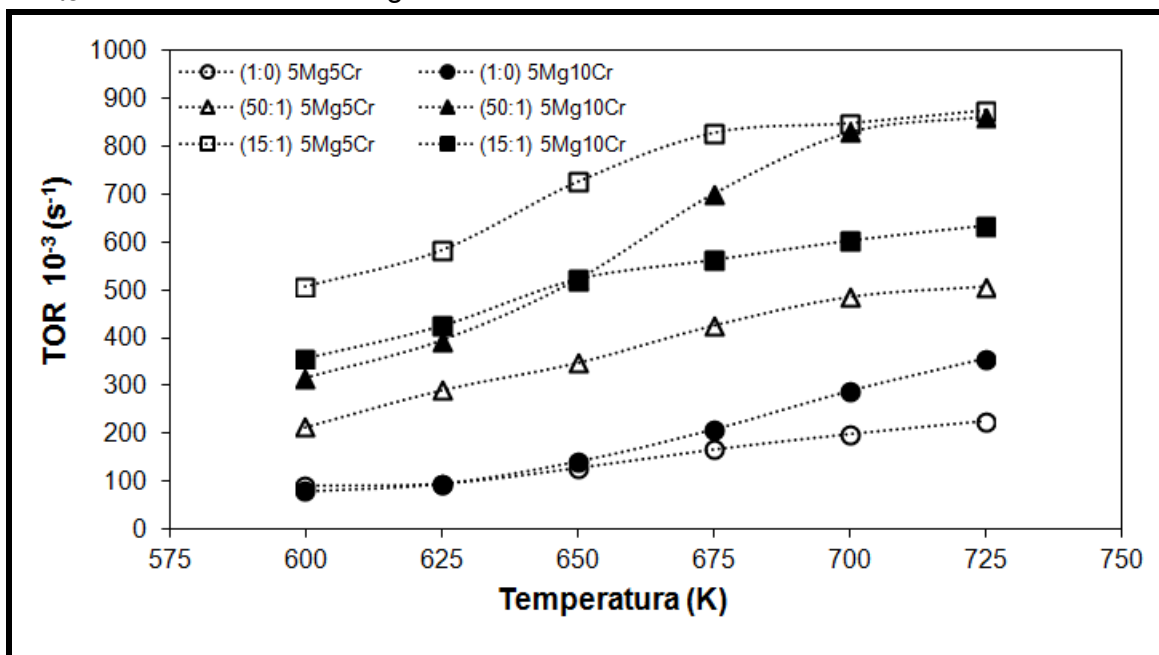


### Em função dos sítios básicos

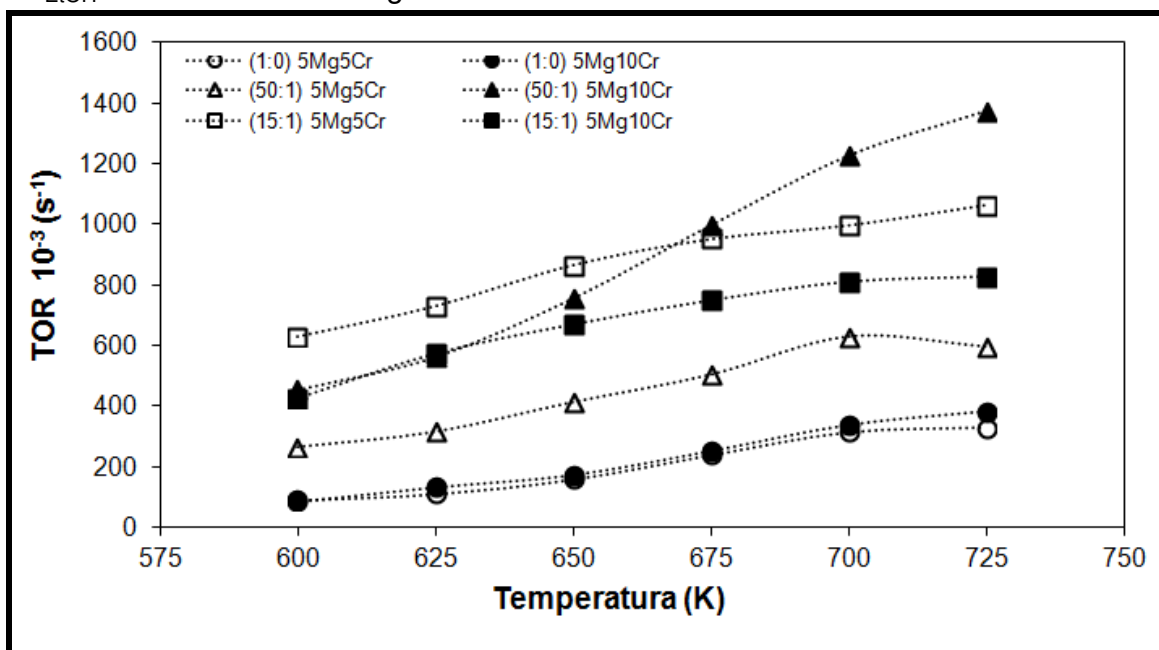
$P_{\text{EtOH}} = 2240\text{Pa}$  e  $m = 0.06\text{g}$



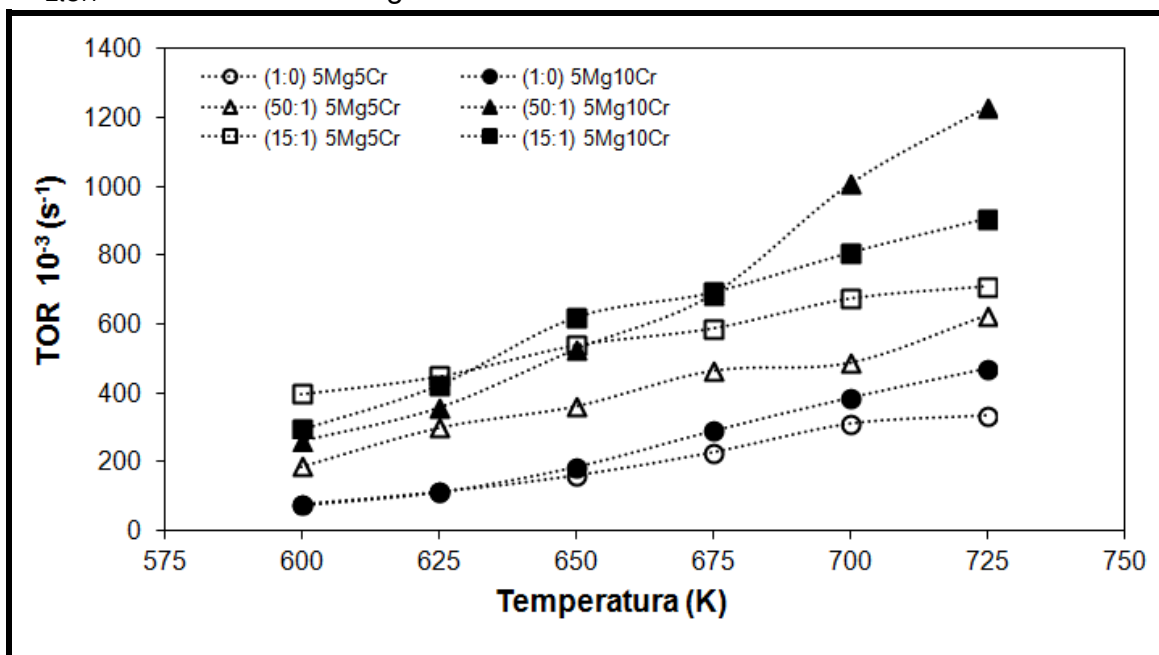
$P_{\text{EtOH}} = 3128\text{Pa}$  e  $m = 0.06\text{g}$



