

Universidade do Vale do Paraíba
Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais
PPGPM

Vanderson Samuel dos Santos

**INFLUÊNCIA DE DISPERSANTES E MATERIAIS COLOIDAIIS NA
CONFORMAÇÃO DE SUPORTE DE ALUMINA APLICADO EM
CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

**INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE ALUMINA SUPPORT PROCESSING
APPLIED IN HETEROGENEOUS CATALYSTS**

São José dos Campos

2023

Vanderson Samuel dos Santos

**INFLUÊNCIA DE DISPERSANTES E MATERIAIS COLOIDAIIS NA
CONFORMAÇÃO DE SUPORTE DE ALUMINA APLICADO EM
CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais.

Orientadora: Dra. Ivone Regina de Oliveira

Coorientadora: Dra. Amanda Cassiano de Souza

São José dos Campos

2023

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Santos, Vanderson Samuel dos
Influência de dispersantes e materiais coloidais na
conformação de suporte de alumina aplicado em catalisadores
heterogêneos / Vanderson Samuel dos Santos; orientadora, Ivone
Regina de Oliveira; co-orientadora Amanda Cassiano de Souza. -
São José dos Campos, SP, 2023.

1 CD-ROM, 61 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do
Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em
Processamento de Materiais.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais. 2. Hidróxido de alumínio. 3.
Aditivos. 4. Catalisador. 5. Materiais coloidais. I. Oliveira,
Ivone Regina de, orient. II. Souza, Amanda Cassiano de,
co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de
Pós-Graduação em Processamento de Materiais. IV. Título.

Eu, Vanderson Samuel dos Santos, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em
outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o
usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado
respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de
propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e
profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 12 de Janeiro de 2024.

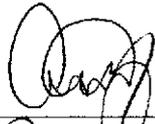
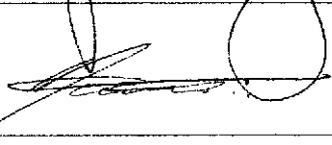


Autor(a) da Obra

VANDERSON SAMUEL DOS SANTOS

“INFLUÊNCIA DE DISPERSANTES E MATERIAIS COLOIDAIIS NA CONFORMAÇÃO DE SUPORTE DE ALUMINA APLICADO EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS.”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega	
Prof.ª Dr.ª Ivone Regina de Oliveira	
Prof.ª Dr.ª Amanda Cassiano de Souza	
Prof. Dr. Jose Augusto Jorge Rodrigues - INPE	
Prof. Dr. Daniel Alessander Nono – Setor Produtivo	

Prof.ª Dr.ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 27 de outubro de 2023.

Ficha Catalográfica

Eu, Vanderson Samuel dos Santos, autor da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeito de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 27 de outubro de 2023.

Vanderson Samuel dos Santos

Vanderson Samuel dos Santos

**INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA CONFORMAÇÃO DE SUPORTE DE ALUMINA
APLICADO EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Presidente: Dr. Fernando dos Santos Ortega (UNIVAP)

Orientadora: Profa. Dra. Ivone Regina de Oliveira (UNIVAP)

Coorientadora: Dra. Amanda Cassiano de Souza (LabCat/UNIVAP)

Membro Externo: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (INPE, Aposentado)

Membro Externo: Dr. Daniel Alessander Nono (NaNono Prototype)

Profª. Dra. Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – UNIVAP

São José dos Campos, 27 de outubro de 2023

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter dado a força de vontade e a saúde de sempre seguir em frente, superar todas as dificuldades e desafios.

Aos Familiares, em especial: Sr.^a Maria Elisa Samuel dos Santos, Sr. Luis Carlos dos Santos, Vinicius Samuel dos Santos Pereira, Talita Pereira Samuel dos Santos e minha noiva Anna Beatriz Guimarães.

À professora Dra. Ivone Regina de Oliveira por todo suporte, ajuda e enfrentamento conjunto a todas as adversidades, desafios e descobertas proporcionadas por esse mestrado. Por seu compromisso com a pesquisa, pela orientação e amizade.

Aos amigos, que durante estes dois anos de mestrado, foram fundamentais para enfrentar as semanas de provas e sábados de estudos. Aos companheiros Kennedy Wallace, Isabela dos Santos Gonçalves, João Victor C. Alves e Vitoria C. de Almeida, eu lhes agradeço os momentos de ensinamentos e paciência. À UNIVAP, pelos técnicos dos Laboratórios, pela concessão de toda estrutura necessária para realização da pesquisa.

Ao Doutor José Augusto pelas dicas e ensinamentos para com o meu trabalho. Ao Jorge Damião pelas conversas, ensinamentos e paciência no tempo que fiquei no laboratório.

À Doutora Amanda Cassiano de Souza e Mestre Jorge Benedito Jofre por dar suporte nas pesquisas e análises de resultados obtidos no meu mestrado.

RESUMO

A alumina ativa ou de transição é um óxido de alumínio proveniente de um hidróxido de alumínio parcialmente desidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Essa alumina é amplamente utilizada em catálise por apresentar uma elevada estabilidade térmica e, em função de sua porosidade, promover uma maior dispersão dos metais que formam a fase ativa de um catalisador. Ela pode atuar tanto como um catalisador mássico, quanto um suporte de catalisador. Na grande maioria de suas aplicações, a alumina deve estar conformada em uma determinada forma geométrica, sendo o processo industrial mais empregado a extrusão. Essa conformação geralmente ocorre a partir de seu hidróxido $\text{AlO}(\text{OH})$, denominado pseudoboemita, por apresentar baixo grau de organização cristalográfica. Esse precursor, em pó, apresentando dimensões coloidais e/ou nanométricas, para que seja conformado deve ser submetido a um processo de dispersão química, denominado peptização. Essa dispersão é a primeira etapa do processo de conformação, ocorrendo a dispersão das partículas com a fragmentação dos aglomerados do pó precursor. Com a dispersão, o pó é transformado em uma massa plástica, homogênea e uniforme, propiciando a formação de aluminas conformadas com elevada resistência à compressão. Essa elevada resistência mecânica é que viabiliza o seu uso em grandes reatores industriais. Neste trabalho, decidiu-se avaliar a influência da presença de dispersantes (Darvan-7NS, ácido cítrico, silicato de sódio, FS40, FS60 e FS65) e materiais coloidais (Micropolish e Sicol) na etapa de dispersão, uma vez que esses aditivos podem alterar as propriedades superficiais de partículas do hidróxido de alumínio em suspensão aquosa e, conseqüentemente, aumentar as forças de coesão durante a etapa de conformação da pasta precursora. Inicialmente, o pó de hidróxido de alumínio foi sintetizado e caracterizado quanto à fase presente após secagem e calcinação. O produto moldado e calcinado, uma alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), foi caracterizado quanto à densidade, à porosidade, volume e área específica, à estrutura cristalina e à resistência mecânica. Curvas de potencial zeta foram realizadas para o pó de hidróxido de alumínio seco sem e com a adição de diferentes aditivos dispersantes e materiais coloidais. Curvas de distribuição de tamanho de partículas para o pó de hidróxido de alumínio seco na ausência ou na presença de aditivos também foram avaliadas. Os aditivos FS 65 e Micropolish se destacaram por promover valores mais negativos de potencial zeta reduzindo o teor de partículas de maiores tamanhos o que deve aumentar a área específica do pó de boemita.

Palavras-chave: hidróxido de alumínio; aditivos; alumina; catalisador dispersantes; materiais coloidais; potencial zeta; distribuição de tamanho de partículas.

