



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

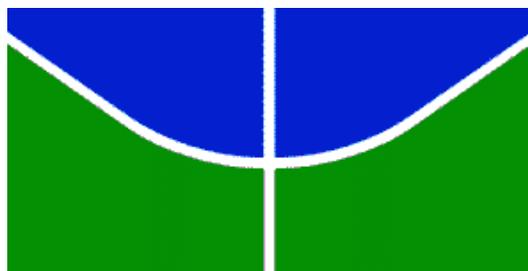
Mayume Kawamura

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PREPARAÇÃO DE PELLETS DE CATALISADORES DE
ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

Brasília – DF

2º/ 2014



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Mayume Kawamura

**PREPARAÇÃO DE PELLETS DE CATALISADOR DE
ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

*Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título
de Bacharel em Química Tecnológica do
Instituto de Química da Universidade de
Brasília.*

Orientador: Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva

2º/ 2014

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo apoio incondicional em todas as etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Fábio Moreira, por toda a ajuda, confiança, aprendizado, e grande dedicação.

Agradeço aos meus pais, Simone e Tadeu, e aos meus irmãos pelo apoio, ajuda, e amor.

Agradeço ao meu amor, Hugo Ramalho, por sempre ter me ajudado e apoiado em todo o desenvolvimento do trabalho e pelo amor de todos os dias.

Agradeço aos meus amigos, João Guilherme e Isabela, pelo companheirismo e amizade.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte da minha formação.

RESUMO

A alumina é utilizada como catalisador pela presença de sítios catalíticos ácidos (Al^{+3}) e básicos (O^{2-}) expostos. Esses sítios são muito ativos em reações catalíticas, por exemplo, na desidratação de álcoois e na isomerização de alcenos (ATKINS e SHRIVER, 2008). Para sua utilização como catalisador heterogêneo em reator de leito fixo, a alumina deve estar na forma estruturada (“pellets”) que é obtida por processo de extrusão. Os “pellets” devem apresentar boa resistência mecânica quando submetidos às tensões superficiais, ao atrito, abrasão, boa porosidade e área superficial. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi a preparação da alumina (Al_2O_3), sintetizada em laboratório, na forma de “pellets”, para sua futura utilização em reator de leito fixo para a produção de biodiesel. A alumina foi sintetizada por calcinação do precursor obtido por precipitação em meio alcalino. As etapas realizadas até a obtenção dos “pellets” da alumina foram a síntese do precursor de alumina, secagem, moagem, peneiramento, calcinação para obtenção da alumina, preparação da pasta de alumina, extrusão, secagem e calcinação dos “pellets”. Durante a síntese da alumina, avaliou-se a influência do tempo de moagem na granulometria dos sólidos e a influência da taxa de aquecimento (2, 5, 10 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) durante a calcinação do precursor catalítico por 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 h. Já na produção dos “pellets”, avaliou-se a influência da composição da pasta extrudada (teor de alumina, amido e água) nas características dos “pellets” finais como resistência ao atrito e abrasão, retenção de forma, densidade aparente e porosidade aparente. Na síntese da alumina em laboratório, verificou-se que a área superficial específica apresentou o maior valor (29 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) para as taxas de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Quanto aos “pellets” obtidos no processo de extrusão, todas as três formulações utilizadas apresentaram boa retenção de forma, entretanto a formulação com 2 % de amido ($m_{\text{amido}}\cdot m_{\text{catalisador}}^{-1}$) apresentou maior porosidade aparente, cujo valor foi de 0,73, bem como boa resistência ao atrito e abrasão.

Palavras-chave: catálise heterogênea, óxido de alumínio, “pellets”.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Toneladas de alumina produzidas por continente somando um total de 8.786 toneladas produzidas no mundo em setembro de 2014.....	7
Figura 2 – Etapas envolvidas no processo Bayer.....	8
Figura 3 – Ilustração sequencial das etapas envolvidas na preparação do catalisador de alumina estruturado na forma de “pellets”.....	11
Figura 4 – Moinho de bolas industrial.....	13
Figura 5 – Interior de moinho de bolas.....	14
Figura 6 – Ilustração do peneiramento.....	16
Figura 7 – Peneirador industrial.....	16
Figura 8 – Misturador planetário.....	17
Figura 9 – Amassadora de dois braços (lâminas).....	18
Figura 10 – Misturador para síntese de catalisadores.....	21
Figura 11 – Sistema de filtração usado para lavagem dos sólidos do precursor catalítico.	21
Figura 12 – Moinho de bolas constituído por jarro de cerâmica de 2,5 L, esferas e rolete.....	22

Figura 13 – Esferas de cerâmica utilizadas na trituração dos sólidos.....	23
Figura 14 – Peneirador utilizado na separação dos sólidos da moagem.....	24
Figura 15 – Extrusora para obtenção dos “pellets” do catalisador.....	26
Figura 16 – Rosca, cilindro, cabeçote e molde de extrusão.....	27
Figura 17 – Tambor para realização do teste de atrito e abrasão.....	28
Figura 18 – Frações mássicas retidas versus abertura da peneira para diferentes tempos de moagem do precursor da alumina.....	31
Figura 19 – Gráfico da fração mássica retida corrigida (X_C) versus diâmetro médio dos sólidos do precursor de alumina moído por 8 horas em moinho de bolas de bancada.....	33
Figura 20 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção de acordo com a IUPAC, sendo que B é o ponto de inflexão da isoterma.....	35
Figura 21 – Curva de dessorção da amônia com a temperatura na análise de TPD-NH ₃ da alumina.....	37
Figura 22 – Etapas do teste de absorção na preparação da pasta com diferentes teores de água e amido.....	39
Figura 23 – Pasta de alumina sendo extrusada.....	41
Figura 24 – “Pellets” úmidos obtidos após a extrusão.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Frações mássicas retidas (X) em cada peneira para os diferentes tempos de moagem.....	31
Tabela 2 – Distribuição granulométrica da mistura final de precursor com 8 horas de moagem em moinho de bolas de bancada.....	33
Tabela 3 – Área superficial e volume total de poros da alumina calcinada em diferentes taxas de aquecimento.....	36
Tabela 4 – Quantidades de alumina, amido e água utilizados nos testes de absorção de água.....	38
Tabela 5 – Quantidades de alumina, amido e água utilizados nas três formulações da pasta extrusada.....	40
Tabela 6 – Resultados do teste de atrito e abrasão dos “pellets” das três formulações de pasta utilizadas.....	43
Tabela 7 – Valores médios de densidade aparente dos “pellets” de alumina para diferentes formulações de pasta.....	44
Tabela 8 – Porosidade aparente dos “pellets” de alumina para diferentes formulações da pasta.	44

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	2
OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1. Propriedades e estrutura da alumina.....	4
1.2 .Propriedades da alumina.....	4
1.3. Estrutura da alumina.....	4
2. Aplicações da alumina.....	5
3. Produção industrial da alumina – Processo Bayer.....	6
4. Preparação de “pellets” do catalisador heterogêneo.....	11
4.1. Redução do tamanho dos sólidos.....	11
4.2. Peneiramento.....	14
4.3. Preparação da pasta do catalisador.....	16
4.4. Extrusão.....	17
CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL.....	20
2.1. Síntese, caracterização e preparação do catalisador para extrusão.....	20
2.2. Avaliação dos “pellets” de alumina.....	27
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
3.1. Síntese, caracterização e preparação da alumina.....	30
3.1.1. Testes de moagem do precursor da alumina.....	30
3.1.2. Caracterização da alumina.....	32
3.2. Extrusão da alumina e avaliação dos “pellets”	38
3.2.1. Testes de absorção de água.....	38
3.2.2. Preparação da pasta e extrusão.....	39
3.2.3. Avaliação dos “pellets”.....	42

CONCLUSÃO.....45

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....4

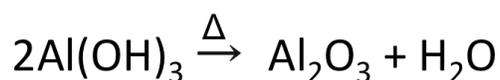
INTRODUÇÃO

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reações (diminuem a energia de ativação de Gibbs), e que não são consumidas no processo. Eles têm grande importância econômica, visto que, por estimativa, correspondem a 1/6 do valor de todos os produtos manufaturados em países industrializados. Nos EUA, 13 das 20 substâncias químicas mais produzidas são sintetizadas com o auxílio da catálise (SHRIVER E ATKINS, 2008).

Existem duas classificações para os catalisadores: homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos estão presentes na mesma fase dos reagentes. Já os heterogêneos, estão numa fase diferente da dos reagentes (SHRIVER E ATKINS, 2008).

No ponto de vista econômico, a catálise heterogênea é preferida, pois o catalisador pode ser utilizado várias vezes sendo regenerado. Um outro motivo é a não necessidade de etapas de separação do produto do catalisador, como acontece, por exemplo, em reator tubular com leito de catalisador (SHRIVER E ATKINS, 2008).

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é um exemplo de catalisador heterogêneo. Sua preparação consiste na desidratação do hidróxido de alumínio, como ilustrado no esquema 1 abaixo:



Esquema 1. Reação de obtenção da alumina (SHRIVER E ATKINS, 2008 - adaptado).

Na indústria, a alumina é produzida pelo processo Bayer, que consiste em refinar a bauxita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) para produzir alumina (DAVIS, 2010).

Para utilização desses catalisadores em reator catalítico de leito fixo, eles devem estar na forma estruturada de “pellets”, que é realizada por meio de processo de extrusão.

OBJETIVOS

Geral:

- Desenvolvimento de um leito catalítico de óxido de alumínio em forma estruturada (“pellets”) para uma planta piloto de um reator de leito fixo.

Específicos:

- Preparação do catalisador de óxido de alumínio Al_2O_3 na forma de sólidos particulados que serão utilizados na preparação dos “pellets”;
- Caracterização dos sólidos particulados do catalisador;
- Preparação dos “pellets” do catalisador.