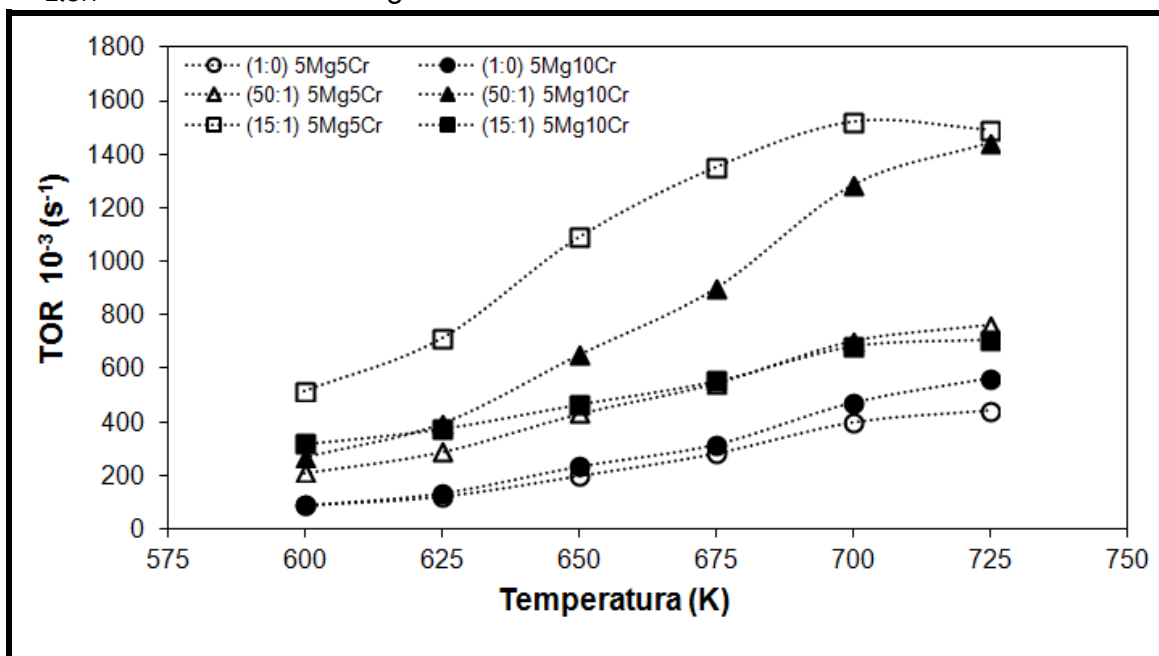
$P_{\text{EtOH}} = 4310\text{Pa}$  e  $m = 0.06\text{g}$



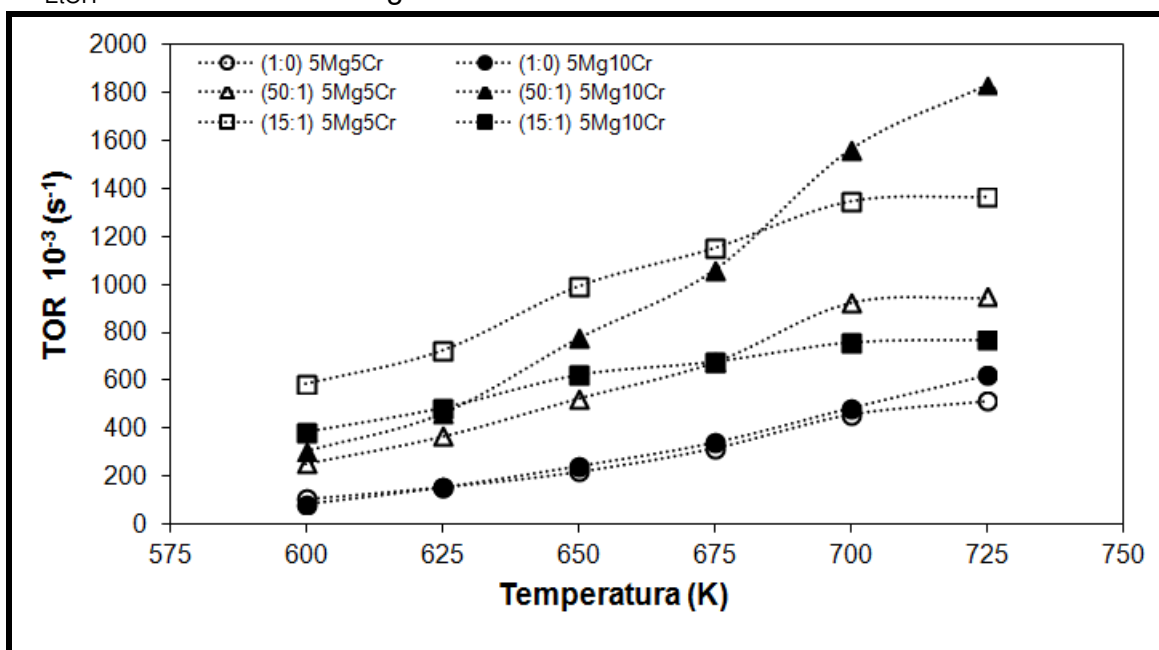
$P_{\text{EtOH}} = 2240\text{Pa}$  e  $m = 0.03\text{g}$



$P_{\text{EtOH}} = 3128 \text{ Pa}$  e  $m = 0.03 \text{ g}$



$P_{\text{EtOH}} = 4310 \text{ Pa}$  e  $m = 0.03 \text{ g}$



## Anexo 9 - Graus de Avanço

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa.

<b>(1:0)5Mg 5 Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.13E-08	2.11E-08	2.89E-08	3.37E-08	3.75E-08	3.35E-08
$\xi_2$	1.40E-08	2.28E-08	3.41E-08	5.24E-08	6.98E-08	7.25E-08
$\xi_3$	5.54E-09	8.28E-09	1.21E-08	1.83E-08	2.86E-08	3.46E-08
$\xi_4$	4.42E-10	4.76E-10	8.15E-10	1.60E-09	3.18E-09	3.33E-09
$\xi_5$	8.36E-09	1.80E-08	2.55E-08	3.04E-08	3.42E-08	3.03E-08
$\xi_6$	3.78E-09	4.96E-09	6.90E-09	1.38E-08	1.67E-08	1.79E-08
$\xi_7$	2.07E-08	2.80E-08	3.87E-08	5.15E-08	7.27E-08	8.12E-08
<b>(1:0)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.8E-08	2.0E-08	2.5E-08	2.5E-08	3.8E-08	3.2E-08
$\xi_2$	1.2E-08	2.1E-08	3.5E-08	5.5E-08	6.8E-08	7.8E-08
$\xi_3$	8.2E-09	1.1E-08	2.1E-08	3.7E-08	5.7E-08	7.9E-08
$\xi_4$	6.0E-10	7.3E-10	1.2E-09	2.7E-09	4.0E-09	6.6E-09
$\xi_5$	1.7E-08	1.7E-08	2.3E-08	2.2E-08	3.5E-08	3.0E-08
$\xi_6$	6.7E-10	6.0E-09	6.5E-09	1.0E-08	1.3E-08	1.8E-08
$\xi_7$	2.3E-08	3.3E-08	5.4E-08	8.4E-08	1.2E-07	1.5E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 3128 Pa.