ABSTRACT

Active or transition alumina is an aluminum oxide derived from partially dehydrated aluminum hydroxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). This alumina is widely used in catalysis due to its high thermal stability and, because of its porosity, it promotes greater dispersion of metals that form the active phase of a catalyst. It can act both as a mass catalyst and a catalyst support. In the majority of its applications, alumina must be shaped into a specific geometric form, with extrusion being the most commonly employed industrial process. This shaping typically occurs from its aluminum hydroxide $\text{AlO}(\text{OH})$, called pseudoboehmite, as it exhibits a low degree of crystallographic organization. This precursor, in powder form, with colloidal and/or nanometric dimensions, must undergo a chemical dispersion process called peptization for shaping. This dispersion is the first stage of the shaping process, involving the dispersion of particles with the fragmentation of precursor powder agglomerates. Through dispersion, the powder is transformed into a plastic, homogeneous, and uniform mass, facilitating the formation of alumina with high compressive strength. This high mechanical strength enables its use in large industrial reactors. In this study, it was decided to evaluate the influence of the presence of dispersants (Darvan-7NS, citric acid, sodium silicate, FS40, FS60, and FS65) and colloidal materials (Micropolish and Sicol) in the dispersion stage, as these additives can alter the surface properties of aluminum hydroxide particles in aqueous suspension and, consequently, increase cohesive forces during the precursor paste shaping stage. Initially, aluminum hydroxide powder was synthesized and characterized regarding the phase present after drying and calcination. The molded and calcined product, gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), was characterized for density, porosity, volume and specific area, crystalline structure, and mechanical strength. Zeta potential curves were conducted for dry aluminum hydroxide powder with and without the addition of different dispersant additives and colloidal materials. Particle size distribution curves for dry aluminum hydroxide powder in the absence or presence of additives were also assessed. FS 65 and Micropolish additives stood out for promoting more negative zeta potential values, reducing the content of larger particles, which is expected to increase the specific area of boehmite powder.

Keywords: aluminum hydroxide; additives; alumina; catalyst dispersants; colloidal materials; zeta potential; particle size distribution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação.	20
Figura 2- Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais em função da temperatura de calcinação.....	22
Figura 3-Mecanismo de estabilização de suspensões.....	25
Figura 4- Estrutura química do polimetacrilato de sódio.	26
Figura 5- Representação esquemática do processo de síntese do hidróxido de alumínio.	30
Figura 6- Equipamento de volumetria de nitrogênio BET MESO 400, marca JWGB.	31
Figura 7- (a) Extrusora manual. (b) Massa obtida durante a extrusão de boemita sem aditivo e (c) Pellets obtidos após extrusão e corte.....	33
Figura 8- Equipamento de picnômetro a Hélio (Ultracyc 1200e, V5.04).	34
Figura 9- Equipamento de dinamometria (marca Chatillon, modelo LTCM-100) para determinar a resistência mecânica à compressão individual dos pellets.	35
Figura 10- Equipamento para a determinação de Potencial zeta e esquema de célula de amostra com pistão oscilante e potencial de fluxo oscilante SP.	38
Figura 11- Equipamento para a determinação de distribuição de tamanho de partículas a laser.	39
Figura 12- Reômetro capilar RHEO/1000.....	40
Figura 13- Difratogramas de raios X obtidos para o hidróxido de alumínio seco a 120 °C e calcinado a 600 °C.	43
Figura 14- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o óxido de alumínio (gama-alumina) calcinado a 600 °C.	44
Figura 15- Potencial zeta em função do teor de aditivos dispersantes para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita).	45
Figura 16- Potencial zeta em função do teor de materiais coloidais para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita).	45
Figura 17- Potencial zeta em função (a) do teor de ácido nítrico e (b) pH para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos aditivos dispersantes selecionados.....	47
Figura 18- Potencial zeta em função (a) do teor de ácido nítrico e (b) pH para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos materiais coloidais selecionados.....	48
Figura 19- Distribuição de tamanho de partículas (a) acumulada e (b) discreta para suspensões	

aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos aditivos dispersantes.	49
Figura 20- Distribuição de tamanho de partículas (a) acumulada e (b) discreta para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos materiais coloidais selecionados.....	50
Figura 21- Volume de poros para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).	51
Figura 22- Área específica para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).	51
Figura 23- Densidade real para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).	52
Figura 24- Resistência à compressão para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).	52
Figura 25- Testes de extrudabilidade da pasta de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos (a) aditivos dispersantes e (b) materiais coloidais.	55

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1- Processo de preparação do suporte de catalisador envolvendo as etapas de peptização e moldagem da boemita sem aditivo.	31
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características dos aditivos dispersantes e materiais coloidais usados na preparação das pastas extrudadas.....	36
Tabela 2- Teor de aditivos dispersantes e materiais coloidais selecionados e características do processo de obtenção das pastas para extrusão.	41
Tabela 3- Medidas de umidade para os pellets extrudados sem e com aditivos.	42
Tabela 4- Teores de umidade de aditivos dispersantes e materiais coloidais, para 100 g de boemita, antes e após a extrusão.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivo Geral.....	15
<i>1.1.1 Objetivos Específicos</i>	<i>15</i>
2 JUSTIFICATIVA	17
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1 Suporte de Catalisadores.....	18
<i>3.1.1 Tipos de Suporte de Catalisadores</i>	<i>18</i>
<i>3.1.2 Principais funções dos Suporte de Catalisadores</i>	<i>19</i>
3.2 Catálise.....	20
3.3 Hidróxido de alumínio como precursor da alumina.....	21
3.4 Influência da peptização na moldagem da alumina	23
3.5 Aditivos dispersantes	24
3.6 Aditivos coloidais	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Método de síntese em reator batelada do hidróxido de alumínio em pó	29
4.2 Tratamento térmico e caracterização do hidróxido de alumínio	29
4.3 Método de peptização e moldagem do hidróxido de alumínio sem aditivo	32
4.4 Método de caracterização do hidróxido de alumínio sem aditivo	33
4.5 Seleção e características dos aditivos	35
4.6 Método de peptização e moldagem do hidróxido de alumínio com aditivo.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.2 Caracterização do hidróxido de alumínio em pó após secagem e calcinação.....	43
5.2 Caracterização dos aditivos	44
5.3 Caracterização do suporte de alumina conformados sem e com aditivos	50
5.4 Extrusão em reômetro capilar das pastas de hidróxido de alumínio sem e com aditivo após o processo de peptização.....	54
6 CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

Um catalisador é uma substância que acelera uma reação química sem ser consumido no processo e sem modificar a energia de Gibbs padrão da reação (Wachs, 2005). Ele facilita a formação de produtos a partir dos reagentes, diminuindo a energia de ativação necessária para a reação ocorrer. Os catalisadores favorecem um caminho alternativo com menor barreira energética, permitindo que as moléculas reagentes colidam e interajam mais eficientemente. Isso aumenta a velocidade da reação sem afetar o seu equilíbrio químico. Catalisadores desempenham um papel crucial em inúmeras aplicações industriais e naturais, incluindo a produção de produtos químicos, a digestão de alimentos e a manutenção do funcionamento de sistemas biológicos (Wachs, 2005; Ciola, 1981).

Catalisadores podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos compartilham a mesma fase dos reagentes, enquanto os heterogêneos atuam em fases distintas (Cunha, 1995; Russel, 1994).

A catálise heterogênea, devido a diversos fatores, mas sobretudo à reutilização do catalisador, é preferível em muitos casos. Os catalisadores heterogêneos podem se apresentar sob diferentes formas, entre elas como pellets, pastilhas, esferas e mesmo como partículas irregulares, adaptando-se à aplicação. Seus benefícios incluem a facilidade na separação do catalisador do meio reacional, as reduções na corrosão e no custo da etapa de tratamento de efluentes. Entre as desvantagens, estão na dificuldade de manutenção da temperatura do meio reacional, quando utilizado em reações exotérmicas e as limitações na transferência de massa e de calor nas partículas e poros do catalisador em pellets (Russel, 1994).

As aluminas ativas ou de transição são utilizadas como catalisadores em diversos setores da indústria química ou mesmo como suporte de catalisadores em processos de hidrotreamento (HDT). Esses processos visam, sobretudo, à redução dos teores de enxofre e nitrogênio de frações de petróleo. Existem suportes catalíticos baseados em sílica-alumina e zeólitas, porém predominantemente é utilizada como suporte, uma alumina de transição, na grande maioria, a gama (γ -Al₂O₃) (Figueiredo; Morgado; Moure, 1997; Le Page *et al.*, 1978).