CAPÍTULO 1

1. Revisão Bibliográfica

A alumina (Al_2O_3) é o único óxido formado pelo alumínio. Na natureza, o óxido existe na forma dos minerais corundum e bauxita, que é a sua forma mais comum. Em sua composição, estão presentes alguns minerais como o diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) e a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (DAVIS, 2010).

1. Propriedades e estrutura da alumina

1.1. Propriedades da alumina

A alumina, fundida e recristalizada, tem propriedades físicas e químicas iguais ao corundum natural. Ela é um material muito duro, e a sua dureza é somente excedida pelo diamante e algumas substâncias sintéticas como o carbetto de silício (CSi) (DAVIS, 2010).

Além da sua alta dureza, a alumina também possui outras características interessantes, como: estabilidade química e térmica, resistência relativamente boa, isolamento térmico e elétrico. Junto com a sua grande disponibilidade, devido à sua abundância, ela se torna um material atraente para aplicações na engenharia, por exemplo, como material abrasivo devido à sua alta dureza (AUERKARI, 1996).

1.2. Estrutura da alumina

Existem 6 formas cristalinas do hidróxido de alumínio, entre eles a gibbsita, o diásporo e a boehmita. A alumina pode ser sintetizada pela desidroxilação desses hidróxidos. Essa desidroxilação ocorre durante o aquecimento na faixa de temperatura de 300 – 600 °C, na qual a alumina é formada como partículas micrométricas. Estas mudam a sua estrutura quando

chegam a 1100 °C, mas permanecem na forma de pó. Quando há aumento de temperatura para perto da temperatura de fusão da α -alumina (2500 °C), as partículas começam a coalescer e recristalizar com estruturas hexagonais na forma de α -alumina (SANTOS *et al.*, 2010). Os sítios hexagonais são os átomos dos cantos na estrutura. A presença dos átomos de oxigênio na estrutura forma ligações fortes, o que justifica as características do óxido de alumínio (SHIRAI *et al.*, 2009).

A α -alumina é a última forma cristalina formada pelo efeito do aumento de temperatura, e não é uma estrutura de transição. Entre as temperaturas de desidroxilação, estruturas cristalinas intermediárias são formadas, como ilustrado no esquema 2. Cada uma delas, em uma certa temperatura, possui uma estrutura cristalina estável, exceto pelas amorfas, que também são formadas. O tipo da estrutura de cada alumina formada e a faixa de temperatura na qual existem dependem da estrutura do hidróxido precursor (SANTOS *et al.*, 2010).

Hidróxido de alumínio → Estruturas intermediárias → α -aluminas

Esquema 2. Sequência de transformação térmica (SANTOS *et al.*, 2010).

2. Aplicações da alumina

Mais de 90% da alumina produzida no mundo é utilizada para obtenção de alumínio. Isso se deve ao fato de que a conversão da bauxita em alumina é o primeiro passo essencial antes de ser convertida em alumínio. Porém, a alumina, em sua própria forma, também tem aplicação de material industrial. Cerca de 40 milhões de toneladas de alumina são utilizadas em aplicações de materiais no mundo inteiro. Devido às suas propriedades e abundância, ela possui inúmeras aplicações, como as descritas abaixo (CLARKE, 1980):

- Cerâmica (o uso mais abrangente e importante está neste campo).
 - Como material isolante.
 - Eletrônica.
 - Cerâmica mecânica.
 - Usos militares.

- Biomedicina.
- Cerâmica Química.
- Esmaltação.
- Usos refratários.
- Indústria química.
- Catalisadores e indústria de vidro (CLARKE, 1980).

Catalisadores podem ser usados como suportes ou princípios ativos. Alguns compostos formados por alumínio são utilizados como catalisadores, como a alumina e as zeólitas, que são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio (CLARKE, 1980).

A alumina é utilizada como catalisador em diversas reações, como: transesterificação, desidratação de álcoois, isomerização de alcenos, craqueamento de hidrocarbonetos (MACEDO *et al.*, 2009; QUIRINO *et al.*, 2010, SHRIVER e ATKINS, 2008).

A alumina e a sílica são os principais componentes do vidro. Assim, a alumina, que é produzida industrialmente pelo processo Bayer e que possui poucas impurezas, é utilizada na produção de vidro (AUERKARI, 1996).

3. Produção industrial da alumina – Processo Bayer

No mundo, mais de 45 milhões de toneladas de Al_2O_3 são produzidas industrialmente a partir do processo Bayer utilizando a bauxita (NAKANO, 2010). Em setembro de 2014, 8.786 toneladas de alumina foram produzidas, conforme a Figura 3.

Total para setembro de 2014 – 8.786 toneladas de alumina



Figura 1. Toneladas de alumina produzidas por continente somando um total de 8.786 toneladas produzidas no mundo em setembro de 2014 (Fonte: INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE - adaptado).

No processo da Bayer, a bauxita é triturada e tratada com uma solução de soda cáustica. A reação de dissolução é geralmente realizada sob pressão numa faixa de temperatura que varia de 140 a 280 °C. A solução cáustica reage com o hidróxido de alumínio, e as impurezas podem ser separadas por sedimentação e filtração, deixando uma solução límpida. Após a precipitação do hidróxido, sólidos de Al_2O_3 podem ser obtidos através de um tratamento térmico (SHIRAI *et al.*, 2009). No processo, são necessários de 2 a 3 toneladas de bauxita para produzir uma tonelada de alumina (THE INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE).

Assim, o processo Bayer (para alumina) pode ser resumido em duas etapas principais:

- A lixiviação sob pressão da bauxita com solução de NaOH para obter uma solução de aluminato de sódio (NaAlO_2).
- A precipitação de hidróxido de alumínio puro a partir desta solução pela cristalização causada pela adição de cristais de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (FATHI, 1995).

Para esquematizar esse processo, ele pode ser resumido em 6 etapas apresentadas na Figura 4, e descritas a seguir (DAVIS, 2010; THE INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE):

Processo Bayer

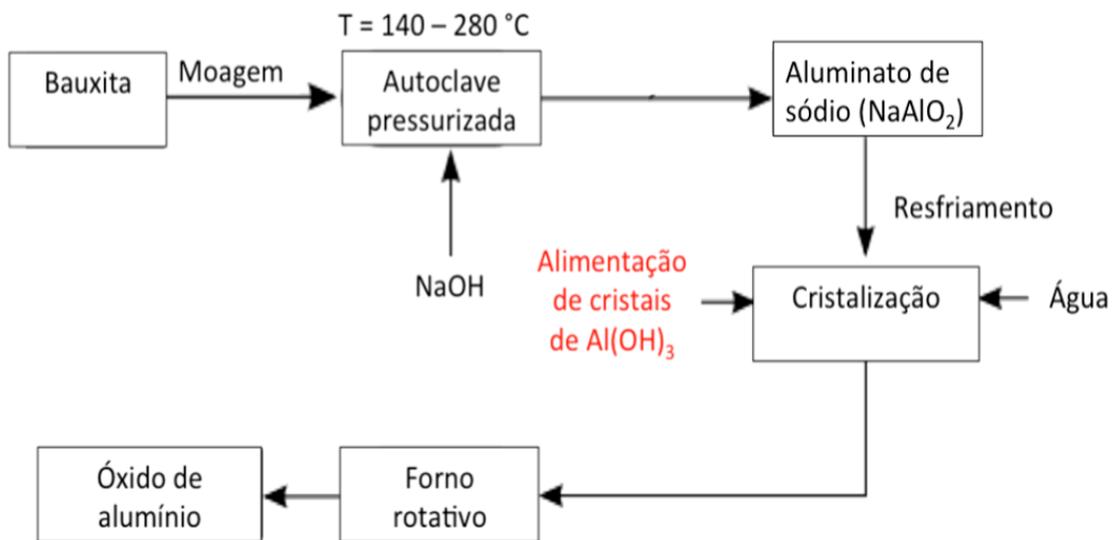


Figura 2. Etapas envolvidas no processo Bayer (Fonte: BAUXITE RESOURCES LIMITED – adaptado).

Etapa 1 – Moagem

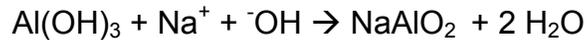
A bauxita é moída, em moinho de martelos, para formar grãos com diâmetro inferior a 30 mm. Esse processo é realizado com a finalidade de aumentar a área superficial para aumentar o rendimento na etapa de digestão. Logo após, cal (CaO) e soda cáustica (NaOH), este último é reciclado após a etapa de precipitação, são adicionados para a formação de uma pasta.

Etapa 2 – Desilicação

Algumas bauxitas podem apresentar sílica (SiO₂) na sua composição. Assim, elas passam por um processo de remoção dessa substância, pois ela causa perda de rendimento e qualidade do produto final.

Etapa 3 – Digestão

Os componentes de minerais que formam a bauxita (gibbsita, diásporo) são dissolvidos em uma solução quente de NaOH para produzir uma solução supersaturada de aluminato de sódio, representada nos esquemas 3 e 4.



Esquema 3. Formação de aluminato de sódio a partir da gibbsita (DAVIS, 2010).



Esquema 4. Formação de aluminato de sódio a partir do diásporo (DAVIS, 2010).

As condições (temperatura, pressão e concentração da solução de NaOH) são ajustadas de acordo com as propriedades dos minérios de bauxita.

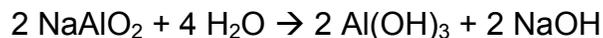
Etapa 4 – Clarificação

O primeiro passo dessa etapa é a separação da alumina da solução de aluminato de sódio por meio de sedimentação com ajuda de agentes floculantes. A bauxita se deposita no fundo do tanque e, em seguida, ela é transferida para um tanque de lavagem onde sofre várias lavagens para recuperar a soda cáustica, que é reutilizada na etapa de digestão.