<b>(1:0)5Mg 5 Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.93E-08	2.11E-08	2.74E-08	3.66E-08	3.61E-08	4.11E-08
$\xi_2$	1.71E-08	2.52E-08	4.40E-08	6.27E-08	9.00E-08	9.70E-08
$\xi_3$	7.54E-09	9.90E-09	1.78E-08	2.73E-08	4.57E-08	5.65E-08
$\xi_4$	4.64E-10	3.75E-10	8.60E-10	1.53E-09	3.13E-09	3.55E-09
$\xi_5$	1.59E-08	1.74E-08	2.30E-08	3.19E-08	3.12E-08	3.62E-08
$\xi_6$	4.57E-09	6.93E-09	8.51E-09	9.49E-09	1.42E-08	1.96E-08
$\xi_7$	2.96E-08	3.86E-08	5.98E-08	8.46E-08	1.18E-07	1.34E-07
<b>(1:0)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.8E-08	2.1E-08	2.5E-08	3.5E-08	3.2E-08	3.7E-08
$\xi_2$	1.7E-08	2.5E-08	4.4E-08	5.9E-08	8.8E-08	9.4E-08
$\xi_3$	1.2E-08	1.8E-08	3.6E-08	5.1E-08	8.6E-08	1.2E-07
$\xi_4$	4.2E-10	4.7E-10	9.4E-10	1.7E-09	4.7E-09	6.6E-09
$\xi_5$	1.5E-08	1.8E-08	2.1E-08	3.1E-08	2.8E-08	3.3E-08
$\xi_6$	3.9E-09	5.7E-09	7.3E-09	8.6E-09	1.6E-08	1.7E-08
$\xi_7$	3.0E-08	4.5E-08	8.0E-08	1.1E-07	1.6E-07	2.0E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 4310 Pa.

<b>(1:0)5Mg 5 Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.17E-08	3.99E-08	5.01E-08	5.66E-08	7.01E-08	7.30E-08
$\xi_2$	1.82E-08	2.89E-08	4.10E-08	6.12E-08	8.68E-08	8.82E-08
$\xi_3$	9.99E-09	1.65E-08	2.49E-08	4.00E-08	6.62E-08	8.43E-08
$\xi_4$	5.54E-10	3.63E-10	5.73E-10	1.01E-09	2.08E-09	3.07E-09
$\xi_5$	3.74E-08	3.52E-08	4.50E-08	5.08E-08	6.36E-08	6.62E-08
$\xi_6$	4.80E-09	6.90E-09	6.65E-09	1.06E-08	1.13E-08	9.33E-09
$\xi_7$	3.52E-08	4.99E-08	6.99E-08	1.00E-07	1.46E-07	1.73E-07
<b>(1:0)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.00E-08	4.41E-08	5.42E-08	5.79E-08	6.60E-08	7.12E-08
$\xi_2$	1.58E-08	2.55E-08	4.32E-08	6.01E-08	8.16E-08	9.16E-08
$\xi_3$	1.42E-08	2.54E-08	4.33E-08	6.65E-08	1.01E-07	1.42E-07
$\xi_4$	4.63E-10	4.73E-10	1.13E-09	1.83E-09	3.96E-09	7.89E-09
$\xi_5$	3.65E-08	3.97E-08	4.94E-08	5.28E-08	6.07E-08	6.63E-08
$\xi_6$	2.20E-09	3.55E-09	8.00E-09	1.26E-08	1.65E-08	1.30E-08
$\xi_7$	3.00E-08	5.69E-08	8.66E-08	1.22E-07	1.77E-07	2.39E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 2240 Pa.

<b>(1:0)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.17E-08	1.83E-08	2.43E-08	2.91E-08	2.47E-08	3.24E-08
$\xi_2$	1.88E-08	3.29E-08	5.28E-08	7.20E-08	1.07E-07	9.07E-08
$\xi_3$	6.49E-09	9.80E-09	1.72E-08	2.52E-08	4.47E-08	4.82E-08
$\xi_4$	9.61E-10	5.96E-10	1.51E-09	2.49E-09	5.76E-09	5.62E-09
$\xi_5$	2.86E-08	1.52E-08	2.09E-08	2.51E-08	2.10E-08	2.85E-08
$\xi_6$	3.35E-09	1.05E-08	1.57E-08	2.24E-08	3.39E-08	2.32E-08
$\xi_7$	6.13E-08	8.90E-08	1.07E-07	1.26E-07	1.61E-07	1.69E-07
<b>(1:0)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	2.54E-08	2.09E-08	3.94E-08	3.88E-08	4.33E-08	3.17E-08
$\xi_2$	2.77E-08	3.75E-08	6.06E-08	8.32E-08	1.06E-07	1.29E-07
$\xi_3$	1.48E-08	2.26E-08	4.22E-08	5.92E-08	9.11E-08	1.34E-07
$\xi_4$	6.65E-10	1.05E-09	2.54E-09	3.65E-09	7.58E-09	1.64E-08
$\xi_5$	2.15E-08	1.69E-08	3.52E-08	3.45E-08	3.91E-08	2.79E-08
$\xi_6$	1.08E-08	1.32E-08	1.25E-08	2.56E-08	3.12E-08	4.25E-08
$\xi_7$	5.59E-08	7.44E-08	1.18E-07	1.45E-07	2.02E-07	2.64E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 3128 Pa.

<b>(1:0)5Mg 5 Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.90E-08	4.78E-08	5.68E-08	5.73E-08	6.19E-08	6.71E-08
$\xi_2$	1.67E-08	3.08E-08	4.61E-08	6.72E-08	8.06E-08	8.70E-08
$\xi_3$	7.34E-09	1.14E-08	1.62E-08	2.52E-08	3.45E-08	4.86E-08
$\xi_4$	1.10E-09	1.14E-09	1.44E-09	2.75E-09	3.96E-09	6.72E-09
$\xi_5$	4.40E-08	4.31E-08	5.19E-08	5.21E-08	5.64E-08	6.18E-08
$\xi_6$	2.79E-09	3.46E-09	4.68E-09	7.74E-09	1.08E-08	1.15E-08
$\xi_7$	8.22E-08	7.26E-08	9.41E-08	1.16E-07	1.39E-07	1.63E-07
<b>(1:0)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.13E-08	2.63E-08	3.45E-08	3.95E-08	4.97E-08	3.20E-08
$\xi_2$	3.09E-08	4.02E-08	6.16E-08	8.72E-08	1.16E-07	1.33E-07
$\xi_3$	1.80E-08	2.30E-08	3.70E-08	5.96E-08	9.68E-08	1.35E-07
$\xi_4$	1.03E-09	1.17E-09	2.33E-09	4.06E-09	8.62E-09	1.48E-08
$\xi_5$	2.72E-08	2.26E-08	3.06E-08	3.55E-08	4.57E-08	2.77E-08
$\xi_6$	7.37E-09	9.66E-09	1.50E-08	1.79E-08	2.40E-08	3.14E-08
$\xi_7$	5.39E-08	6.15E-08	9.02E-08	1.37E-07	1.95E-07	2.51E-07



Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (1:0)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 4310 Pa.