As características texturais e mecânicas, como porosidade, área específica e resistência mecânica à compressão do suporte de alumina, estão sobretudo vinculadas às particularidades do hidróxido precursor e ao grau de solubilidade do precipitado resultante, podendo ser reguladas durante o procedimento de precipitação e subsequente envelhecimento. Em reações realizadas em ambientes heterogêneos, a permeabilidade do catalisador é um fator crucial para seu desempenho, uma vez que os reagentes e os produtos estão em outra fase, líquida e/ou

gasosa (Le Page *et al.* 1978). Devido a essa situação, a reação catalítica heterogênea envolve etapas que, de acordo com a distribuição porosa do catalisador, em última instância, seu suporte, e as taxas de transformação dos reagentes, podem ser reguladas pela difusão e não pelo regime cinético. De maneira clara, pelo processo físico de movimento dos reagentes para o interior dos poros e, posteriormente, dos produtos gerados para a superfície (Le Page *et al.*, 1978).

Suportes de alumina podem ser obtidos a partir de sais de alumínio, seguido da conformação pelo método de extrusão de pastas de seus precursores, os seus hidróxidos de alumínio em pó fino. Contudo, os hidróxidos se apresentam sob a forma de aglomerados, necessitando que ocorra desagregação desses aglomerados para permitir que o material seja moldado. A massa plástica é obtida por meio de um processo de dispersão do pó, denominado peptização, durante o qual ocorre, pela adição de uma substância líquida, por exemplo ácido nítrico, a quebra dos aglomerados do pó de hidróxido de alumínio. Em seguida, na etapa de moldagem por extrusão, a massa plástica é forçada a passar através de uma matriz, com orifício de diâmetro e seção transversal determinados, sendo posteriormente secos e cortados em pellets. Nesse processo de conformação é necessária obter uma massa plástica, homogênea e uniforme, com propriedades reológicas adequadas para se obter um material, após conformação, com as características texturais e mecânicas desejadas para a aplicação como suporte de catalisador (Russel, 1994; Le Page *et al.*, 1978).

Nas aplicações de suporte de alumina em catalisadores heterogêneos usados no refino do petróleo são requeridos elevados valores de porosidade, área específica e resistência mecânica. O suporte deve ser altamente poroso e ter elevada área específica para dispersar a fase ativa. Estabilidade térmica e resistência mecânica são essenciais, dado que o reator pode conter toneladas de pellets, causando o seu colapso e, conseqüentemente, um aumento da perda de carga no reator (Souza, 2010; Souza, 2016).

Melhorias na formulação das pastas precursoras pela adição de aditivos dispersantes durante a etapa de conformação podem ser alternativas para melhorar essas propriedades desejadas. Esses aditivos podem influenciar a dispersão das partículas de hidróxido de alumínio, permitindo, a priori, melhorar a extrudabilidade da pasta cerâmica, bem como influenciar as propriedades texturais e mecânicas do suporte para aplicação em catalisadores heterogêneos (Figueiredo; Morgado; Moure, 1997). Cabe aqui ressaltar que na maioria dos centros de pesquisas que abordam o desenvolvimento de catalisador pouco estudos têm sido divulgados na área de conformação de catalisadores. Em sua grande maioria, esse tema é mantido sob sigilo e proteção de patentes depositas pelas grandes indústrias sobretudo as petrolíferas.

Diante dessa falta de informações disponíveis é que se decidiu, no presente trabalho, realizar um primeiro estudo um pouco mais aprofundado na área de conformação. Com esse intuito, estabeleceu-se uma parceria entre o Laboratório de Cerâmica e o laboratório de Catálise Heterogênea/LabCat, ambos localizados no IP&D da Univap. No presente trabalho, pastas precursoras para suportes catalíticos foram preparadas a partir de um hidróxido de alumínio denominado boemita. Neste estudo inicial exploratório, analisou-se o efeito de aditivos dispersantes e materiais coloidais na extrudabilidade da pasta cerâmica, bem como sua influência nas propriedades texturais e mecânicas do suporte de alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) obtido após calcinação.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral, melhorar a extrudabilidade da pasta cerâmica a ser conformada e, conseqüentemente, aumentar a resistência mecânica à compressão dos suportes de catalisadores de alumina, por intermédio da adição de aditivos dispersantes e materiais coloidais, sem que ocorra o comprometimento da textura dos pellets.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Preparar o pó de hidróxido de alumínio (boemita) e caracterizar, após secagem e calcinação, quanto à fase cristalina por difratometria de Raios X, e à porosidade e área específica e volume de poros, pela técnica de volumetria de N_2 (BET), nesse caso, apenas quando calcinado;
- Realizar o processo de peptização do hidróxido de alumínio seco, determinando as quantidades de ácido nítrico e água necessárias para a obtenção da pasta moldável sem a presença de aditivos (amostra de controle);
- Realizar a conformação por extrusão da pasta controle, obtenção dos pellets, calcinação e caracterização do suporte de alumina quanto à porosidade, área específica e volume de poros (BET), densidade real (picnometria a hélio) e resistência mecânica à compressão (dinamômetro);
- Avaliar as curvas de potencial zeta para o pó de hidróxido de alumínio em função da adição de diferentes aditivos dispersantes (Darvan, ácido cítrico, silicato de sódio, FS 40, FS 60 e FS 65) e materiais coloidais (Micropolish e Sicol);
- Avaliar as curvas de potencial zeta para o pó de hidróxido de alumínio sem e com

aditivos em diferentes teores;

- Avaliar as curvas de distribuição de tamanho de partículas para o pó de hidróxido de alumínio sem e com aditivos em diferentes teores;
- Avaliar os parâmetros reológicos da pasta controle e das pastas contendo os aditivos em diferentes teores ;
- Realizar o processo de peptização do hidróxido de alumínio na presença de aditivos e teores selecionados, determinando as quantidades de água e ácido nítrico necessárias para a obtenção da pasta moldável;
- Realizar a conformação por extrusão das pastas contendo os aditivos e teores selecionados, obtenção dos pellets e caracterização quanto à estrutura cristalina (difratometria de Raios X), área específica e volume de poros (volumetria de N₂-BET) , densidade real (picnometria a hélio) e resistência mecânica à compressão (dinamometria).

2 JUSTIFICATIVA

Nas aplicações de suporte de alumina em catalisadores heterogêneos usados no refino do petróleo são requeridos elevados valores de porosidade, área específica e resistência mecânica.

Melhorias na formulação da pastas precursoras a serem conformadas pela adição de dispersantes, os quais influenciam na dispersão das partículas de hidróxido de alumínio ou pela adição de partículas coloidais de alumina ou sílica, usadas para a preparação dos suportes de catalisadores, podem, a princípio, melhorar a extrudabilidade da pasta cerâmica bem como influenciar as propriedades texturais e a resistência mecânica à compressão do suporte, como catalisadores heterogêneos para o refino do petróleo e a indústria química em geral.

O suporte tem como função fornecer elevados valores de área específica e volume de poros, a fim de depositar a fase ativa fica dispersa. Precisa também ter estabilidade térmica e boa resistência mecânica à compressão, pois o reator de refino é de grandes dimensões e seu interior contém toneladas de catalisadores em forma de pellets. Se esses pellets colapsarem, pode ocorrer um aumento de perda de carga no processo, aumentando os custos energéticos na operação ou mesmo, sua inviabilização.

De forma geral, a resistência mecânica é uma propriedade fundamental dos materiais que descreve sua capacidade de suportar forças e deformações sem fraturar. É uma propriedade crítica em diversas áreas, como engenharia estrutural, construção civil, indústria automotiva, aeroespacial e muitas outras. Uma elevada resistência mecânica interfere não só na qualidade, mas também na redução do peso, vale lembrar que após o processo e conformação o material pode ter características diferentes das iniciais, podendo ser vantajosas ou não.

Em resumo, a resistência mecânica é uma propriedade crucial dos materiais, desempenhando um papel fundamental na segurança, durabilidade e desempenho de estruturas e componentes em várias indústrias. Compreender e avaliar adequadamente a resistência mecânica dos materiais é essencial para garantir a integridade e eficiência dos sistemas e produtos utilizados no mundo moderno.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão contempla as principais referências e conceitos ao estudo realizado envolvendo a avaliação de aditivos na preparação de pastas precursoras dos suportes de catalisadores heterogêneos empregados em indústrias químicas, mas, sobretudo, no refino de petróleo.