Etapa 5 – Precipitação

A alumina dissolvida é separada da solução supersaturada de aluminato de sódio por precipitação. O processo se dá pelo resfriamento da solução

saturada de aluminato de sódio contendo alumina, que resulta na formação de cristais de hidróxido de alumínio.



Esquema 5. Reação de precipitação da gibbsita (DAVIS, 2010).

Etapa 6 – Classificação

Os cristais de gibbsita formados na precipitação são classificados de acordo com seus tamanhos. Essa classificação é realizada em tanques de classificação de gravidade ou ciclones. Os cristais são separados da solução supersaturada de aluminato de sódio por meio de filtração a vácuo, onde são lavados com água quente. Após esse processo, os cristais de tamanhos maiores são levados à calcinação.

Os cristais mais finos, depois de serem lavados, retornam à fase de precipitação, sendo utilizados como alimentação para aglomeração.

Etapa 7 – Calcinação

Por fim, a alumina é formada a partir do processo de calcinação do óxido hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que ocorre em um forno rotativo. Entre 250 e 400 °C, ocorre a liberação de vapor de água. Isso faz com que haja a fluidização da alumina, que começa a fluir como um líquido em um forno rotativo. Em torno de 1000-1250 °C, ocorre a transformação exotérmica em alfa alumina, e isso faz com que a temperatura aumente. A gibbsita deve permanecer na temperatura de transformação por, aproximadamente, 1 hora para que ela seja completamente transformada em alfa-alumina, como ilustrada no Esquema 6 abaixo:



Esquema 6. Calcinação para a obtenção da alumina (DAVIS, 2010).

Essa etapa é muito importante, pois as características da alumina dependem das condições aplicadas durante a calcinação (DAVIS, 2010; THE INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE).

4. Preparação de “pellets” do catalisador heterogêneo

As principais operações envolvidas no processo de preparação do catalisador na forma estruturada (“pellets”) são a moagem, peneiramento, preparação da pasta de catalisador (mistura), extrusão, secagem e calcinação. As etapas envolvidas neste processo foi realizada de acordo com a Figura 3.

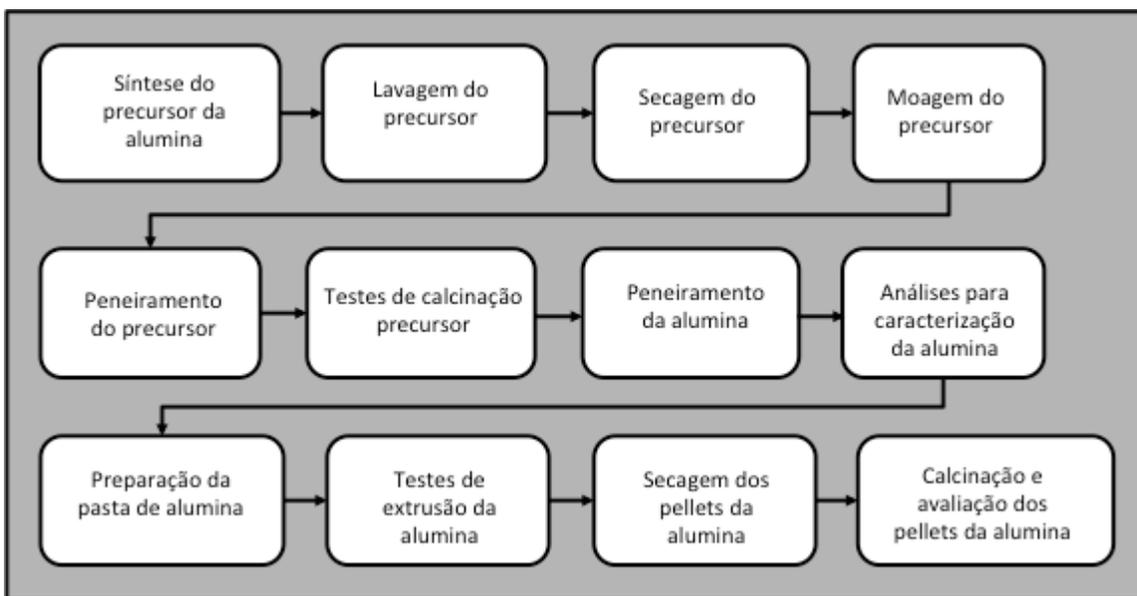


Figura 3. Ilustração sequencial das etapas envolvidas na preparação do catalisador de alumina estruturado na forma de “pellets”.

4.1. Moagem - redução de tamanho dos sólidos

A redução de tamanho está relacionada aos métodos nos quais as partículas sólidas são submetidas para formarem partes menores. O objetivo dessa operação é produzir partículas menores a partir de partículas maiores. Assim, ela tem como finalidade, por exemplo: quebrar pedaços de minério bruto

em tamanhos manipuláveis, aumentar a reatividade de substâncias químicas sintéticas, regularizar o tamanho e formato de partículas de produtos comerciais dentro das especificações (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

Existem quatro tipos de mecanismos utilizados, como: compressão, impacto, corte e fricção. A compressão é utilizada para redução de sólidos muito duros para formar sólidos finos. Já o impacto, forma sólidos grossos, médios e finos. O corte forma sólidos com tamanho definido e, às vezes, o formato. E a fricção, produtos muito finos a partir de materiais macios e não abrasivos (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

Os equipamentos utilizados são moinhos e trituradores. Um equipamento ideal possui três características: grande capacidade, baixo consumo por produto, formação de produto com tamanho ou distribuição almejada. Porém, independentemente da forma de alimentação, um moinho ou um triturador real não produz um produto uniforme, mas sim uma mistura de partículas (partindo de um tamanho máximo definido até partículas muito pequenas) (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

Durante a redução de tamanho, as partículas são, primeiramente, distorcidas e tensionadas. O trabalho necessário para tensioná-las é armazenado no sólido, temporariamente, como energia mecânica. Ao aplicar mais força no sólido, eles são distorcidos além de sua resistência e rompem em fragmentos. Uma nova superfície é formada, que requer trabalho, o qual é suprido pela liberação da energia quando a partícula se rompe. Pela conservação de energia, toda a energia em excesso deve ser liberada na forma de calor, o que pode ser responsável pelo dano causado em materiais termosensíveis (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

O alto gasto energético é responsável pelo aumento do custo do processo, assim os fatores que estão relacionados a ele são importantes. A moagem é um dos processos mais ineficientes, em termos de energia, de todas as operações unitárias tradicionais. Isso se deve ao fato de que, segundo Richardson *et al.*, menos de 2% da energia fornecida aos sólidos é utilizada para

criar novas superfícies, o resto é dissipada como calor (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

Existem vários tipos de equipamentos que são utilizados para diversas funções. Porém, neste trabalho, o equipamento utilizado na redução de tamanho foi o moinho de bolas. Ele é utilizado para moagem ao nível de pós finos. Consiste basicamente de um cilindro horizontal, parcialmente preenchido com bolas, que gira lentamente. O cilindro, normalmente, é feito de aço, revestido com chapa de aço de carbono, porcelana ou borracha. As bolas são geralmente de metal, plástico, madeira, porcelana e zircônio. Na indústria, o cilindro pode chegar a medir 4 m de largura e 3 m de diâmetro, como ilustrado na Figura 9. Já as bolas, vão de 25 a 125 mm de diâmetro, como mostra a Figura 10 (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).



Figura 4. Moinho de bolas industrial (Fonte: B2B ABIMAQ)



Figura 5. Interior de um moinho de bolas (Fonte: HOBEN INTERNATIONAL LTD)

A alimentação pode ser feita de modo contínuo ou em batelada. A redução é feita pelo impacto das bolas ao caírem de perto do topo do cilindro. A energia utilizada no processo de subida das bolas é utilizada na redução das partículas (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

O mecanismo de redução funciona da seguinte maneira: ao rotacionar o cilindro, as bolas são levadas na parede do cilindro até perto do topo do mesmo, e caem em cima das partículas embaixo, e as quebram por impacto. Os componentes do meio de moagem também caem uns sobre os outros e provocam uma ação de cisalhamento no material. A combinação do impacto mais o cisalhamento provoca uma redução de tamanho dos sólidos muito efetiva (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

4.2. Peneiramento (distribuição granulométrica)

Os sólidos podem ser classificados de acordo com o tamanho, formato e densidade. Quando se trata de classificação por tamanho, a análise feita é a do tamanho das partículas e sua distribuição (distribuição granulométrica). É um método comum em qualquer processo físico, mecânico ou químico, pois essa classificação está diretamente relacionada com as propriedades do material. As

propriedades dos sólidos particulados dependem muito do tamanho das partículas e afetam algumas características dos materiais, como: compressibilidade, atividade de drogas, poder de pigmentação, etc (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

Existem dois tipos de análises: diferencial e acumulativa. A análise diferencial é utilizada para mostrar a massa ou a fração mássica em função do tamanho da partícula ou alcance do tamanho. Já a distribuição acumulativa, mostra a adição consecutiva das massas ou frações mássicas em função do tamanho da partícula, começando pelo menor tamanho (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

O peneiramento é uma técnica de separação de sólidos particulados com diversos tamanhos em várias frações de acordo com o seu tamanho, ilustrado na Figura 11. Consiste em forçar a mistura a passar por uma tela com aberturas definidas. O material passa por várias telas com diferentes tamanhos e é separado em frações mássicas. Isso ocorre com a vibração ou oscilação das peneiras, assim as partículas que possuem diâmetro menor que a abertura da malha passam por ela sendo separadas da mistura. O peneiramento pode ser realizado com o material molhado ou seco (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).

O peneiramento tem duas principais aplicações: técnica laboratorial para análise do tamanho das partículas, e uma operação industrial utilizada para fracionar e classificar os sólidos particulados. Nas duas, o tamanho e o formato da partícula influenciam na separação e na eficiência do processo. A combinação dessas duas características pode causar entupimento na abertura das peneiras. Esse fenômeno ocorre particularmente quando a partícula tem dimensões muito próximas as da peneira. Existem três possibilidades de as partículas encontrarem a peneira: (i) a partícula é maior que a abertura da peneira, assim fica retida, (ii) a partícula é muito menor que a que a abertura, e passa por ela, (iii) a partícula tem uma dimensão crítica em relação à abertura e causa entupimento (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).