<b>(1:0)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.40E-08	4.77E-08	5.24E-08	6.12E-08	5.91E-08	6.91E-08
$\xi_2$	2.99E-08	4.57E-08	6.48E-08	1.05E-07	1.41E-07	1.38E-07
$\xi_3$	1.09E-08	1.62E-08	2.16E-08	3.83E-08	5.82E-08	7.30E-08
$\xi_4$	9.36E-10	8.32E-10	1.28E-09	3.42E-09	6.11E-09	8.18E-09
$\xi_5$	3.91E-08	4.30E-08	4.72E-08	5.52E-08	5.24E-08	6.28E-08
$\xi_6$	5.41E-09	8.42E-09	1.19E-08	1.83E-08	2.68E-08	2.16E-08
$\xi_7$	6.06E-08	6.47E-08	9.40E-08	1.34E-07	1.74E-07	1.93E-07
<b>(1:0)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.18E-08	4.76E-08	5.34E-08	5.97E-08	6.63E-08	6.61E-08
$\xi_2$	2.86E-08	4.69E-08	6.22E-08	9.70E-08	1.29E-07	1.31E-07
$\xi_3$	1.70E-08	3.08E-08	4.08E-08	6.75E-08	1.04E-07	1.36E-07
$\xi_4$	9.14E-10	1.42E-09	2.28E-09	4.48E-09	7.73E-09	1.20E-08
$\xi_5$	3.72E-08	4.30E-08	4.87E-08	5.41E-08	6.10E-08	6.05E-08
$\xi_6$	7.87E-09	8.25E-09	1.15E-08	1.95E-08	2.72E-08	2.63E-08
$\xi_7$	6.09E-08	9.33E-08	1.20E-07	1.69E-07	2.27E-07	2.72E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa.

<b>(50:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	2.76E-08	4.56E-08	5.41E-08	5.41E-08	6.54E-08	5.90E-08
$\xi_2$	3.16E-08	5.68E-08	7.19E-08	9.53E-08	9.60E-08	1.29E-07
$\xi_3$	8.09E-09	1.25E-08	1.61E-08	2.36E-08	2.74E-08	4.06E-08
$\xi_4$	1.67E-09	9.40E-10	1.20E-09	2.23E-09	2.63E-09	4.25E-09
$\xi_5$	2.04E-08	3.78E-08	4.66E-08	4.76E-08	6.02E-08	5.46E-08
$\xi_6$	6.59E-09	9.68E-09	1.25E-08	1.85E-08	1.49E-08	2.78E-08
$\xi_7$	4.44E-08	6.52E-08	7.59E-08	9.46E-08	1.03E-07	1.27E-07
<b>(50:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	2.38E-08	3.22E-08	3.39E-08	4.25E-08	2.81E-08	2.92E-08
$\xi_2$	2.17E-08	3.21E-08	5.30E-08	7.02E-08	1.05E-07	1.25E-07
$\xi_3$	1.85E-08	2.64E-08	4.15E-08	5.75E-08	8.97E-08	1.13E-07
$\xi_4$	1.87E-09	2.12E-09	3.86E-09	6.04E-09	1.21E-08	1.69E-08
$\xi_5$	1.62E-08	2.44E-08	2.51E-08	3.38E-08	2.03E-08	2.27E-08
$\xi_6$	4.66E-09	5.44E-09	1.10E-08	1.38E-08	1.88E-08	2.25E-08
$\xi_7$	5.37E-08	7.12E-08	9.89E-08	1.28E-07	1.86E-07	2.31E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 3128 Pa.

<b>(50:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.34E-08	4.80E-08	5.78E-08	6.28E-08	7.30E-08	4.99E-08
$\xi_2$	4.73E-08	5.62E-08	9.08E-08	1.14E-07	1.52E-07	1.68E-07
$\xi_3$	1.02E-08	1.46E-08	2.52E-08	3.56E-08	5.36E-08	6.78E-08
$\xi_4$	7.84E-10	8.55E-10	1.62E-09	2.66E-09	4.59E-09	6.15E-09
$\xi_5$	2.32E-08	3.73E-08	4.59E-08	5.10E-08	6.24E-08	3.99E-08
$\xi_6$	7.56E-09	7.22E-09	1.18E-08	1.54E-08	2.47E-08	3.77E-08
$\xi_7$	4.83E-08	7.49E-08	1.04E-07	1.32E-07	1.66E-07	1.77E-07
<b>(50:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.16E-08	3.80E-08	4.38E-08	5.27E-08	5.14E-08	5.44E-08
$\xi_2$	2.62E-08	3.71E-08	6.72E-08	9.51E-08	1.48E-07	1.62E-07
$\xi_3$	1.89E-08	2.78E-08	4.75E-08	6.88E-08	9.88E-08	1.17E-07
$\xi_4$	1.13E-09	1.47E-09	3.02E-09	5.64E-09	9.68E-09	1.33E-08
$\xi_5$	2.22E-08	2.74E-08	3.11E-08	3.93E-08	3.87E-08	4.26E-08
$\xi_6$	7.59E-09	7.82E-09	1.48E-08	1.78E-08	3.57E-08	3.29E-08
$\xi_7$	4.88E-08	7.29E-08	1.15E-07	1.56E-07	2.12E-07	2.42E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 4310 Pa.

<b>(50:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.77E-08	6.43E-08	7.47E-08	2.49E-08	1.76E-10	4.14E-08
$\xi_2$	4.95E-08	5.88E-08	2.00E-07	2.93E-07	3.79E-07	4.03E-07
$\xi_3$	1.31E-08	2.02E-08	3.02E-08	4.50E-08	7.27E-08	8.63E-08
$\xi_4$	9.99E-10	1.22E-09	1.73E-09	2.79E-09	5.48E-09	7.21E-09
$\xi_5$	2.96E-08	4.53E-08	5.49E-08	5.76E-09	1.32E-08	2.48E-08
$\xi_6$	1.12E-08	1.00E-08	1.18E-07	1.89E-07	2.30E-07	2.50E-07
$\xi_7$	6.81E-08	1.12E-07	4.49E-08	2.28E-08	5.37E-08	4.00E-08
<b>(50:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.51E-08	2.93E-08	4.45E-08	5.37E-08	5.69E-08	4.13E-08
$\xi_2$	2.14E-08	4.57E-08	7.79E-08	1.09E-07	1.69E-07	1.97E-07
$\xi_3$	2.34E-08	3.89E-08	6.49E-08	9.25E-08	1.42E-07	1.71E-07
$\xi_4$	1.09E-09	3.07E-09	5.38E-09	8.68E-09	1.78E-08	2.15E-08
$\xi_5$	2.41E-08	1.64E-08	2.92E-08	3.73E-08	4.01E-08	2.60E-08
$\xi_6$	4.18E-09	2.01E-08	2.65E-08	2.98E-08	5.09E-08	5.67E-08
$\xi_7$	6.48E-08	8.49E-08	1.42E-07	1.92E-07	2.76E-07	3.24E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 2240 Pa.