3.1 Suporte de Catalisadores

Os suportes de catalisadores desempenham um papel crucial em uma variedade de processos químicos industriais, desencadeando reações químicas vitais que vão desde a produção de combustíveis até a fabricação de produtos químicos essenciais. Esses suportes, frequentemente na forma de sólidos porosos, são estruturas essenciais onde os catalisadores são depositados ou imobilizados. Eles fornecem uma superfície específica para as reações ocorrerem e influenciam diretamente a eficiência e a seletividade do processo (Ciola, 1981).

A escolha do suporte de catalisadores é um aspecto crítico na concepção de catalisadores eficazes. Isso ocorre porque diferentes reações químicas requerem diferentes propriedades de suporte para otimizar sua eficiência. O suporte deve oferecer alta área superficial, porosidade controlada e estabilidade térmica, enquanto mantém sua integridade estrutural durante as reações químicas (Ciola, 1981).

3.1.1 Tipos de Suporte de Catalisadores

Existem vários tipos de suportes de catalisadores amplamente utilizados em diferentes aplicações industriais. Alguns dos suportes mais comuns incluem.

Óxidos Metálicos: Óxidos como a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2) e a titânia (TiO_2) são amplamente utilizados como suportes de catalisadores. A alumina é conhecida por sua alta estabilidade térmica, enquanto a sílica possui alta área específica e a titânia é apreciada por sua atividade em fotocatalise (Poncelet; Grange; Jacob, 1983).

Zeólitas: São materiais cristalinos microporosos que possuem uma estrutura em forma de gaiola. Devido ao seu tamanho uniforme de poro, as zeólitas são usadas como peneira molecular e em catálise, em reações que envolvem sítios ácidos-básicos (Poncelet; Grange; Jacob, 1983).

Carbeto de Silício (SiC): Este suporte possui alta resistência térmica e mecânica, sendo usado em aplicações que envolvem altas temperaturas, como catálise em processos de refino de petróleo (Poncelet; Grange; Jacob, 1983).

Carbono Ativado: O carbono ativado é apreciado por sua grande área específica e é usado em uma variedade de reações catalíticas ou não, incluindo adsorção de gases e remoção de poluentes (Poncelet; Grange; Jacob, 1983).

3.1.2 Principais funções dos Suporte de Catalisadores

Aumento da área específica: os suportes fornecem uma área superficial significativamente maior do que a do catalisador ativo sozinho. Isso permite que muitas moléculas reajam simultaneamente, aumentando a taxa de reação (Le Page *et al.*, 1978).

Estabilização e dispersão dos componentes que formam a fase ativa: os suportes ajudam a dispersar os catalisadores ativos em sua superfície, evitando aglomeração e promovendo a exposição máxima das espécies catalíticas. Isso aumenta a atividade e eficiência do catalisador (Le Page *et al.*, 1978).

Controle de seletividade: a escolha do suporte pode influenciar seletivamente os produtos de uma reação. Por exemplo, diferentes suportes podem desencadear diferentes caminhos de reação em processos de hidrogenação, permitindo a obtenção seletiva dos produtos desejados (Le Page *et al.*, 1978).

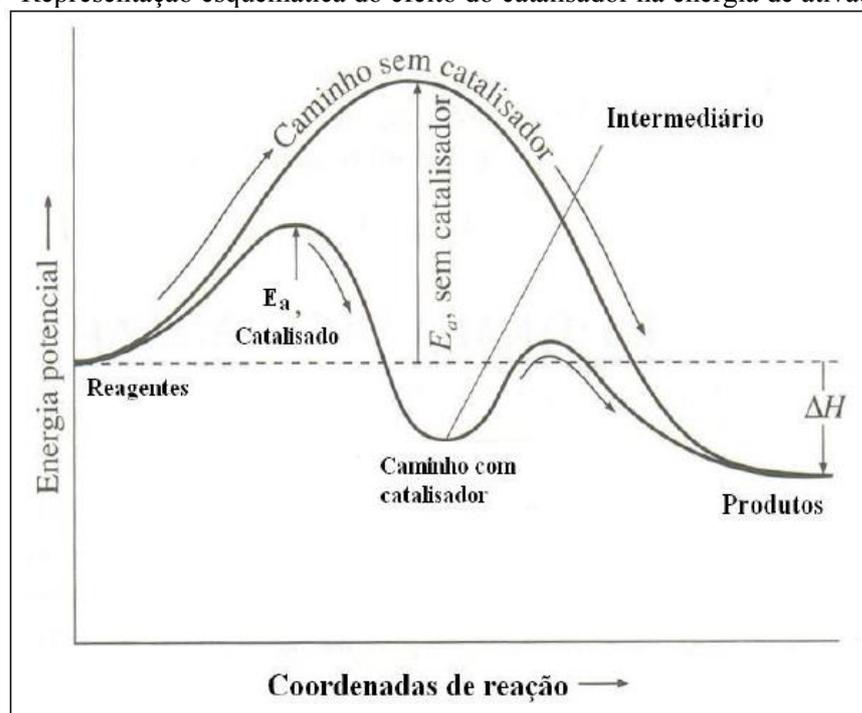
Estabilidade térmica e mecânica: os suportes fornecem estabilidade estrutural ao catalisador e resistências a altas temperaturas e pressões, garantindo sua durabilidade em ambientes reacionais adversos (Le Page *et al.*, 1978).

Em resumo, os suportes de catalisadores desempenham um papel vital na otimização de reações químicas em uma ampla variedade de aplicações industriais. A escolha do suporte correto, juntamente com um catalisador ativo adequado, é fundamental para alcançar eficiência e seletividade desejadas em processos catalíticos. A pesquisa contínua e o desenvolvimento de novos suportes de catalisadores desempenham um papel fundamental na evolução da química e da indústria, permitindo o desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis. A pesquisa por novos suportes de catalisadores é contínua e desempenha um papel fundamental na evolução da química e da indústria, permitindo o desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis.

3.2 Catálise

A catálise é um processo que acelera a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo (Ciola, 1981).

Figura 1- Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação.



Fonte: Russel, 1994.

Examinando a Figura 1, é evidente que o ΔH (variação da entalpia) da reação está estritamente ligado à identidade dos reagentes e produtos, ou seja, não está vinculado à trajetória do mecanismo. No entanto, conforme se pode notar, a barreira de energia para a reação em presença de um catalisador é inferior (Russel, 1994).

Catalisadores podem ser classificados de diversas formas, entre essas formas, em homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos compartilham a mesma fase dos reagentes, enquanto os heterogêneos atuam em fases distintas (Russel, 1994).

Porém, a catálise heterogênea, devido à economia de energia e à reutilização do catalisador, é preferível em muitos casos. Além disso, ela elimina etapas de separação entre produto e catalisador.

3.3 Hidróxido de alumínio como precursor da alumina

Os tri-hidróxidos de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, são encontrados na natureza e são denominados gibbsite, bayerita e nordstrandita. Já os mono-hidróxidos, $\text{AlO}(\text{OH})$, não existem naturalmente e são denominados boemita, diáspora e a pseudoboemita (Hart, 1990).

O principal hidróxido de alumínio sintético utilizado no desenvolvimento de catalisadores é a boemita. Ela pode ser obtida por várias técnicas diferentes, resultando em materiais com diferentes combinações de propriedades, como cristalinidade, teor de impurezas, textura e peptizabilidade. A textura de um catalisador é definida a partir de sua área específica, distribuição e volume médio de poros, enquanto a peptizabilidade é a capacidade que o material tem de se desaglomerar devido à adição de ácidos diluídos (Figueireido; Morgado; Moure, 1997).