Figura 6. Ilustração do peneiramento (Fonte: Australia's Manufacturing, Industrial and Mining Directory).

Na indústria, os sólidos são jogados contra a superfície de peneiramento. As partículas menores passam por esse superfície, e as maiores ficam retidas. As peneiras industriais são feitas de seda, barras de metal perfuradas, ou placas de metal com fendas. Elas podem ser planas ou cilíndricas. Os metais utilizados são aço, bronze, cobre, níquel. As telas mais comuns têm aberturas que vão de 0,1 mm a 250 mm (MCCABE *et al.*, 2004; RIVAS, 2012).



Figura 7. Peneirador industrial (Fonte: ROTEX)

4.3. Preparação da pasta do catalisador (mistura)

As propriedades das pastas durante a mistura variam muito durante o tempo de mistura. Os misturadores empregados para pastas devem ser versáteis para atender à todas as mudanças que ocorrem no material durante a mistura. Neste caso, o equipamento utilizado deve ser um misturador para sólidos coesivos. Esses misturadores são mais potentes devido à enorme viscosidade desses materiais. Como eles não podem criar correntes de fluxo, o material é cortado, dobrado, esticado e comprimido para ser misturado. A energia mecânica é aplicada, por partes em movimento, diretamente no material. As forças geradas nesses misturadores são grandes, bem como o consumo energético (MCCABE *et al.*, 2004).

Dois exemplos de misturadores para usos com pastas são o misturador planetário e a amassadora de dois braços. No misturador planetário ilustrado na Figura 13, o agitador rotativo possui várias lâminas verticais posicionadas perto da parede do recipiente. A lata é movida por uma mesa rotativa no sentido contrário ao do agitador. A amassadora de dois braços é mostrada na Figura 14, na qual visualizam-se as lâminas que são acionadas por um eixo e fazem a mistura do material viscoso ou pasta.

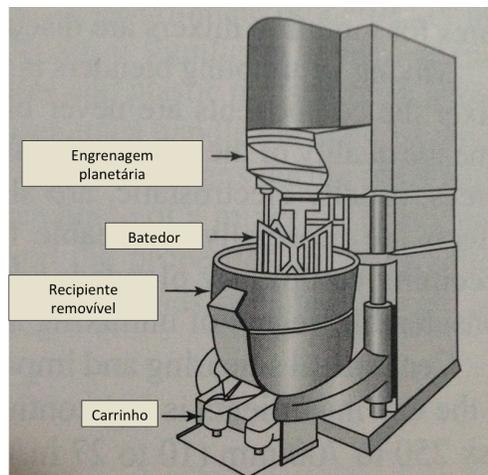


Figura 8. Misturador planetário (Fonte: MCCABE *et al.*, 2004 – adaptado)



Figura 9. Amassadora de dois braços (lâminas).

4.4. Extrusão

Consiste em um procedimento de deformação utilizado para formar materiais retos e longos, com uma seção transversal constante. A pasta é apertada, sob alta pressão, com a finalidade de passar por um molde para diminuir a sua seção transversal. O objeto formado deve manter a sua forma por um tempo suficiente para que ele possa ser usado, posteriormente, em outros processos (BENBOW E BRIDGWATER, 1993; DOMANTI E BRIDGWATER, 2000).

Uma pasta é uma mistura entre um líquido e um sólido fino, em proporções ideais, que podem ser moldadas facilmente. Os sólidos constituintes da pasta têm, normalmente, um tamanho que vai de 0,1 a 100 μm , e podem conter poros internos ou serem densas. Na preparação da pasta, primeiramente, os componentes sólidos secos são misturados. Outros sólidos, que não participam da composição final do produto, são adicionados ao material inicial para facilitar sua extrusão. Um exemplo comumente empregado é a argila. Ela dá propriedades reológicas (propriedades físicas que influenciam no transporte de quantidade de movimento do fluido) apropriadas à fase líquida, mas também ajuda na aglomeração das partículas na etapa de secagem ou calcinação. Materiais orgânicos também podem ser adicionados para ajudar na extrusão, o que traz benefícios no estágio de calcinação, pois ajuda na formação de poros.

Após, o líquido é misturado aos pós até que uma homogeneidade seja observada. A escolha do líquido utilizado é feita para fornecer lubrificação durante o processo e dar plasticidade. Uma diferença de pressão deve ser gerada na pasta pronta para que a extrusão seja feita. Essa diferença pode ser feita por três diferentes métodos (BENBOW E BRIDGWATER, 1993; DOMANTI E BRIDGWATER, 2000):

- Amassar a pasta entre duas superfícies próximas, normalmente dois cilindros;
- Colocar partes da pasta em um cilindro e a pressionar com um pistão;
- Alimentar pedaços da pasta em um parafuso rotativo no qual as suas influências servem para gerar pressão.

Na extrusão podem ser utilizados três tipos de extrusoras: rotativa, de êmbolo e de parafuso. A extrusora rotativa é utilizada quando o controle do comprimento do material extrudado não é importante. Seu uso é para materiais intermediários ou para produtos finais que não necessitam de precisão. A extrusora de pistão é usada quando o controle de extrusão e o manuseio do produto extrusado devem ser feitos com muito cuidado, por exemplo na fabricação de produtos com geometrias específicas e complicadas. Por último, as extrusoras de parafuso são mais adequadas para pastas relativamente macias, enquanto a extrusora de êmbolo é melhor para materiais rígidos que exigem altas pressões de extrusão.

CAPÍTULO 2

2. Parte experimental

Os procedimentos utilizados neste trabalho estão divididos em duas seções: a primeira referente à síntese, caracterização e preparação do catalisador para extrusão; e a segunda referente à avaliação dos “pellets” de alumina.

2.1. Síntese, caracterização e preparação do catalisador para extrusão

As etapas envolvidas no processo de preparação do catalisador até obtenção dos “pellets” foram a síntese, lavagem, secagem, moagem, peneiramento, calcinação do precursor catalítico, peneiramento do catalisador, caracterização, preparação da pasta para extrusão, extrusão, secagem e calcinação dos “pellets” do catalisador. Estas etapas são descritas a seguir.

2.1. Síntese do precursor catalítico

A síntese do precursor catalítico da Al_2O_3 foi realizada por precipitação a partir da metodologia elaborada por Macedo e colaboradores, aumentando em 40 vezes as quantidades utilizadas. Um volume de 2 L de uma solução de 0,4 M de nitrato de alumínio (III) nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada lentamente a um volume de 4 L de uma solução 0,88 M de carbonato de sódio Na_2CO_3 sob agitação com velocidade 280 rpm em misturador com capacidade para 10 L, conforme a Figura 15. O tempo de adição da solução de nitrato à solução de carbonato foi de, aproximadamente, 15 segundos. A mistura foi mantida a uma agitação com velocidade de 310 rpm, em temperatura ambiente, por 30 minutos. Após esse procedimento, a mistura permaneceu no refrigerador durante 12 horas.



Figura 10. Misturador para síntese dos catalisadores.

Lavagem do precursor catalítico

Depois da síntese do precursor catalítico, este foi filtrado e, posteriormente, lavado em sistema de filtração mostrado na Figura 16. A torta de filtração foi misturada à um mesmo volume de água destilada e submetida a uma agitação por 10 minutos. Em seguida, foi filtrada a baixa pressão em funis de Büchner com 32 cm de diâmetro. Este procedimento foi reproduzido 5 vezes com a finalidade de eliminar resíduos dos reagentes de síntese, o qual foi verificado por redução do pH de 12 para cerca de pH 8.



Figura 11. Sistema de filtração usado para lavagem dos sólidos do precursor catalítico.

Secagem do precursor catalítico

Após a lavagem, os sólidos do precursor foram secados a 100 °C em uma estufa por, aproximadamente, 24h. A massa do precursor foi pesada após a secagem para que o rendimento pudesse ser calculado posteriormente.

Moagem do precursor catalítico

Os sólidos foram colocados em um moinho de bolas constituído de um jarro de cerâmica com capacidade de 2,5 L, rolete e esferas de cerâmica com diversos diâmetros, conforme as Figuras 17 e 18 a seguir. A cada batelada de moagem, foi adicionada um quantidade de 350 g do sólido do precursor. Somente 25% do jarro foi ocupado pelas bolas para haver livre movimentação dos sólidos e das bolas,. Foram realizados três testes modificando os tempos de moagem dos sólidos: 2, 4, 6 e 8 horas. Estes tempos foram estudados com o intuito de obter o melhor tempo correspondente a mais sólidos com granulometrias inferiores a 400 µm.



Figura 12. Moinho de bolas constituído por jarro de cerâmica de 2,5 L, esferas e rolete.



Figura 13. Esferas de cerâmica utilizadas na trituração dos sólidos.

Peneiramento do precursor catalítico

Amostras dos sólidos que passaram pela moagem foram peneiradas em uma peneira com aberturas de 400 μm . Isso foi realizado para separar as partículas de tamanhos menores ou iguais a 400 μm das partículas de tamanhos maiores a essa abertura. Também foi realizada a análise granulométrica de uma amostra de 100 g utilizando um peneirador, conforme Figura 19, com um conjunto de peneiras com os seguintes diâmetros: 400 μm , 250 μm , 125 μm , 38 μm e 0 μm (fundo ou cega). As peneiras foram dispostas, em ordem decrescente (na vertical), em cima de uma mesa vibratória. O sólido foi colocado na peneira de maior abertura e, com a vibração, foi passando para as peneiras de menor abertura. O tempo de peneiramento utilizado foi de 20 minutos, com uma regulagem de vibração de 50. Este tempo foi determinado previamente a partir do estudo do tempo de vibração e sua respectiva distribuição granulométrica.