<b>(50:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.06E-08	4.24E-08	4.37E-08	5.40E-08	5.29E-08	4.68E-08
$\xi_2$	7.76E-08	9.49E-08	1.23E-07	1.35E-07	1.72E-07	1.68E-07
$\xi_3$	1.41E-08	1.48E-08	2.24E-08	3.19E-08	4.90E-08	5.68E-08
$\xi_4$	3.04E-09	1.52E-09	2.71E-09	4.17E-09	6.47E-09	7.25E-09
$\xi_5$	3.06E-08	3.28E-08	3.51E-08	4.60E-08	4.66E-08	4.12E-08
$\xi_6$	1.83E-08	2.76E-08	3.88E-08	3.68E-08	4.91E-08	5.40E-08
$\xi_7$	9.95E-08	1.06E-07	1.24E-07	1.48E-07	1.83E-07	1.82E-07
<b>(50:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.12E-08	4.15E-08	3.86E-08	4.91E-08	4.40E-08	4.14E-08
$\xi_2$	4.75E-08	6.60E-08	9.65E-08	1.18E-07	1.31E-07	1.39E-07
$\xi_3$	3.07E-08	3.83E-08	5.60E-08	7.97E-08	9.66E-08	1.16E-07
$\xi_4$	5.53E-09	4.71E-09	8.00E-09	1.38E-08	1.76E-08	2.23E-08
$\xi_5$	3.12E-08	3.11E-08	2.80E-08	3.94E-08	3.63E-08	3.51E-08
$\xi_6$	1.45E-08	2.12E-08	3.59E-08	3.50E-08	3.56E-08	3.20E-08
$\xi_7$	1.05E-07	1.25E-07	1.51E-07	2.03E-07	2.31E-07	2.72E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 3128 Pa.

<b>(50:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	5.46E-08	6.18E-08	6.44E-08	7.04E-08	6.29E-08	7.02E-08
$\xi_2$	7.42E-08	1.13E-07	1.39E-07	1.78E-07	2.06E-07	1.95E-07
$\xi_3$	1.45E-08	2.06E-08	2.92E-08	4.45E-08	6.18E-08	7.70E-08
$\xi_4$	2.20E-09	1.68E-09	2.77E-09	4.47E-09	6.60E-09	8.47E-09
$\xi_5$	4.12E-08	4.84E-08	5.16E-08	5.93E-08	5.32E-08	6.18E-08
$\xi_6$	1.32E-08	2.32E-08	2.70E-08	3.81E-08	5.19E-08	3.50E-08
$\xi_7$	1.21E-07	1.53E-07	1.79E-07	2.11E-07	2.38E-07	2.69E-07
<b>(50:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.65E-08	4.74E-08	5.17E-08	6.01E-08	5.32E-08	5.69E-08
$\xi_2$	5.03E-08	6.96E-08	1.06E-07	1.59E-07	1.97E-07	1.95E-07
$\xi_3$	2.48E-08	3.28E-08	4.65E-08	6.90E-08	8.73E-08	9.70E-08
$\xi_4$	2.60E-09	3.40E-09	5.47E-09	1.04E-08	1.37E-08	1.55E-08
$\xi_5$	2.20E-08	3.17E-08	3.66E-08	4.71E-08	4.20E-08	4.81E-08
$\xi_6$	9.22E-09	1.26E-08	1.97E-08	3.18E-08	4.65E-08	3.64E-08
$\xi_7$	1.27E-07	1.52E-07	1.88E-07	2.36E-07	2.71E-07	2.91E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (50:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 4310 Pa.

<b>(50:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	7.40E-08	6.95E-08	9.65E-08	1.03E-07	1.06E-07	1.03E-07
$\xi_2$	7.85E-08	9.77E-08	1.47E-07	1.81E-07	2.35E-07	2.06E-07
$\xi_3$	1.62E-08	2.05E-08	3.26E-08	5.05E-08	7.82E-08	8.78E-08
$\xi_4$	1.84E-09	1.52E-09	2.61E-09	4.86E-09	8.00E-09	8.50E-09
$\xi_5$	5.80E-08	5.37E-08	7.96E-08	8.70E-08	9.27E-08	8.92E-08
$\xi_6$	1.28E-08	1.58E-08	2.59E-08	2.49E-08	3.61E-08	2.33E-08
$\xi_7$	1.55E-07	1.81E-07	2.20E-07	2.67E-07	3.25E-07	3.24E-07
<b>(50:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	6.65E-08	7.31E-08	8.26E-08	8.17E-08	7.48E-08	7.25E-08
$\xi_2$	5.46E-08	7.43E-08	1.21E-07	1.86E-07	2.33E-07	2.60E-07
$\xi_3$	4.65E-08	5.74E-08	8.65E-08	1.26E-07	1.64E-07	1.94E-07
$\xi_4$	6.67E-09	6.77E-09	1.11E-08	1.95E-08	3.09E-08	3.70E-08
$\xi_5$	4.92E-08	5.41E-08	6.16E-08	6.18E-08	5.85E-08	6.25E-08
$\xi_6$	1.09E-08	1.20E-08	2.31E-08	4.28E-08	4.64E-08	5.45E-08
$\xi_7$	1.97E-07	2.38E-07	2.98E-07	3.67E-07	4.47E-07	5.02E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 2240 Pa.

<b>(15:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	7.82E-08	7.16E-08	5.75E-08	6.30E-09	1.00E-08	1.83E-09
$\xi_2$	4.95E-08	5.88E-08	2.00E-07	2.93E-07	3.79E-07	4.03E-07
$\xi_3$	4.41E-09	6.71E-09	9.85E-09	1.40E-08	2.03E-08	2.50E-08
$\xi_4$	8.87E-11	9.35E-10	9.35E-10	9.93E-10	1.22E-09	1.25E-09
$\xi_5$	6.64E-08	6.19E-08	4.99E-08	1.98E-10	5.55E-09	1.79E-09
$\xi_6$	1.12E-08	1.00E-08	1.18E-07	1.89E-07	2.30E-07	2.50E-07
$\xi_7$	6.81E-08	1.12E-07	4.49E-08	2.28E-08	5.37E-08	4.00E-08
<b>(15:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	3.46E-08	3.92E-08	3.24E-08	1.75E-08	2.35E-08	1.15E-08
$\xi_2$	6.87E-08	1.03E-07	1.67E-07	1.99E-07	2.16E-07	2.43E-07
$\xi_3$	5.37E-09	9.51E-09	1.71E-08	2.72E-08	4.15E-08	5.69E-08
$\xi_4$	3.50E-10	2.14E-10	1.14E-10	5.25E-10	1.11E-09	1.98E-09
$\xi_5$	2.30E-08	2.52E-08	1.74E-08	3.03E-09	1.22E-08	3.70E-09
$\xi_6$	2.45E-08	3.81E-08	6.91E-08	9.76E-08	8.85E-08	1.01E-07
$\xi_7$	6.33E-08	8.67E-08	1.12E-07	1.12E-07	1.47E-07	1.65E-07



Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 3128 Pa.