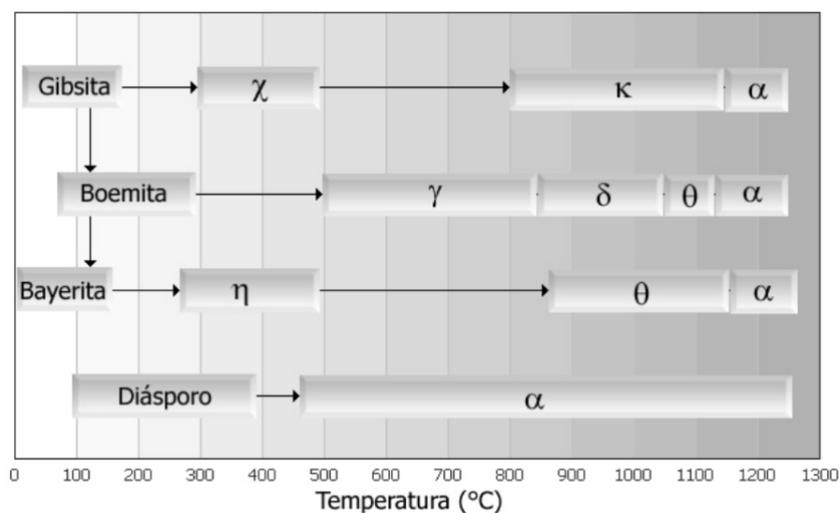
A alumina ativa ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), pode ser sintetizada por desidroxilação do hidróxido de alumínio. Essa desidroxilação ocorre durante o aquecimento na faixa de temperatura de 300 e 600 °C, região na qual a alumina é formada como partículas micrométricas. Estas mudam a sua estrutura quando chegam a 1100 °C. quando ocorre este aumento de temperatura, 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 vértices 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. Na região de temperatura que ocorrem as reações de desidroxilação, estruturas cristalinas intermediárias são formadas. O tipo da estrutura de cada alumina formada e a faixa de temperatura na qual existem dependem fundamentalmente da estrutura do hidróxido precursor (Santos *et al.*, 2000).

Junto com a sua grande disponibilidade, devido à sua abundância, ela se tornou um material atraente para aplicações na engenharia, por exemplo, como material abrasivo devido à sua alta dureza (Auerkari, 1996).

As aluminas de transição são materiais intermediários obtidos entre as fases hidróxido de alumínio e óxido de alumínio, conforme apresentado na Figura 1, com grande importância em reações catalíticas heterogêneas. As aluminas ativas ou de transição são utilizadas como catalisadores em alguns setores da indústria química ou mesmo como suporte de catalisadores em diversos processos, entre eles, aqueles denominados de hidrotreatamento (HDT) em reações que visam, sobretudo, a redução dos teores de enxofre e nitrogênio de frações de petróleo. Também existem suportes catalíticos baseados em sílica-alumina e zeólitas, porém

predominantemente a alumina ativa ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é utilizada como suporte de catalisadores (Figueiredo; Morgado; Moure, 1997).

Figura 2- Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais em função da temperatura de calcinação.



Fonte: Mackenzie *et al.*, 2010.

Conforme já mencionado anteriormente, é fundamental que o suporte deva ser altamente poroso e ter elevada área específica para melhor dispersar a fase ativa. Estabilidade térmica e resistência mecânica são essenciais, dado que os reatores industriais podem conter muitas toneladas de pellets de catalisador. O excesso de peso pode ocasionar o colapso dos pellets, aumentando a perda de carga e o consumo de energia, ou mesmo, a inviabilização do processo (Souza, 2010).

As características estruturais, como permeabilidade e área específica, a robustez mecânica, do suporte de alumina estão sobretudo vinculadas às particularidades do hidróxido precursor e ao grau de solubilidade do precipitado resultante. O tipo de hidróxido utilizado, suas propriedades físicas e químicas, influenciam diretamente a estrutura final da alumina. A solubilidade do precipitado durante a formação do hidróxido afeta a porosidade e a área superficial do suporte, enquanto a escolha do precursor determina a resistência mecânica do material. Esses fatores são cruciais na fabricação de suportes de alumina com propriedades específicas para diversas aplicações, como catalisadores, devido à sua influência nas características físicas e químicas do suporte.

Essas particularidades podem ser reguladas durante o procedimento de precipitação e subsequente maturação. Em reações realizadas sob regimes heterogêneos, a permeabilidade, ou melhor, o tipo de porosidade do catalisador é um fator crucial para seu desempenho, uma vez

que os reagentes e os produtos estão em outra fase, líquida e/ou gasosa (Souza, 2010). Devido a essa condição, a reação catalítica heterogênea envolve etapas que, de acordo com a distribuição porosa do catalisador, em última instância, seu suporte, e as taxas de transformação dos reagentes, podem ser reguladas pelas taxas de difusão intra e inter partículas que constituem os pellets e não pelo regime cinético. De maneira clara, pelo processo físico de movimento dos reagentes para o interior dos poros e, posteriormente, dos produtos gerados para a superfície. (Souza, 2010).

3.4 Influência da peptização na moldagem da alumina

Antes de dar forma, o hidróxido de alumínio passa por um processo de dispersão dos seus aglomerados. Esse processo é denominado peptização e ocorre mediante a adição lenta e de soluções diluídas ácidas ou básicas, uma vez que o hidróxido formado apresenta um caráter anfótero. A função do agente químico é o de “solubilizar” parcialmente e externamente os grãos de hidróxido, dispersando os aglomerados de partículas e, ao mesmo tempo, conferindo à pasta formada características reológicas adequadas à extrusão. A experiência demonstra que os ácidos monopróticos são os preferidos em procedimentos de dispersão dos hidróxidos precursores de aluminas. Esse ataque químico denominado peptização conduz à formação de sais básicos de alumínio, os quais são decompostos durante o processo de calcinação, gerando uma nova fase de aglutinação composta por hidróxido de alumínio, contudo já conformado. A quantidade de ácido na peptização, processo para controlar o tamanho de partículas em sólidos coloidais, varia conforme o sistema. Geralmente, é adicionada em quantidade controlada para dissolver parcialmente partículas precipitadas, formando coloides estáveis. A otimização depende das propriedades desejadas, requerendo ajustes experimentais específicos. Após a etapa de dispersão química do hidróxido, deve-se conduzir a etapa de compactação em uma determinada forma geométrica, no caso específico deste trabalho, por extrusão. Nessa etapa, a massa plástica é forçada a passar através de um orifício com diâmetro e seção transversal determinados, sendo posteriormente secos e cortados em pellets.

Cabe aqui ressaltar que, no processo de conformação é necessária uma massa plástica, homogênea e uniforme para se obter um material com as propriedades desejada para a aplicação como suporte de catalisador. Suporte de alumina com elevados valores de porosidade, resistência mecânica e área específica são necessários para a produção de catalisadores com propriedades superiores para aplicação no refino de petróleo (Russel, 1994).

Pesquisas realizadas pelo grupo do Laboratório de Catálise Heterogênea - LABCAT da Univap têm resultado na melhoria da síntese de hidróxido de alumínio e da preparação do suporte (Lima, 2016). A etapa de preparação das pastas precursoras dos suportes de catalisadores também foi estudada, analisando o efeito da adição de diferentes teores de carvão ou hidroxietilcelulose (HEC) na extrudabilidade da pasta cerâmica e sua influência nas propriedades texturais e mecânicas do suporte obtido, visando sempre a sua aplicação como catalisador heterogêneo em processos de HDT presentes nas refinarias. Entre os inúmeros estudos conduzidos no LabCat na etapa de conformação, a pasta obtida após peptização foi avaliada quanto as suas propriedades reológicas com o auxílio de um reômetro capilar, para as diferentes concentrações citadas no trabalho. Foi verificado que quanto maior a concentração de carvão ou HEC, maior foi a pressão de extrusão e menor a resistência mecânica. O teor de 5% de carvão resultou nas melhores propriedades quanto à resistência mecânica, volume de poros e área específica (Lima, 2016).

3.5 Aditivos dispersantes

Uma das condições fundamentais para que ocorra a dispersão de partículas cerâmicas é a presença do meio líquido adequado. Sendo essa suspensão mantida estável por meio da adição de aditivos que se adsorvem na superfície dessas partículas, intensificando a força de repulsão entre elas. Esse processo é conhecido como defloculação, sendo o aditivo designado como defloculante ou dispersante (Carneiro, 2012).

Dentre os numerosos agentes dispersantes prontamente disponíveis no mercado, os mais amplamente empregados no processo cerâmico são os polieletrólitos, que se referem a moléculas poliméricas contendo grupos dissociáveis em soluções aquosas. A adsorção destas moléculas na superfície das partículas, juntamente com sua dissociação em meio aquoso, resulta na formação de cargas elétricas, as quais modificam as propriedades superficiais das partículas (Carneiro, 2012).