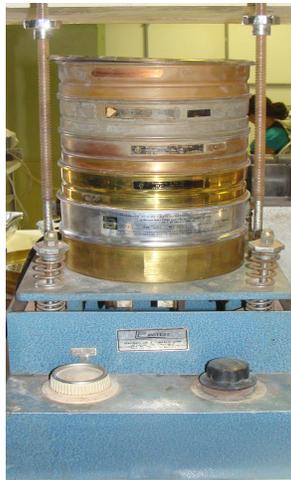


Figura 14. Peneirador utilizado na separação dos sólidos da moagem.

Calcinação do precursor catalítico

Os sólidos do precursor catalítico com tamanhos menores ou iguais a 400 μm foram calcinados a uma temperatura igual a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Três testes foram realizados, utilizando-se taxas de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para cada amostra de alumina obtida foi determinada a área superficial específica por adsorção e dessorção de N_2 . Após, os sólidos do precursor triturado foram calcinados a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, já que nesta condição e a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a alumina apresentou a maior área superficial específica.

Peneiramento do catalisador

Os sólidos submetidos a calcinação foram peneirados, na peneira de 400 μm , novamente a fim de retirar partículas ou grumos de maior dimensão.

Caracterização do catalisador

A amostra de alumina em pó obtida após calcinação do precursor foi caracterizada quanto ao teor de alumínio, área superficial específica e acidez.

A análise do teor de alumínio foi realizada por espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando um Varian Liberty RL Series II. Uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra do

catalisador foi digerida em água régia e diluída a um volume de 50 mL em água deionizada para análise do teor de alumínio.

A determinação da área superficial específica e distribuição de tamanho de poro por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂). As isotermas foram obtidas usando um Quantachrome Nova 2200E. A quantidade de amostra utilizada foi de 0,2 g, sendo preparada em vácuo a uma temperatura de 400 °C por 3 horas.

A acidez do catalisador foi determinada por termodessorção programada de amônia (TPD-NH₃) usando um Quantachrome CHEMBET 3000. A faixa de temperatura para obtenção do espectro de termodessorção programada de amônia foi de 150 °C a 800 °C com uma rampa de 15 °C min⁻¹. Uma quantidade de amostra de 0,2 g foi seca a 300 °C por 1 hora, e mantida sob fluxo de hélio por 50 min a uma temperatura de 500 °C, antes de adsorver NH₃ a 150 °C.

Preparação da pasta do catalisador

A pasta utilizada no processo de extrusão foi preparada misturando o catalisador com amido e água. Foram utilizadas três formulações de pasta para extrusão, variando-se as concentrações de amido em 2 %, 3 % e 4 % ((massa de amido/massa de catalisador) x 100) e de água em função da massa de catalisador (36 %, 40 % e 37 %, respectivamente). Isso foi feito para avaliar o pellet com melhores propriedades de manutenção da forma após extrusão. Os testes realizados foram baseados em trabalhos de extrusão de aluminas encontrados na literatura (BENBOW E BRIDGWATER, 1993; DOMANTI E BRIDGWATER, 2000).

Antes da extrusão da massa de 300 g do catalisador, três testes de absorção de água foram realizados para determinar a quantidade de água aproximada que seria necessária em cada formulação da pasta. A amostra para o teste de absorção foi de 10 g de catalisador, variando-se os teores de amido (2 %, 3 % e 4 %). Então, adicionava-se água com uma bureta até obter a consistência da pasta para a extrusão. O volume de água adicionado foi então

anotado para dar uma estimativa da quantidade de água que seria utilizada para a extrusão com maiores quantidades do catalisador.

Extrusão da pasta de catalisador e corte dos “pellets”

A pasta preparada anteriormente foi passada na extrusora duas vezes para obter maior homogeneidade antes do corte dos “pellets”, o qual foi realizado na terceira passagem. A extrusora utilizada, conforme mostra a Figura 20, foi do modelo modelo “BB Gun”, marca “The Bonnot Co.”, com potência de 1 HP. O cilindro de extrusão e as demais partes (rosca, molde e cabeçote) são mostrados na Figura 21. Foram testados três moldes para “pellets” cilíndricos com diâmetros de 1 mm, 2 mm e 5 mm. O molde escolhido para a realização da extrusão foi o de 2 mm, pois houve maior facilidade no manuseio dos “pellets” após a extrusão comparado ao de 1 mm. O corte dos “pellets” foi realizado manualmente com o auxílio de uma espátula. A cada procedimento de extrusão, utilizou-se uma massa de 300 g de catalisador.



Figura 15. Extrusora para obtenção dos “pellets” do catalisador.



Figura 16. Rosca, cilindro, cabeçote e molde de extrusão.

Secagem dos “pellets”

Os “pellets” obtidos foram secos em uma estufa, a uma temperatura de 70 °C, por 24 horas.

Calcinação dos “pellets” de catalisador

Os “pellets” secos foram calcinados à 500 °C, por 4 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

2.2. Avaliação dos “pellets” de alumina

Após a calcinação, a avaliação dos “pellets” de alumina foi realizada considerando alguns aspectos como a manutenção da forma, resistência ao atrito e abrasão, a densidade aparente, porosidade aparente e a área superficial.

A manutenção da forma consistiu na análise visual dos “pellets”, verificando se estavam quebradiços ou não ao final do processo de preparação.

O teste de atrito e abrasão foi realizado adaptando-se o método descrito na norma ASTM D4058-96 (2011). Os “pellets” foram secos à 200 °C e deixados em um recipiente fechado, conforme a Figura 22, sob rotação de 60 rpm durante 30 minutos. Ao final o material foi retirado e peneirado em peneira com abertura

“pellets”. O método é descrito por Williams *et al.* (2004) e consiste na utilização de um solvente (n-decano) que preencha os poros do catalisador, sejam eles hidrofóbicos ou hidrofílicos. Como o n-decano não estava disponível foi utilizado o isodecano que é um solvente com tamanho de molécula próximo ao n-decano e com baixa tensão superficial como o n-decano. Uma massa de cerca de 100 g dos “pellets”, previamente secos em estufa à 200 °C e resfriados em dessecador, foi medida e separada num recipiente fechado. Colocou-se cerca de 100 mL de isooctano, cuja massa foi medida em balança, numa proveta de 200 mL e, com o auxílio de um funil, os “pellets” foram adicionados à proveta, lentamente para que o solvente penetrasse nos poros dos “pellets”. Após, realizou-se a leitura do volume total (“pellets” mais solvente) na proveta. Num funil de filtração realizou-se a separação do isooctano dos “pellets” adicionados à proveta, e deixou-se escorrer o solvente dos “pellets” por 15 segundos. Então, a massa dos “pellets” molhados com solvente foi medida em balança. O volume do solvente retido nos poros é a diferença entre a massa de “pellets” molhado e a massa seca inicial dos “pellets”. Conhecendo-se a densidade do solvente, determina-se o volume dos poros preenchidos pelo mesmo, e por fim calcula-se a porosidade aparente.

A determinação da área superficial específica dos “pellets” foi realizada por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, usando um Quantachrome Nova 2200E, conforme metodologia descrita anteriormente.

CAPÍTULO 3

3. Resultados e discussão

Os resultados do trabalho foram divididos em duas partes: a primeira refere-se à síntese, caracterização e preparação da alumina na forma de sólidos finos, e a segunda refere-se à extrusão da alumina e avaliação dos “pellets” finais.

3.1. Síntese, caracterização e preparação da alumina

Após a síntese do precursor da alumina, este foi submetido a diferentes tempos de moagem, a fim de avaliar o tempo necessário para uma maior redução de tamanho dos sólidos no moinho de bolas disponível.

3.1.1. Testes de moagem do precursor da alumina

Após a secagem, o precursor da alumina foi submetido a diferentes tempos de moagem (2, 4, 6 e 8 h), mantendo-se fixa a velocidade de rotação em 40 rpm no moinho de bolas de laboratório. Após cada tempo de moagem, o material foi retirado do equipamento e homogeneizado para determinar sua distribuição granulométrica dos sólidos através do peneiramento de uma amostra de 100 g durante 15 minutos a uma velocidade de 40 rpm. A Tabela 1 apresenta os valores das frações mássicas retidas em cada peneira, os quais foram plotados num gráfico em função da abertura das peneiras, apresentado na Figura 23. Verifica-se que o aumento dos tempos de moagem de 2 h até 8 h acarretaram uma redução das frações retidas em 400 μm e um aumento das frações retidas em 250 μm . Um maior teor de finos é desejável afim de maximizar a área superficial dos sólidos.

Tabela 1. Frações mássicas retidas (X) em cada peneira para os diferentes tempos de moagem.