<b>(15:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.10E-07	1.25E-07	1.60E-07	1.54E-07	1.56E-07	1.50E-07
$\xi_2$	7.98E-08	1.08E-07	1.85E-07	2.48E-07	2.82E-07	2.70E-07
$\xi_3$	5.81E-09	9.13E-09	1.87E-08	2.90E-08	4.02E-08	4.89E-08
$\xi_4$	4.30E-10	6.31E-10	1.23E-09	1.64E-09	1.94E-09	1.82E-09
$\xi_5$	8.42E-08	9.67E-08	1.31E-07	1.30E-07	1.38E-07	1.32E-07
$\xi_6$	1.40E-10	6.87E-09	1.41E-08	3.35E-08	3.49E-08	3.26E-08
$\xi_7$	1.10E-07	1.54E-07	2.16E-07	2.48E-07	2.77E-07	2.78E-07
<b>(15:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	4.5E-08	5.3E-08	5.7E-08	5.2E-08	5.1E-08	5.2E-08
$\xi_2$	8.4E-08	9.5E-08	1.2E-07	1.5E-07	1.9E-07	1.9E-07
$\xi_3$	4.6E-09	7.1E-09	1.2E-08	1.8E-08	2.8E-08	2.8E-08
$\xi_4$	3.7E-10	5.6E-10	8.5E-10	7.9E-10	1.1E-09	9.6E-10
$\xi_5$	3.3E-08	3.9E-08	4.3E-08	3.8E-08	3.8E-08	3.9E-08
$\xi_6$	3.4E-08	3.4E-08	4.2E-08	6.4E-08	6.9E-08	6.2E-08
$\xi_7$	5.9E-08	7.3E-08	8.7E-08	9.4E-08	1.2E-07	1.3E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.03 g e 4310 Pa.

<b>(15:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	6.00E-08	7.99E-08	8.31E-08	7.97E-08	7.77E-08	6.79E-08
$\xi_2$	1.02E-07	1.43E-07	2.07E-07	2.49E-07	2.98E-07	2.98E-07
$\xi_3$	5.49E-09	1.06E-08	1.78E-08	2.69E-08	3.99E-08	4.94E-08
$\xi_4$	3.26E-10	6.25E-10	9.85E-10	1.77E-09	1.75E-09	1.89E-09
$\xi_5$	3.32E-08	5.02E-08	5.54E-08	5.56E-08	5.53E-08	4.71E-08
$\xi_6$	3.07E-08	4.20E-08	6.26E-08	7.66E-08	1.03E-07	9.84E-08
$\xi_7$	1.08E-07	1.15E-07	1.47E-07	1.63E-07	1.83E-07	1.90E-07
<b>(15:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	6.03E-08	5.95E-08	6.72E-08	5.31E-08	5.13E-08	5.06E-08
$\xi_2$	1.03E-07	1.30E-07	1.70E-07	1.94E-07	2.18E-07	2.13E-07
$\xi_3$	5.52E-09	9.67E-09	1.57E-08	2.16E-08	3.06E-08	3.92E-08
$\xi_4$	3.71E-10	8.77E-10	1.36E-09	1.21E-09	1.02E-09	1.22E-09
$\xi_5$	4.14E-08	3.97E-08	4.79E-08	3.56E-08	3.59E-08	3.61E-08
$\xi_6$	3.11E-08	4.15E-08	5.48E-08	7.05E-08	8.30E-08	7.58E-08
$\xi_7$	6.40E-08	8.12E-08	1.01E-07	1.02E-07	1.14E-07	1.23E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 2240 Pa.

<b>(15:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	9.68E-08	1.01E-07	1.04E-07	9.81E-08	1.09E-07	9.41E-08
$\xi_2$	1.46E-07	1.71E-07	2.06E-07	2.31E-07	2.28E-07	2.52E-07
$\xi_3$	7.53E-09	1.10E-08	1.75E-08	2.63E-08	3.47E-08	4.39E-08
$\xi_4$	6.60E-10	1.62E-09	2.11E-09	2.63E-09	1.94E-09	2.76E-09
$\xi_5$	7.43E-08	8.12E-08	8.69E-08	8.44E-08	9.66E-08	8.77E-08
$\xi_6$	1.74E-08	2.45E-08	3.33E-08	4.50E-08	3.50E-08	4.11E-08
$\xi_7$	1.38E-07	1.55E-07	1.72E-07	1.86E-07	2.04E-07	2.26E-07
<b>(15:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	9.76E-08	8.23E-08	8.69E-08	7.94E-08	8.77E-08	8.63E-08
$\xi_2$	1.27E-07	2.06E-07	1.83E-07	1.96E-07	2.09E-07	2.15E-07
$\xi_3$	5.44E-09	7.98E-09	1.30E-08	2.02E-08	2.81E-08	3.76E-08
$\xi_4$	6.46E-10	1.53E-09	1.31E-09	1.65E-09	1.56E-09	2.09E-09
$\xi_5$	8.35E-08	7.08E-08	7.61E-08	6.94E-08	7.98E-08	8.00E-08
$\xi_6$	1.45E-08	6.13E-08	4.56E-08	5.26E-08	4.91E-08	4.04E-08
$\xi_7$	1.42E-07	1.47E-07	1.58E-07	1.65E-07	1.90E-07	2.09E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 3128 Pa.

<b>(15:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.04E-07	1.11E-07	1.15E-07	1.34E-07	1.17E-07	1.10E-07
$\xi_2$	1.66E-07	1.92E-07	2.67E-07	3.03E-07	3.15E-07	3.30E-07
$\xi_3$	2.36E-08	2.58E-08	2.97E-08	3.62E-08	4.32E-08	5.21E-08
$\xi_4$	1.64E-08	1.52E-08	1.17E-08	8.56E-09	7.59E-09	6.21E-09
$\xi_5$	7.09E-08	8.10E-08	9.12E-08	1.17E-07	1.02E-07	9.74E-08
$\xi_6$	2.85E-08	3.58E-08	5.71E-08	5.51E-08	6.71E-08	7.83E-08
$\xi_7$	2.04E-07	2.30E-07	2.59E-07	2.98E-07	3.00E-07	3.05E-07
<b>(15:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	9.48E-08	1.05E-07	1.17E-07	1.12E-07	1.01E-07	1.01E-07
$\xi_2$	1.33E-07	1.62E-07	2.15E-07	2.35E-07	2.59E-07	2.72E-07
$\xi_3$	6.49E-09	1.03E-08	1.89E-08	2.88E-08	3.92E-08	5.23E-08
$\xi_4$	3.77E-10	1.04E-09	1.89E-09	2.12E-09	2.16E-09	2.42E-09
$\xi_5$	7.36E-08	8.58E-08	1.01E-07	9.81E-08	8.94E-08	9.11E-08
$\xi_6$	2.04E-08	2.92E-08	3.90E-08	4.30E-08	5.30E-08	5.55E-08
$\xi_7$	1.85E-07	2.17E-07	2.51E-07	2.67E-07	2.79E-07	2.95E-07

Tabela: Graus de avanço para os catalisadores (15:1)5Mg 5 e 10Cr. Condições reacionais: 0.06 g e 4310 Pa.