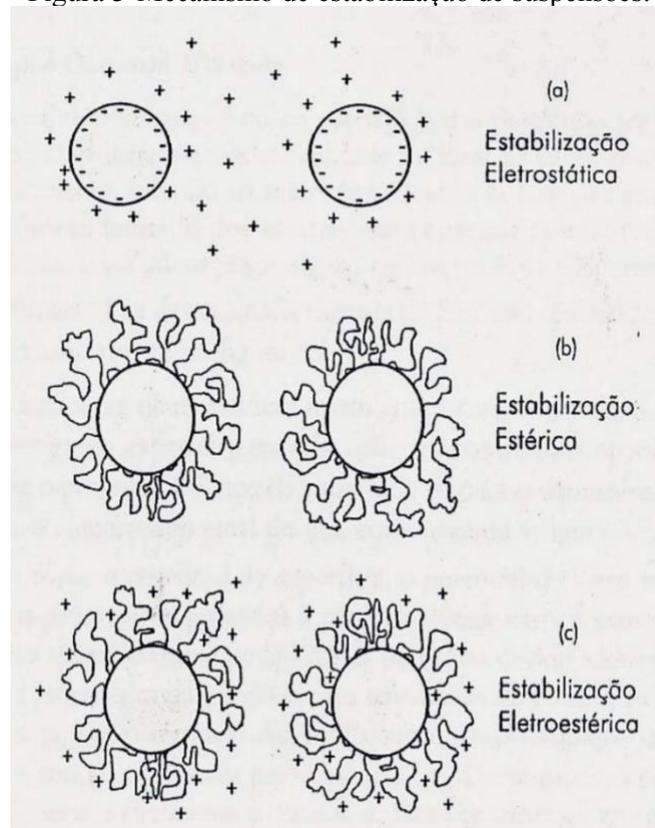
Neste estudo, os aditivos utilizados foram dispersantes polieletrólitos à base de policarboxilato e polimetacrilato. Os dispersantes polieletrólitos à base de policarboxilato e polimetacrilato oferecem vantagens significativas. Esses aditivos promovem uma dispersão eficaz de partículas sólidas em líquidos, melhorando a estabilidade de suspensões (Silva, 2008).

Os policarboxilatos constituem macromoléculas que atuam como dispersantes de elevada eficácia, reduzindo a viscosidade das suspensões e minimizando o consumo de água no processamento. Esses aditivos se destacam por promoverem estabilização eletroestérica, graças

aos grupos funcionais que geram cargas e se ancoram à superfície das partículas, bem como pelas cadeias laterais apolares (side chains) em sua estrutura (Silva, 2008), como apresentado na Figura 3.

No mecanismo de estabilização eletroestérica, o polímero adsorvido nas partículas é um polieletrólito que se dissocia na fase líquida, gerando íons que introduzem uma força de repulsão eletrostática que se soma ao efeito estérico induzido pela adsorção de um polímero na superfície das partículas. Esse último polímero possui uma cadeia molecular suficientemente extensa para dificultar, por meio de impedimento físico, a aproximação das partículas em regiões dominadas pelas forças de van der Waals (Freitas Junior *et al.*, 2006).

Figura 3-Mecanismo de estabilização de suspensões.



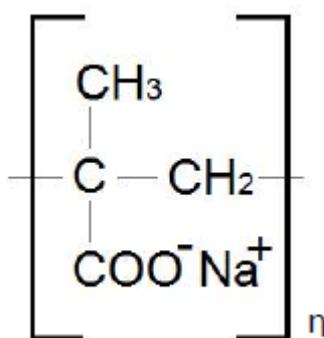
Fonte: Oliveira *et al.*, 2000.

Essa combinação de fenômenos (efeitos estérico e eletrostático) culmina em uma notável capacidade de dispersão nas partículas da suspensão, permitindo a diminuição da viscosidade da suspensão e viabilizando a criação de materiais de densidade aumentada, o que conseqüentemente pode resultar em maior robustez mecânica (Carneiro, 2012).

Os polimetacrilatos correspondem a sais de sódio de massa molar reduzida. São polímeros derivados do ácido acrílico, possuindo solubilidade em água, sendo disponibilizados

como soluções aquosas levemente turvas, com uma concentração de sólidos aproximada de 40%. Eles representam polieletrólitos de desempenho elevado, ostentando propriedades multifuncionais, as quais incluem o isolamento, a dispersão, a inibição do crescimento, distorção e formação de cristais, bem como funções de ligação e plasticização. O polimetacrilato de sódio (PMA sódico), apresentado na Figura 4, corresponde ao sal de sódio do polímero de ácido metacrílico. Sua obtenção se dá pela reação do ácido metacrílico com hidróxido de sódio, resultando em soda cáustica. O polimetacrilato de sódio exerce funções de estabilização de emulsões, formação de películas e controle da viscosidade em suspensões. O PMA sódico desempenha um papel de estabilizador de emulsões, produtor de películas e regulador da viscosidade em suspensões (Carneiro, 2012).

Figura 4- Estrutura química do polimetacrilato de sódio.



Fonte: Russel, 1994.

A fixação seletiva de agentes dispersantes que incluem grupos carboxílicos na região de contato óxido/líquido se desenvolve devido à substituição dos íons hidroxila (OH^-) na superfície das partículas de óxido pelos íons carboxilato (COO^-) provenientes das moléculas do dispersante. Os íons metálicos, originalmente associados aos grupos hidroxila na interface (como o Al^{3+} no caso da alumina), exibem uma notável afinidade pelos grupos carboxilato, que, por sua vez, passam a atuar como pontos de "ancoragem" da molécula sobre a superfície do óxido, assegurando a sua fixação (Carneiro, 2012).

3.6 Aditivos coloidais

Partículas coloidais são elementos presentes em sistemas coloidais, os quais se situam, em uma escala geométrica, entre soluções e suspensões. Com dimensões na escala nanométrica, essas partículas permanecem dispersas em meio líquido ou gasoso, exibindo características

distintas, como a habilidade de evitar sedimentação ou separação por gravidade, graças ao movimento browniano. Tais partículas coloidais podem ser formadas por diversos materiais, e dois exemplos comuns são sílica e alumina, ambas coloidais (Magliano; Pandolfelli, 2010).

Sílicas coloidais são frequentemente mantidas em estabilidade por repulsão eletrostática, controlada pelo ajuste do pH entre (6 e 8). Em pH superior a 9, as partículas apresentam uma carga negativa intensa na superfície, o que impede sua aproximação e contato mútuo. Assim, para permitir a ocorrência da reação, é necessário neutralizar essa carga superficial. Isso pode ser realizado por meio de três métodos distintos: redução do pH, desidratação da suspensão ou adição de um agente gelificante (Magliano; Pandolfelli, 2010).

A estabilidade e coesão das sílicas coloidais são influenciadas pela natureza reativa da solução. Partículas que apresentam maior reatividade podem levar a um menor tempo de gelificação em suspensões coloidais. A reatividade da solução afeta a formação de ligações entre as partículas, influenciando diretamente a coesão e estabilidade da estrutura coloidal. Em sistemas mais reativos, a gelificação pode ocorrer mais rapidamente, resultando em uma estrutura mais coesa. Contudo, isso também acentua a contração durante a fase de secagem, resultando em tensões internas que podem originar fissuras ou trincas (Carneiro, 2012). A reatividade das soluções é regida por dois fatores principais: a) o tamanho médio das partículas, predominando como fator central; e b) a concentração dos sólidos presentes. Suspensões com partículas menores e maior quantidade de sólidos exibem maior reatividade.

A alumina coloidal, por sua vez é composta por partículas nanométricas de óxido de alumínio. Tem propriedades adesivas e de estabilização que a tornam valiosa em revestimentos, tintas, polimentos, além de ser usada em cerâmicas avançadas, catalisadores e processos de purificação de água (Magliano; Pandolfelli, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes utilizados para a obtenção das pastas:

Pó precursor de alumina (boemita), produzido pelo laboratório de catálise da Univap;

Ácido nítrico, solução 2,09 % v/v;

Água destilada;

Equipamentos utilizados na caracterização da boemita:

Equipamento de volumetria de nitrogênio BET;

Difratômetro de Raios-X modelo Shimadzu 3000;

Picnômetro de hélio modelo Ultrapyc 1200e.