Abertura da peneira (μm)	Tempo de moagem (h)			
	2	4	6	8
	Frações mássicas retidas (X)			
Fundo	0,0019	0,0019	0,0020	0,0020
38	0,0392	0,0188	0,0140	0,0180
56	0,2444	0,2599	0,2625	0,1924
125	0,0410	0,2411	0,2525	0,2725
250	0,0149	0,0188	0,2084	0,3727
400	0,6604	0,4614	0,2625	0,1443

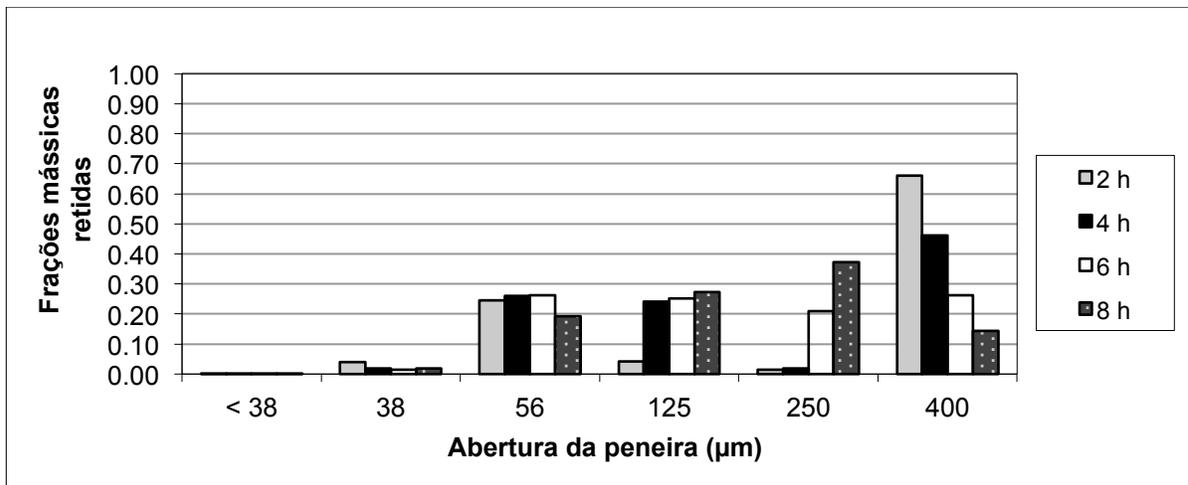


Figura 18. Frações mássicas retidas versus abertura da peneira para diferentes tempos de moagem do precursor da alumina.

3.1.2. Caracterização da alumina

Antes de ser calcinado para produzir a alumina, o precursor foi caracterizado quanto à distribuição de tamanho dos seus sólidos, ou seja, foi realizada a sua distribuição granulométrica, cujos resultados são apresentados abaixo.

Distribuição Granulométrica do precursor após a moagem

Considerando os resultados dos testes de moagem, o restante da massa do precursor seco em estufa permaneceu 8 horas sendo triturado no moinho de bolas. Após completada a batelada de 8 horas, o material com tamanho menor que 400 μm foi separado por peneiramento. Os sólidos maiores retornavam ao moinho, sendo completada a carga de precursor em massa até um total de 350 g, contabilizando-se novamente o tempo até completar novamente 8 horas. Ao final, a mistura final de precursor moído, cerca de 1,2 kg, foi homogeneizada e realizada a sua distribuição granulométrica, a qual é apresentada na Tabela 2. A maior parte do precursor moído, uma fração de 0,41 ou 41 % em massa, apresentou-se com tamanho de sólidos de 250 a 400 μm , que corresponde a um diâmetro médio de 325 μm . Como os intervalos entre as aberturas das peneiras usadas não eram uniformes, determinou-se a fração mássica corrigida (X_C), a fim de avaliar se a fração retida no intervalo citado foi maior realmente. Entretanto, para o intervalo de diâmetro de 56 a 125 μm (diâmetro médio de 90,5 μm) a fração corrigida (X_C) apresentou um valor de 0,031, representado que esta faixa de tamanho correspondia à maior fração em massa realmente. Isto pode ser melhor visualizado na Figura 24 que mostra a fração mássica corrigida (X_C) versus o diâmetro médio dos sólidos.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da mistura final de precursor com 8 horas de moagem em moinho de bolas de bancada.

Abertura da peneira (μm)	Fração mássica retida (X)	Faixa de tamanho (μm)	Diâmetro médio dos sólidos $((D_{i+1} + D_i)/2)$ (μm)	*Fração mássica retida corrigida (X_C)
Fundo	0,0020	<38	19	0,0001
38	0,0200	38 a 56	47	0,0011
56	0,2130	56 a 125	90,5	0,0031
125	0,3570	125 a 250	187,5	0,0029
250	0,4100	250 a 400	325	0,0027
400	0	>400	>400	0

*Fração mássica retida corrigida (X_C) = $X/(D_{i+1} - D_i)$

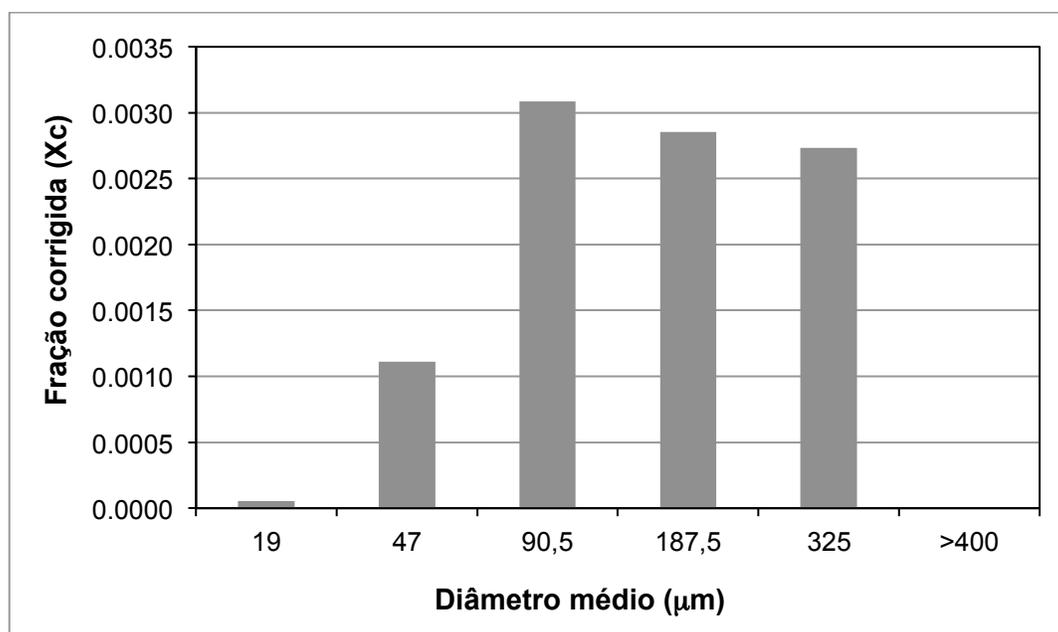


Figura 19. Gráfico da fração mássica retida corrigida (X_C) versus diâmetro médio dos sólidos do precursor de alumina moído por 8 horas em moinho de bolas de bancada.

Teor de alumínio (ICP-OES)

O teor de alumínio na amostra de alumina foi determinado por Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Verificou-se um teor de 48 % em massa ($m_{Al} m_{Catalisador}^{-1}$) de alumínio, enquanto o valor teórico calculado é de 52 % ($m_{Al} m_{Catalisador}^{-1}$), considerando a fórmula química da alumina (Al_2O_3). Então, a análise forneceu um resultado satisfatório.

Área superficial e volume de poros (adsorção de N_2)

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras calcinadas a 500 °C sob diferentes taxas de aquecimento (2 °C min^{-1} ; 5 °C min^{-1} ; 10 °C min^{-1} e 20 °C min^{-1}) foram obtidas e então calculadas a área superficial, o volume de poro e raio médio do poro do catalisador. Todas as amostras apresentaram uma isoterma do tipo IV, conforme apresentado na Figura 25, segundo a classificação de isotermas de adsorção da IUPAC (Pereira, 2010). Esta isoterma apresenta histerese e é característica de materiais mesoporosos, conforme foi verificado por Pereira (2010), na caracterização de alumina obtida pelo mesmo procedimento de síntese.

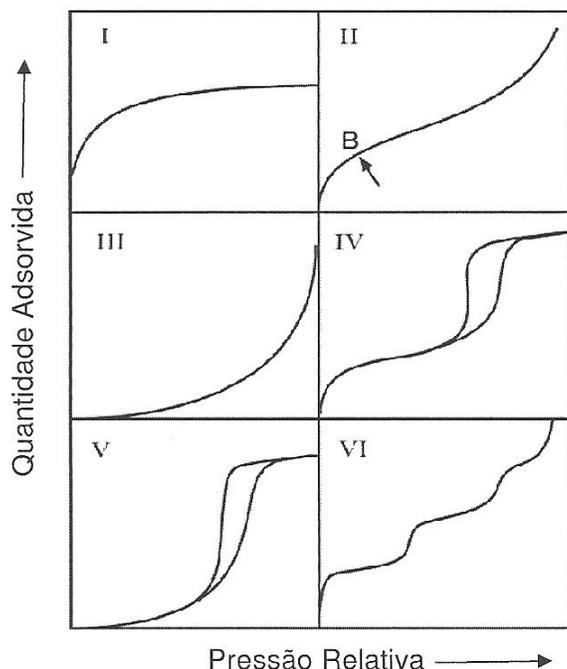


Figura 20. Classificação das isothermas de adsorção e dessorção de acordo com a IUPAC, sendo que B é o ponto de inflexão da isoterma (Pereira, 2010).

Os valores determinados para a área superficial, o volume total de poro e raio médio de poro do catalisador para as diferentes taxas de aquecimento são mostrados na Tabela 3. Verificou-se que as maiores aumentos na área superficial específica ocorreram para taxas de aquecimento maiores que $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, adotando-se então $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a calcinação do restante em massa do precursor catalítico sintetizado.

A área superficial específica da alumina sintetizada foi inferior àquela verificada por Macedo *et. al* (2006) e Pereira (2010), cerca de $120\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Variações no procedimento de síntese como a velocidade de adição da solução de nitrato de alumínio à solução de carbonato de sódio e velocidade de agitação da mistura podem ter influenciado, assim como a granulometria do material analisado. Isto pode ser avaliado futuramente, variando-se estes fatores e avaliando-se os valores de área superficial obtidos.

O raio médio de poro apresentou valor na região limite entre materiais microporosos (0 a 20 ângstrom) e mesoporosos (20 a 500 ângstrom), porém

também inferior ao valor de 38 ângstrom, determinado por Pereira (2010) para a alumina.