<b>(15:1)5Mg 5Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.33E-07	1.43E-07	1.49E-07	1.23E-07	1.09E-07	1.13E-07
$\xi_2$	2.15E-07	2.54E-07	3.08E-07	3.64E-07	3.90E-07	4.20E-07
$\xi_3$	1.06E-08	1.26E-08	2.46E-08	3.86E-08	4.76E-08	6.50E-08
$\xi_4$	5.18E-10	9.99E-10	1.75E-09	2.60E-09	2.76E-09	3.19E-09
$\xi_5$	8.83E-08	1.03E-07	1.18E-07	9.89E-08	9.03E-08	9.97E-08
$\xi_6$	4.10E-08	4.18E-08	4.47E-08	8.33E-08	9.93E-08	1.12E-07
$\xi_7$	2.27E-07	2.58E-07	3.00E-07	3.04E-07	3.10E-07	3.27E-07
<b>(15:1)5Mg 10Cr</b>						
<b>Graus de Avanço</b>	<b>Temperatura (K)</b>					
	<b>600</b>	<b>625</b>	<b>650</b>	<b>675</b>	<b>700</b>	<b>725</b>
$\xi_1$	1.05E-07	1.23E-07	1.15E-07	1.19E-07	1.28E-07	1.08E-07
$\xi_2$	1.57E-07	2.17E-07	2.80E-07	3.18E-07	3.42E-07	3.52E-07
$\xi_3$	7.67E-09	1.55E-08	2.56E-08	3.84E-08	5.45E-08	6.81E-08
$\xi_4$	3.83E-10	1.41E-09	2.25E-09	2.81E-09	3.38E-09	2.94E-09
$\xi_5$	7.72E-08	9.58E-08	9.05E-08	9.83E-08	1.12E-07	9.32E-08
$\xi_6$	3.36E-08	3.80E-08	6.11E-08	6.80E-08	6.23E-08	6.82E-08
$\xi_7$	2.16E-07	2.85E-07	3.07E-07	3.39E-07	3.70E-07	3.73E-07

## Anexo 10 - Ajustes

Tabela: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo. T: 600 K.

T1 - 600K		(1Si:0Al)		(50Si:1Al)		(15Si:1Al)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.67	0.6	0.93	0.5489	0.49	0.849
	k	0.00068	0.000311	2.95E-05	9.99E-06	7.64E-07	3.10E-05
	n	3.376	3.0891	2.575	2.4588	1.7313	2.6384
	b	3.573	19.5811	3.933	1.4556	1.071	-0.6201
r2	$R^2$	0.855	0.625	0.583	0.4804	0.903	0.8354
	k	9.25E-07	6.16E-07	3.39E-06	3.33E-06	0.00041	9.53E-06
	n	1.33	0.4081	0.4205	0.036	0.6024	0.469
	m	0.74	0.229	0.1647	-0.1684	-0.3105	0.1632
r3	$R^2$	0.5056	0.75	0.3701	0.7566	0.7339	0.6443
	k	0.2083	8.51E-06	1.66E-06	3.07E-06	7.70E-07	-0.00044
	KA	1.24E-04	5.6373	42.45	54.058	91.97	-0.04053
r4	$R^2$	0.8113	0.4951	0.77	0.9997	0.9469	0.99
	k	-2.264	-0.1398	-1.3	-67.6089	97.1665	-1.084
	KA	0.0032	-0.00058	0.0106	0.00077	7.877	0.03
	n	1.0909	0.77	1.0329	1.55026	0.00025	1.009
	KW	3.80E-05	1.02E-05	-2.35E-05	-6.63E-05	1.26E-06	1.52E-06
	KB	-0.00164	0.00097	0.00125	0.00175	0.001	-0.00092
r5	$R^2$	0.81	0.43	0.468	0.4612	0.6989	0.4477
	k	0.1274	3.6425	5.33E-05	4.90E-05	3.11E-05	3.47E-07
	n	1.1618	1.49	0.4417	0.4431	0.3739	-0.1488
r6	$R^2$	0.86	0.74	0.77	0.49	0.4781	0.8849
	k	0.23	0.022	0.06	0.04	0.1425	0.5711
	KA	-12.995	-9.9496	-6.67	-18.36	2.758	8.634
	KE	4.5426	3.5929	1.39	7.116	2.38	4.2

Tabela: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo. T: 625 K.

T2 - 625K		(1Si:0Al)		(50Si:1Al)		(15Si:1Al)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.61	0.655	0.7714	0.999	0.8665	0.9585
	k	0.000247	0.0085	3.25E-06	3.85E-06	5.53E-06	2.59E-05
	n	3.0758	3.5164	1.529	2.2013	2.117	2.5545
	b	8.6784	77.006	101.99	1.1577	0.6093	-0.2355
r2	$R^2$	0.55	0.721	0.98	0.944	0.8905	0.5209
	k	8.14E-07	1.12E-06	0.00017	2.01E-03	0.00051	3.42E-05
	n	0.8114	0.5511	-0.039	0.3349	0.7007	0.2055
	m	0.5161	0.3051	-0.6854	0.1536	-0.2261	-0.1813
r3	$R^2$	0.36	0.55	0.4992	0.419	0.3868	0.7253
	k	0.0486	0.0019	-0.00712	4.79E-06	1.49E-06	-0.0144
	KA	0.00075	0.033	-0.00978	59.66	51.8663	-0.00231
r4	$R^2$	0.44	0.87	0.7937	0.9598	0.6919	0.7668
	k	-1.07	-0.671	-1.144	-1.06	125.3423	-0.92
	KA	0.00976	-0.00052	0.0086	0.0079	0.00061	-0.0012
	n	1.0008	0.9492	1.02	1.01	4.6814	0.972
	KW	1.69E-06	1.53E-05	-3.14E-05	-7.54E-05	-3.56E-06	-1.65E-05
	KB	0.000493	0.000273	0.0012	0.00116	0.00135	0.00333
r5	$R^2$	0.81	0.76	0.924	0.6543	0.6203	0.5518
	k	101.99	101.99	5.8134	0.0093	1.05E-07	9.15E-05
	n	1.7509	1.7321	1.6764	1.0291	-0.3023	0.466
r6	$R^2$	0.76	0.649	0.976	0.4421	0.54	0.6173
	k	0.03	0.5669	0.1538	0.188	0.1873	0.1833
	KA	-10.0586	-38.518	1.754	-14.843	3.939	4.4267
	KE	3.018	20.1882	2.17	12.408	2.1684	2.1706

Tabela: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo. T= 650 K.

T3 - 650K		(1Si:0Al)		(50Si:1Al)		(15Si:1Al)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.6115	0.8192	0.5839	0.6608	0.9075	0.8962
	k	0.00012	0.001	1.77E-05	7.63E-06	6.31E-06	4.96E-05
	n	2.4377	3.4375	1.7815	2.249	2.1405	2.6711
	b	101.99	-1.218	101.99	3.2989	0.3572	-0.2511
r2	$R^2$	0.999	0.629	0.999	0.9454	0.999	0.3415
	k	1.52E-06	1.57E-07	3.83E-06	3.38E-06	3.57E-05	2.19E-06
	n	-3.5949	0.4969	0.4655	0.5279	0.5333	0.1967
	m	-2.6652	0.6365	0.2949	0.3168	0.1474	0.285
r3	$R^2$	0.5355	0.983	0.3871	0.5097	0.5575	0.9878
	k	0.0629	1.82E-05	-0.0402	8.2657	2.33E-06	1.00E-05
	KA	0.000106	9.5031	-0.0177	2.34E-05	92.27	6.7618
r4	$R^2$	0.8989	0.75	0.6099	0.9285	0.9999	0.9518
	k	-0.1138	-2.6814	-0.8692	-1.0935	-20.14	-0.5617
	KA	-0.00053	0.00037	-0.00733	0.003	-0.1646	-0.00165
	n	0.7131	1.1575	0.9795	1.025	1.3831	0.9111
	KW	-6.09E-06	-6.65E-06	1.49E-06	-7.23E-05	0.0024	-2.89E-05
	KB	-0.00011	0.0004	-0.00051	0.00073	-0.05	0.003611
r5	$R^2$	0.6357	0.5542	0.98	0.9708	0.8661	0.32
	k	101.99	28.81	1.6612	0.0995	0.00022	8.54E-06
	n	1.7509	1.6086	1.5223	1.2811	0.5549	0.1887
r6	$R^2$	0.9709	0.3732	0.9478	0.4062	0.9823	0.8657
	k	0.024	0.0058	2.5697	0.002	0.0853	0.3563
	KA	-10.9416	-9.9638	15.89	-2.4871	4.59	5.7981
	KE	3.2073	3.3113	7.4125	1.482	0.7378	3.0357



Tabela: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo. T= 675 K.