Equipamentos utilizados no preparo e extrusão da pasta:

Gral e pistilo;

Espátula;

Reômetro capilar RHEO/1000;

Cronômetro;

Extrusora Manual.

Equipamentos de caracterização dos extrudados:

Equipamento de volumetria de nitrogênio BET;

Dinamômetro para avaliação da resistência mecânica.

O processo de preparação e caracterização do suporte alumina tiveram como base as pesquisas conduzidas nos últimos anos no Laboratório de Catálise Heterogênea (LABCAT), localizado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). A preparação desse suporte de catalisador envolveu as etapas de síntese do hidróxido de alumínio (boemita), peptização para a produção de uma pasta moldável, conformação por extrusão, corte e calcinação. Após a preparação, os pellets de alumina obtido foram caracterizados após secagem e calcinação.

4.1 Método de síntese em reator batelada do hidróxido de alumínio em pó

Com o intuito de sintetizar o hidróxido de alumínio, que é o material precursor da alumina, foi empregada uma solução ácida de sulfato de alumínio da marca Synth. Esse sal de alumínio foi dissolvido em água deionizada e a solução resultante foi misturada com auxílio de um agitador magnético a velocidade de 400 rpm. Após a dissolução completa dessa solução, foi realizada filtração a vácuo, a fim de retirar pequenas impurezas. Uma outra solução alcalina foi preparada com hidróxido de sódio, também da marca Synth, sob agitação magnética de 400 rpm até a completa dissolução hidróxido em água. Posteriormente, a solução do sulfato de alumínio dissolvido foi introduzida no reator, mantendo a agitação a 700 rpm e aquecida até alcançar a temperatura de 74°C. Neste momento, a solução de hidróxido de sódio foi gradualmente introduzida, com auxílio de uma bomba peristáltica, a uma taxa de 11 mL por minuto, até que se atingisse o completo consumo da solução alcalina.

Uma terceira solução, também alcalina, foi preparada usando aluminato de sódio (Carlo Erba) solubilizado em água deionizada, sendo a solução, mantida sob agitação a 400 rpm, com auxílio de um agitador magnético, até completar a sua dissolução. Posteriormente, essa terceira solução também é filtrada em um funil de Büchner. Essa solução foi adicionada ao reator, também com o auxílio da bomba peristáltica, mantendo a vazão anterior, até atingir o pH entre 9 e 9,5. O tempo de reação foi de uma hora aproximadamente.

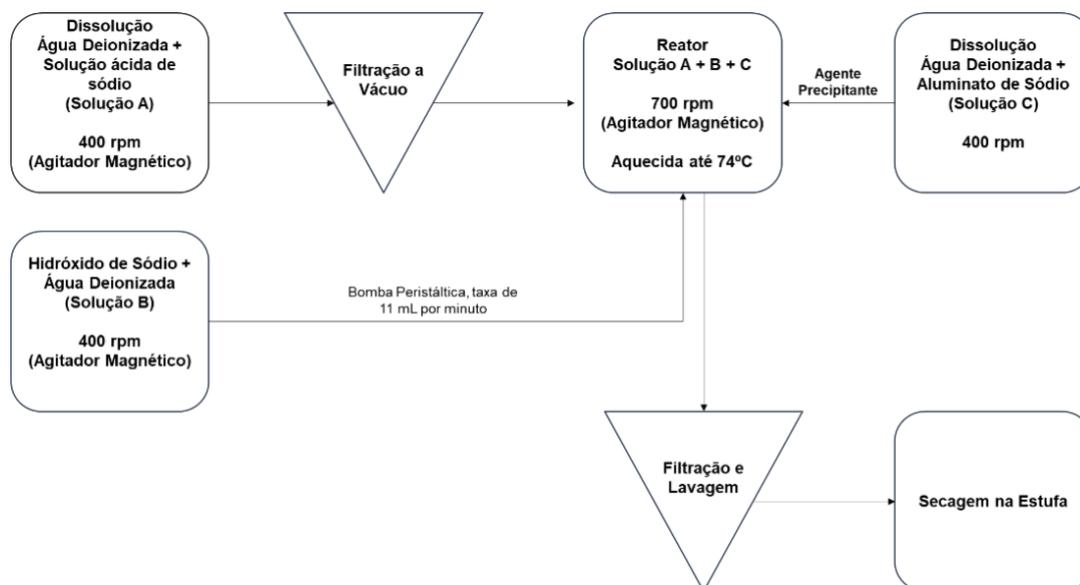
4.2 Tratamento térmico e caracterização do hidróxido de alumínio

O produto proveniente do reator, precipitado formado por um hidróxido de alumínio, foi retirado, submetido à filtração e lavagem no funil de Büchner utilizando 15 litros de água destilada. A massa da torta úmida resultante foi registrada e posteriormente colocada em uma estufa mantida a 120°C por um período de 12 horas. Após a secagem, o material foi removido da estufa, pesado novamente e submetido a uma análise granulométrica com o auxílio de uma peneira de abertura de malha de 38 µm. Em seguida, foi armazenado em um recipiente hermético para evitar a absorção de umidade do ambiente.

Uma porção de 1 grama desse produto foi colocada em um cadinho e calcinada a 600°C por 300 minutos, com uma taxa de aquecimento de 3°C por minuto, utilizando um fluxo de 1200 mL/min de ar comprimido.

O processo de obtenção e caracterização do hidróxido é ilustrado na Figura 5.

Figura 5- Representação esquemática do processo de síntese do hidróxido de alumínio.



Fonte: Autor.

As amostras, tanto a seca quanto a calcinada, foram submetidas à análise de difratometria de raios-X, para a identificação de sua estrutura cristalina, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6100, com uma varredura de 2θ no intervalo de 10 a 80°. A amostra calcinada além da difratometria de raios-X, também foi submetida à avaliação de seu volume e área específica, por intermédio da técnica de volumetria de nitrogênio (BET), em um equipamento da marca JWGB, modelo MESO 40.