Tabela 3. Área superficial e volume total de poros da alumina calcinada em diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Área superficial ^(a) (m ² g ⁻¹)	Volume total de poro ^(b) (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio de poro ^(b) (Ângstrom)
2	24	0,07	19
5	18	0,06	17
10	29	0,07	19
20	29	0,02	15

(a) Método Multipoint BET; (b) Método BJH

Acidez do catalisador (Termodessorção programada de amônia)

A termodessorção programada de amônia (TPD-NH₃) foi utilizada para a determinação da acidez da alumina, uma vez que a amônia apresenta forte basicidade e pequeno tamanho de molécula podendo alcançar poros estreitos dos sólidos. Os resultados são expressos em uma curva de dessorção de NH₃ com a temperatura. Esta curva é analisada em duas faixas de temperatura: uma abaixo de 400 °C e outra acima deste valor. Os sinais ou picos ocorridos na primeira faixa de temperatura (<400 °C) correspondem à amônia sendo dessorvida dos sítios ácidos fracos (sítios ácidos fracos de Bronsted e Lewis) e na segunda (>400 °C) corresponde à amônia sendo dessorvida dos sítios ácidos fortes (sítios ácidos fortes de Lewis) (Karge *et al.*, 1991 citado por Pereira, 2010). A curva de TPD-NH₃ da alumina é apresentada na Figura 26 que corresponde à amostra calcinada a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Na faixa de 400 a 700 °C, há formação de um patamar na curva de dessorção e um pico na região de 750 °C, indicando que a acidez mais intensa da alumina está na região dos sítios ácidos fortes. O sinal mais elevado, cerca de 20 mV

(milivolts), ocorreu em uma temperatura de 720 °C, indicando que havia ainda uma considerável quantidade de amônia sendo dessorvida da alumina.

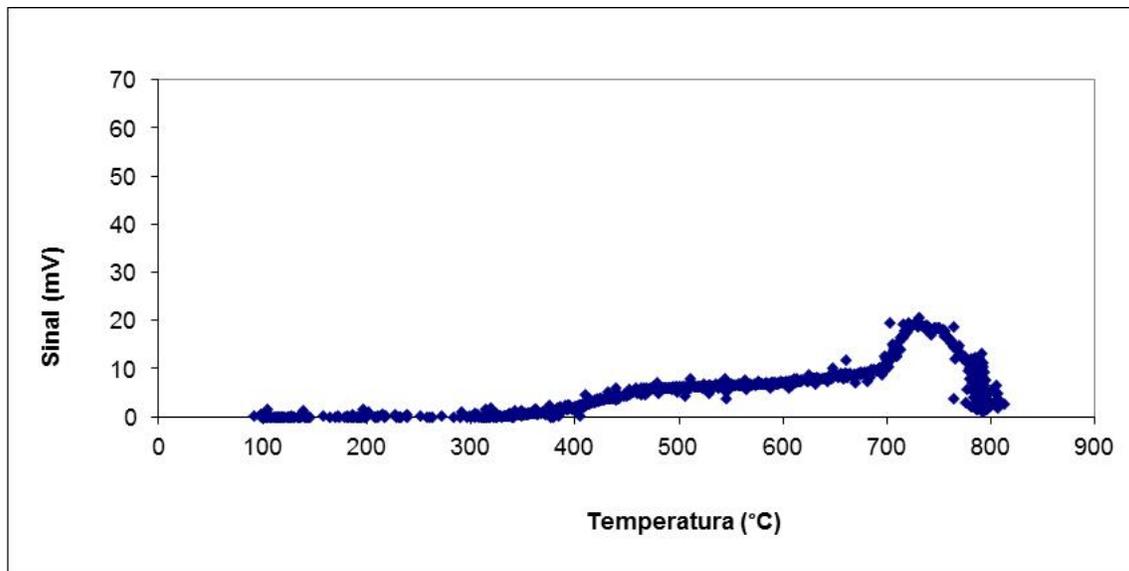


Figura 21. Curva de dessorção da amônia com a temperatura na análise de TPD-NH₃ da alumina.

Nas reações de transesterificação de óleos e gorduras, a carbonila dos acilgliceróis são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido - base entre par de elétrons do oxigênio carbonílico e o alumínio presente na estrutura do catalisador. Isto aumenta a densidade de carga positiva no carbono carbonílico, potencializando o ataque nucleofílico do álcool (RAMOS *et al.*, 2011).

3.2. Extrusão da Alumina e Avaliação dos “pellets”

3.2.1. Testes de Absorção de Água

Antes da extrusão da pasta de alumina, três testes de absorção de água foram realizados para determinar a quantidade de água aproximada que seria necessária em cada formulação da pasta. A Tabela 4 apresenta os valores de água adicionados para alcançar a consistência ideal: uma pasta homogênea, firme e com boa retenção de forma ao ser moldada. Isto foi avaliado durante o manuseio da pasta preparada nos testes de absorção de água. Verifica-se que as quantidades de água por massa de alumina mais amido apresentaram um leve aumento. Isso provavelmente está ligado à maior quantidade de amido utilizada que apresenta boa capacidade de absorção de água, enquanto a quantidade de alumina foi mantida constante nos testes.

Estes valores de água utilizados para a preparação da pasta, servem para dar uma estimativa da quantidade de água na extrusão com maiores quantidades de alumina e amido.

Tabela 4. Quantidades de alumina, amido e água utilizados nos testes de absorção de água.

Alumina (g)	Amido (g)	Água (mL)	Razão amido e alumina (g/g)	Razão água e alumina (mL/g)	Razão água e amido (ml/g)	Razão água e alumina mais amido (mL/g)
10	0,2	4,2	0,02	0,42	21,0	0,41
10	0,3	4,4	0,03	0,44	14,7	0,43
10	0,4	4,8	0,04	0,48	12,0	0,46

A evolução da preparação da pasta no teste de absorção pode ser verificada na Figura 27, apresentadas a seguir. A adição de água foi realizada lentamente e a pasta bastante homogeneizada, pois o ponto final de consistência da pasta é facilmente ultrapassado.



Figura 22. Etapas do teste de absorção na preparação da pasta com diferentes teores de água e amido: (a) início da adição de água; (b) ponto intermediário e (c) ponto final com pasta de boa consistência

3.2.2. Preparação da Pasta e Extrusão

Na extrusão da pasta foi utilizada uma massa de 300 g de alumina, variando-se os teores de amido (2, 3 e 4 % (massa de amido por massa de alumina)), conforme foram realizados os testes de absorção de água. As quantidades de água utilizadas como referência foram aquelas obtidas nos testes de absorção, porém o ponto final da pasta foi determinante para adição de um volume maior ou menor de água durante a preparação da mesma. A Tabela 5 apresenta as massas de alumina e amido e os volumes de água utilizados na preparação da pasta extrusada. De modo geral, verifica-se que as quantidades de água adicionadas na preparação da pasta foram inferiores aos valores determinados nos testes de absorção, tendo em vista que a consistência da pasta já havia sido atingida. Um fator que pode ter acarretado estas variações nas quantidades de água é que o preparo da pasta foi manual e a água pode não estar

uniformemente distribuída numa pasta com maiores quantidades de sólidos para serem misturados.

Tabela 5. Quantidades de alumina, amido e água utilizados nas três formulações da pasta extrusada.

Pasta	Alumina (g)	Amido (g)	Água (mL)	Razão amido e alumina (g/g)	Razão água e alumina (mL/g)	Razão água e amido (g/g)	Razão água e alumina mais amido (mL/g)
1	300	6	109	0,02	0,36	18,0	0,36
2	300	9	106	0,03	0,35	11,8	0,34
3	300	12	120	0,04	0,40	10,0	0,38

As três pastas preparadas apresentaram boa consistência e boa manutenção da forma dos “pellets” úmidos após a extrusão. Entretanto, constatou-se que a pasta 1 havia apresentado consistência mole demais durante a extrusão dificultando um pouco a separação dos “pellets” após o corte, e a pasta 2 ficou com consistência mais dura que as pastas 1 e 3. Provavelmente isso ocorreu por que na pasta 2 foi utilizado menos água em relação às quantidades de alumina mais água.

A Figura 28 mostra a pasta de alumina sendo extrusada, onde visualiza-se que os “pellets” tem uma consistência firme ao sair da extrusora. É importante destacar que a pasta foi extrusada três vezes, a fim de homogeneizar melhor a mesma, já que a mistura da alumina e amido com a água foi realizada manualmente. Na terceira extrusão, os “pellets” eram então cortados manualmente com uma espátula, obtendo-se os “pellets” bem dispersos, conforme mostra a Figura 29.

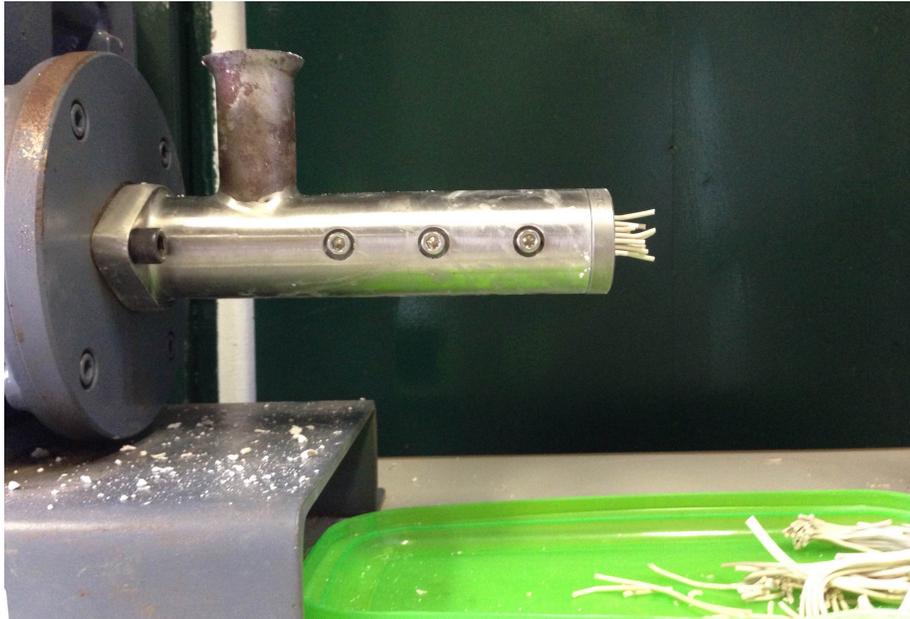


Figura 23. Pasta de alumina sendo extrusada.