T4 - 675K		(1Si:0Al)		(50Si:1Al)		(15Si:1Al)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.7268	0.788	0.6134	0.8279	0.7756	0.75
	k	0.00011	0.00022	1.23E-05	3.69E-06	6.58E-06	0.000245
	n	2.31	2.4536	1.6601	1.9821	2.173	3.0517
	b	101.99	101.99	101.99	4.8076	0.1678	-0.5147
r2	$R^2$	0.431	0.99	0.99	0.9523	0.999	0.4227
	k	2.44E-07	1.24E-06	2.47E-10	2.36E-05	0.000165	1.41E-06
	n	0.8394	0.1849	1.0425	0.5833	0.4232	0.1925
	m	0.8977	0.1982	2.366	0.1404	-0.2038	0.3794
r3	$R^2$	0.9832	0.87	0.8051	0.4512	0.9207	0.9649
	k	0.0013	-0.104	1.91E-05	0.000111	2.95E-06	3.50E-05
	KA	0.0962	-0.0023	6.8434	3.1575	102	3.1338
r4	$R^2$	0.5856	0.999	0.9194	0.9586	0.9294	0.662
	k	-0.8682	-1.3021	-0.124	-1.0492	-0.8292	-1.0543
	KA	-0.0077	0.7421	-8.55E-05	0.004112	-0.00518	0.0213
	n	0.9825	1.0327	0.5385	1.0194	0.973	1.0083
	KW	5.56E-05	0.0139	-5.15E-06	-5.158	-4.26E-06	-4.07E-05
	KB	-0.0001	-0.20313	-0.00072	0.0004	0.001185	0.0043
r5	$R^2$	0.7449	0.789	0.999	0.5	0.5489	0.673
	k	0.074	5.398	0.016	4.97E-07	0.8152	6.43E-05
	n	1.0496	1.448	1.00	-0.089	1.4283	0.4047
r6	$R^2$	0.9469	0.8893	0.9616	0.9654	0.9285	0.8919
	k	0.022	0.082	0.301	0.0339	0.0954	0.0962
	KA	-8.2506	-18.86	3.7633	-3.6142	3.4367	2.8649
	KE	2.7053	10.589	3.9706	4.6835	1.1123	1.4687

Tabela: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo. T= 700 K.

T5 - 700K		(1Si:0Al)		(50Si:1Al)		(15Si:1Al)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.636	0.6501	0.5656	0.8251	0.999	0.742
	k	0.001	5.86E-05	5.71E-05	9.46E-05	1.00E-06	0.000154
	n	2.721	2.077	1.8731	2.3068	1.4693	2.947
	b	101.99	101.99	101.99	22.83	6.8557	-0.4342
r2	$R^2$	0.999	0.99	0.9638	0.8043	0.4914	0.999
	k	4.50E-09	0.00024	8.08E-07	9.60E-06	4.83E-08	0.00127
	n	1.7932	-0.1254	2.4563	0.9202	0.1058	0.02208
	m	2.3294	-0.8535	2.429	0.6449	1	-0.9877
r3	$R^2$	0.9443	0.959	0.9142	0.7153	0.7621	0.8987
	k	7.5483	2.17E-05	10.4716	2.01E-05	3.73E-06	2.16E-05
	KA	3.05E-05	27+70	3.34E-05	68.32	101.99	8.072
r4	$R^2$	0.8889	0.999	0.8813	0.9414	0.999	0.999
	k	-1.5723	-4.891	-0.9474	-0.2086	-0.79	-0.1396
	KA	0.0071	-0.00073	-0.012	0.00072	0.0123	0.125
	n	1.0699	1.1977	0.9889	0.998	0.9706	0.682
	KW	-0.001	-0.0001	3.60E-06	-0.0001	6.36E+06	0.016
	KB	5.14E-05	0.0015	-0.00144	0.00012	0.00043	-1.35
r5	$R^2$	0.7189	0.821	0.8503	0.6347	0.7879	0.9282
	k	0.3986	1.566	0.06	0.00254	0.00239	0.00017
	n	1.203	1.3777	1.1241	0.83005	0.801	0.4933
r6	$R^2$	0.9241	0.678	0.9616	0.999	0.9362	0.6326
	k	0.0377	0.023	0.2578	0.0095	0.5105	0.0966
	KA	-8.1633	-8.429	2.4448	-7.6045	8.7421	1.9518
	KE	3.90652	6.5106	4.4116	4.3293	2.0964	0.1609

Tabela: Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e valores dos parâmetros obtidos para cada modelo. T= 725 K.

T6 - 725K		(1Si:0Al)		(50Si:1Al)		(15Si:1Al)	
		5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr	5Mg 5Cr	5Mg 10Cr
r1	$R^2$	0.7831	0.666	0.666	0.999	0.999	0.5754
	k	0.001	0.00039	8.98E-08	0.0001	2.52E-06	3.68E-05
	n	2.7106	2.419	1.4397	2.954	1.9858	2.6207
	b	101.99	101.33	0.2926	-0.4863	0.3109	-0.1442
r2	$R^2$	0.99	0.999	0.999	0.6028	0.999	0.999
	k	0.00473	1.21E-06	6.03E-11	3.70E-06	0.018	0.00533
	n	-3.6459	0.07181	4.16	0.7831	0.093	0.00911
	m	-4.4654	0.1511	5.54	0.7184	-1.189	-1.2538
r3	$R^2$	0.5305	0.999	0.4666	0.5385	0.7583	0.8022
	k	21.3058	2.46E-05	-1.124	2.5212	5.01E-06	4.97E-06
	KA	1.16E-05	43.13	-0.000021	0.00027	101.99	75.6554
r4	$R^2$	0.962	0.999	0.8555	0.9401	0.7759	0.9999
	k	-1.1847	0.6116	-0.7108	-0.9861	-0.9687	-1.5851
	KA	0.00253	0.2297	-0.0033	0.01616	-0.018	0.04929
	n	1.0088	0.9701	0.9338	1.000	0.9951	1.0673
	KW	0.00024	-0.055	1.43E-05	-0.0001	-2.23E-06	-0.0005
	KB	-0.0029	0.2246	-0.0028	4.55E-05	0.00088	0.02413
r5	$R^2$	0.499	0.7011	0.7248	0.613	0.4651	0.9142
	k	4.9713	11.2149	1.43E-07	1.33E-05	0.00043	9.01E-06
	n	1.4718	1.4891	-0.24	0.2917	0.5645	0.1866
r6	$R^2$	0.957	0.6347	0.9427	0.579	0.969	0.5276
	k	0.2309	0.0239	0.3305	0.0104	0.5644	0.3049
	KA	-92.71	-8.8198	-0.1262	-5.0153	9.2603	1.4195
	KE	23.443	8.7556	8.689	3.9917	1.3521	2.8594