Figura 24. "Pellets" úmidos obtidos após a extrusão.

3.2.3. Avaliação dos “pellets”

Durante a extrusão, verificou-se que os “pellets” das pastas 2 e 3 foram os que eram mais facilmente separáveis após o corte com a espátula. Isto provavelmente ocorreu devido pela utilização de menos água durante a preparação destas pastas em relação à pasta 1. Entretanto, mesmo na pasta 1 foi possível fazer a separação dos “pellets”. Os “pellets” foram inicialmente secos em estufa a 70 °C por 24 h, e após em estufa a 200 °C por 24 h. Posteriormente, foram calcinados a 500 °C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Teste de Atrito e Abrasão

Os “pellets” calcinados foram submetidos ao teste de atrito e abrasão que foi realizado em tambor rotativo sobre roletes, durante 30 minutos, à uma rotação de aproximadamente 60 rpm. Após, foi peneirado em peneira com aberturas de 800 e 1000 µm, pois não havia peneira de 850 µm, conforme estabelece a norma ASTM D4058-96 (2011). A Tabela 6 mostra os valores de finos obtidos em cada teste de atrito e abrasão dos “pellets” obtidos de cada pasta extrusada: pasta 1 com 2 % de amido ($\text{massa}_{\text{amido}} \text{ por } \text{massa}_{\text{alumina}}$), pasta 2 com 3 % de amido e pasta 3 com 4 % de amido. Os “pellets” obtidos da pasta 2 foram os que apresentaram um maior teor de finos, o que foi atribuído à menor quantidade de água utilizada na preparação da pasta em relação à massa total de alumina mais amido. Entretanto, para avaliar-se de modo mais concreto, seria necessário fazer outras formulações de pasta, variando-se o teor de água para uma mesma quantidade de alumina e amido.

Tabela 6. Resultados do teste de atrito e abrasão dos “pellets” das três formulações de pasta utilizadas.

Pasta	Porcentagem de Finos em peneira de 1000 μm (%)	Porcentagem de Finos com peneira de 800 μm (%)
1	1,8	1,7
2	5,3	5,0
3	1,8	1,7

A menor porcentagem de finos, ou seja, a maior resistência ao atrito e abrasão é uma característica desejável aos “pellets”, pois o catalisador mantém sua forma resistindo ao escoamento dos líquidos.

Densidade Aparente (Bulk)

Os “pellets” calcinados tiveram a densidade aparente determinada em proveta de 100 mL, adaptando-se o procedimento descrito na ASTM D4180-13 (2014). Preencheu-se 100 mL na proveta com os “pellets”, previamente secos em estufa, e após determinou-se a massa correspondente. A densidade aparente foi obtida dividindo-se a massa de “pellets” por 100 mL. Esta medição foi realizada cinco vezes para os “pellets” de cada formulação de pasta, sendo que os valores médios são apresentados na Tabela 7. As densidades dos “pellets” apresentaram valores bastante próximos, com variações de até 5 %. Esta variações provavelmente decorrem da composição (teor de amido e água) e também de irregularidades no formato dos “pellets” obtidos, alguns mais tortuosos, influenciando na sua compactação na proveta graduada.

Tabela 7. Valores médios de densidade aparente dos “pellets” de alumina para diferentes formulações de pasta.

Pasta	Teor de amido	Densidade aparente (g mL ⁻¹)
1	2	0,85
2	3	0,83
3	4	0,87

Porosidade Aparente (Bulk)

A porosidade foi determinada também para os “pellets” obtidos nas três formulações utilizadas, utilizando-se uma proveta graduada de 250 mL e o solvente isooctano com densidade de 0,688 g mL⁻¹. Os dados utilizados para o cálculo da porosidade estão relacionados na Tabela 8. Utilizou-se um volume inicial de isooctano suficiente para realizar a imersão completa dos “pellets” após sua adição na proveta.

Tabela 8. Porosidade aparente dos “pellets” de alumina para diferentes formulações da pasta.

Pasta	Massa de “pellets” secos (g)	Volume de isooctano (mL)	Volume dos “pellets” mais isooctano (mL)	Massa de “pellets” molhados com isooctano (g)	Porosidade aparente ($V_{\text{poros}}/V_{\text{pellets}}$)
1	99	87	131	121	0,73
2	114	102	167	119	0,10
3	98	99	145	114	0,51

Os pellets obtidos com a formulação de pasta 2 apresentaram menor porosidade aparente do que os demais. Os poros dos pellets são formados pela calcinação do amido e pela eliminação da água entre as partículas sólidas. Como foi utilizado menos água por massa de sólidos na preparação da pasta 2, provavelmente esses sólidos estavam mais compactos, o que ocasiona menor formação de poros durante a calcinação e resulta numa menor porosidade final.

A pasta 2 apresentou melhor resultado com relação às demais, pois uma maior porosidade devido a funcionalidade dos poros que é de garantir o transporte eficiente de reagentes e/ou produtos para a superfície ativa do catalisador, ou a partir dela.

Área superficial específica dos pellets

A área superficial específica dos pellets foi de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tendo em vista que para a alumina em pó este valor já era baixo, aproximadamente $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esperava-se uma baixa área superficial para os pellets calcinados.

CONCLUSÃO

A produção de “pellets” do catalisador de alumina utilizando amido como aglomerante apresentou bons resultados, considerando as características em relação à manutenção de sua forma, resistência ao atrito e abrasão, e porosidade.

A preparação da pasta de catalisador de alumina para a extrusão deve ser melhor estudada no sentido de avaliar mais detalhadamente a influência de parâmetros como granulometria da alumina, teor de amido e água, nas características dos pellets, por exemplo na porosidade e área superficial.

O catalisador de alumina, obtido de acordo com a rota de síntese proposta neste trabalho, possui boas características de acidez, particularmente a temperaturas elevadas, indicando a presença de sítios ácidos fortes. Isto é importante, no que diz respeito a sua utilização em reações de transesterificação e esterificação em temperaturas mais elevadas. Já a área superficial específica da alumina apresentou valores baixos, de forma que as condições de síntese devem ser otimizadas.

A preparação do catalisador de alumina na forma de sólidos finos em pó, bem como a preparação dos pellets do catalisador pode ser realizada através de processos ou operações unitárias conhecidas, não sendo portanto de difícil implementação caso haja viabilidade econômica do uso da alumina na forma de pellets.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM D4058-96. Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers, 2010.
2. ASTM D4180-13. Standard Test Method for Vibratory Packing Density of Formed Catalyst Particles and Catalyst Carriers, 2014.
3. Auerkari, P. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. Espoo: Technical Research Centre of Finland, 1996.
4. Benbow, J.; Bridgwater, J. **Paste Flow and Extrusion**. New York: Oxford University Press, 1993.
5. Clarke, C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys. **Industrial Minerals**, p. 21-32, 1980.
6. Davis, K. Material Review: Alumina (Al_2O_3), **School of Doctoral Studies (European Union) Journal**, p. 109-114, 2010.
7. Domanti, A. T. J.; Bridgwater, J. Surface Fracture In Axisymmetric Paste Extrusion - Experimental Study, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 78, p. 68-78, 2000.
8. Fathi, H. Bayer's Process For Alumina Production: A Historical Perspective. **Bulletin for the History of Chemistry**, v. 17, n. 18, p. 15-19, 1995.

9. Karge, H. G.; Öhlmann, G.; Pfeifer, H.; Fricke, R. Catalysis and adsorption by Zeolites, **Studies in Surface Sciences and Catalysis**, Amsterdam: Elsevier, 1991, 65, p. 133.
10. Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Tavares, A. P.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.
11. McCabe, W. L.; Smith, J. C; Harriott, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York: McGraw Hill's, 7 ed, 2004.
12. Nakano K. Alumina Powders and Their Prices. **Ceramics**, v. 36, n. 4, p. 248-253, 2001.
13. Pereira, M. S. C.. Tese de doutorado, Caracterização de catalisadores usados na oleoquímica, **Universidade de Brasília**, Instituto de Química, Brasília, 2010, 83 pg.
14. Quirino, R.; Tavares, A.; Peres, A.; Rubim, J., Suarez, P. Studying the Influence of Alumina Catalysts Doped with Tin and Zinc Oxides in the Soybean Oil Pyrolysis Reaction, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 2, p. 167-172, 2009.
15. Ramos, L. P.; Silva, F.R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, S. C. Tecnologias de Produção de Biodiesel, **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
16. Richardson, J. F.; Harker, J. H.; Backhurst, J. R. **Coulson & Richardson's Chemical Engineering**. Oxford: Butterworth-Heinemann, v. 2, 2002.

17. Rivas, E. O. **Unit Operations of Particulate Solids – Theory and Practice**. Boca Raton: CRC Press, 2012.
18. Santos P.; Santos H.; Toledo S. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies, **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.
19. Shirai, T.; Watanabe H.; Fuji, M.; Takahashi, M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. v. 9, p. 23-31, 2009.
20. Shriver, D.; Atkins P. **Química Inorgânica**, 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
21. The International Aluminium Institute. Disponível em <<http://www.world-aluminium.org>>, acessado em 09/10/2014, às 19:19.
22. Williams, M. V.; Begg, E.; Bonville, L.; Kuns, H. R.; Fenton, J. M. **Journal of the Electrochemical Society**, 151 (8) A1173, 2004.