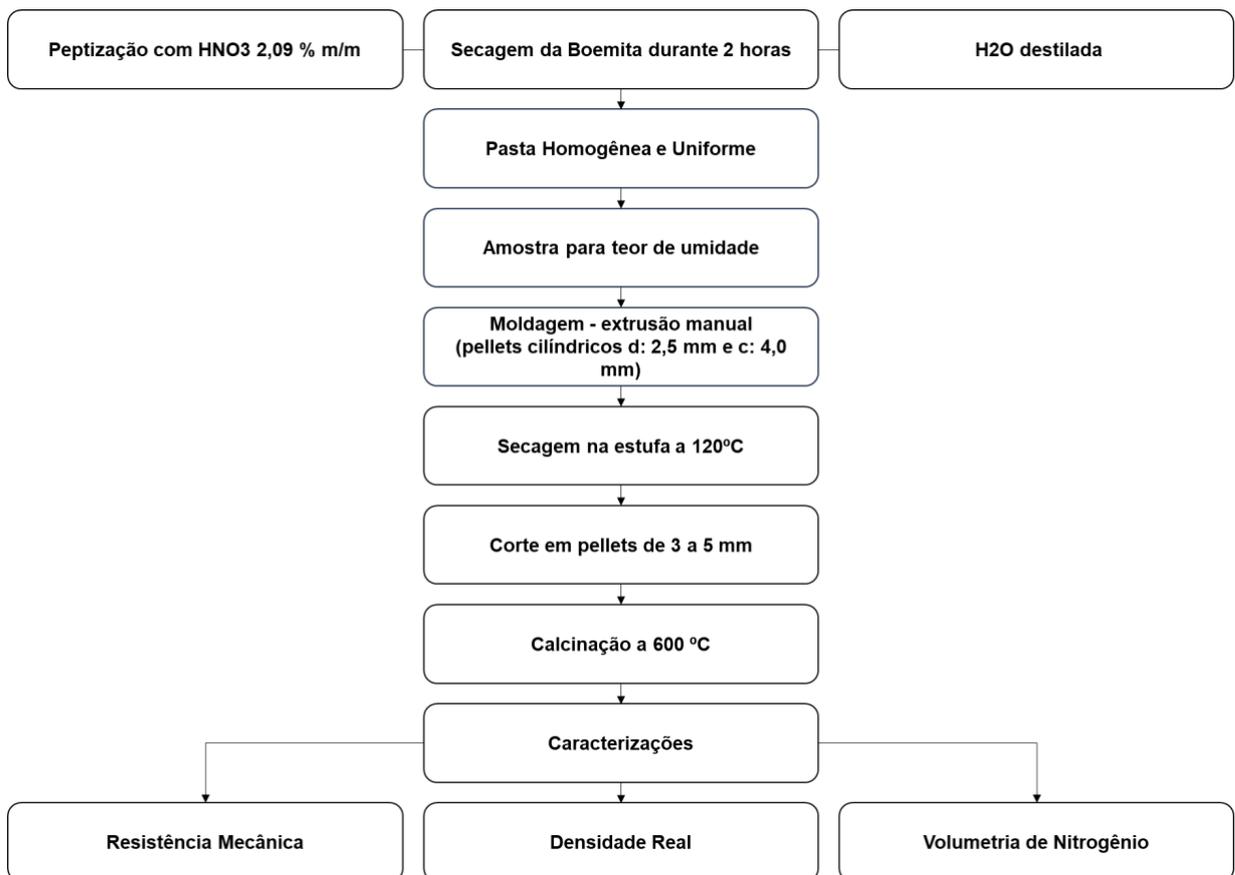
O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) se baseia na adsorção física de uma molécula em uma superfície sólida e na análise da quantidade adsorvida em diferentes pressões parciais de N_2 . A partir desses dados, é possível calcular a área (interna e externamente) específica de materiais porosos. O método BET é amplamente utilizado em diversas áreas, como ciência dos materiais, indústria química e farmacêutica, pois fornece informações importantes sobre a porosidade e a atividade de superfície (Costenaro *et al.*, 2010). As faixas de medição do equipamento utilizado (Figura 6) é mesoporos (20 Å a 500 Å). Uma parcela também inicial da faixa de macroporos (entre 500 Å e 1000 Å) pode ser determinada no equipamento utilizado.

Figura 6- Equipamento de volumetria de nitrogênio BET MESO 400, marca JWGB.



Fonte: Autor.

Fluxograma 1- Processo de preparação do suporte de catalisador envolvendo as etapas de peptização e moldagem da boemita sem aditivo.



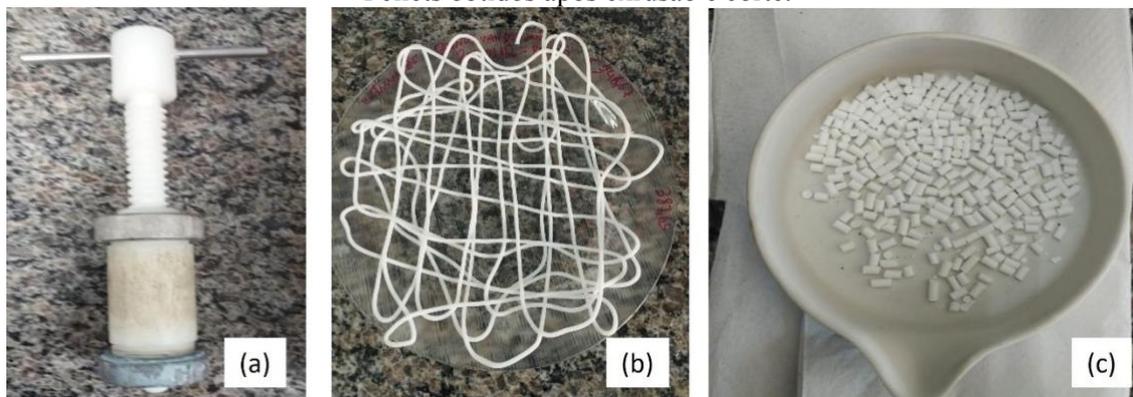
Fonte: Autor.

4.3 Método de peptização e moldagem do hidróxido de alumínio sem aditivo

O processo de peptização foi realizado pela mistura do pó de hidróxido de alumínio (boemita) seco e um agente peptizante (ácido nítrico 2,09 % v/v), adicionado lentamente até a obtenção de uma pasta homogênea e uniforme. Inicialmente, foi adicionado uma solução de ácido nítrico gota a gota com auxílio de pipeta Pasteur sobre 30 g de boemita previamente seco a 120 °C, mantendo-se movimentos manuais constantes de maceração com um pistilo de porcelana até se obter uma pasta que possibilitasse a conformação por extrusão em extrusora manual. Após esse procedimento, foi realizado o processo de extrusão da pasta precursora usando uma extrusora manual (Figura 7a) com matriz cilíndrica de 2,5 mm de diâmetro do capilar. A peptização e moldagem (extrusão) da pasta precursora foram realizadas em duplicata para melhor confiabilidade dos resultados encontrados. O material extrudado foi seco em estufa com circulação de ar a 120 °C durante 12 h. Em seguida, passou por um processo de corte manual de 3 a 5 mm de comprimento para obtenção de pellets. Por fim, os pellets foram calcinados à temperatura de 600 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min, e patamar de 5 h e caracterizados quanto ao volume, à porosidade e área específica pela técnica de volumetria de nitrogênio (BET) modelo Meso 400, marca JWGB), densidade real usando o equipamento de picnômetro a Hélio (Ultracyc 1200e, V5.04) resistência à compressão individual dos pellets usando um dinamômetro da Chatillon LTCM-100, todas as caracterizações conforme a norma ASTM.

O material obtido após extrusão (Figura 7b) foi seco em estufa com circulação de ar a 120°C durante doze horas. Depois desse período, o material foi pesado em balança analítica para a determinação do teor de-umidade. Em seguida, passou por um processo de corte manual para obtenção de pellets (suporte) cortados com dimensão entre 3 e 5 mm de comprimento (Figura 7c). Por fim, os pellets foram calcinados a 600°C durante 300 minutos, sob uma taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar a 600°C de 300 min.

Figura 7- (a) Extrusora manual. (b) Massa obtida durante a extrusão de boemita sem aditivo e (c) Pellets obtidos após extrusão e corte.



Fonte: Autor.

Para os cálculos de umidade teórica e umidade extrudado do suporte foram utilizadas as equações abaixo:

- Umidade perdida na extrusão

$$\% \text{ umidade teórica} = \frac{\text{massa líquido}}{\text{massa total}} * 100\% =$$

- Umidade após Gral & Pistilo

$$\% \text{ umidade} = \frac{\text{massa úmida} - \text{massa seca}}{\text{massa úmida}} * 100\% =$$

4.4 Método de caracterização do hidróxido de alumínio sem aditivo

No que se refere à densitometria real, essa é uma técnica aplicada em diversas áreas, como na medicina, para a avaliação da densidade óssea, e na indústria, para determinar, sobretudo, a densidade de materiais sólidos, seguindo a ABNT NBR ISO/IEC 17025 (Associação Brasileira de Normas Técnicas [ABNT], 2017). Ela a relação entre sua massa e o volume real, excluindo quaisquer espaços vazios e considerando ausência de poros fechados internamente nas partículas. Essa abordagem permite calcular o volume ocupado por um determinado material ao comparar as variações de pressão de hélio nas câmaras da amostra e de uma câmara com volume calibrado. A escolha do hélio se deve à sua natureza inerte gás nobre incolor, inodoro, insípido, não inflamável e não tóxico. Além disso, sua natureza inerte é valiosa em técnicas analíticas, como porosimetria, devido à baixa interação com amostras,

permitindo medições precisas de porosidade. No caso deste trabalho, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 120 °C por 3 horas para garantir que a umidade não interfira nos resultados. Após esse processo de tratamento térmico, as amostras foram colocadas em um dessecador a vácuo. Enquanto isso o equipamento é calibrado com auxílio de uma esfera metálica não porosa de volume conhecido (Figura 8). Após essa calibração, iniciam-se as análises das amostras, realizando dez determinações para cada uma delas.

Figura 8- Equipamento de picnômetro a Helio (Ultrapyc 1200e, V5.04).



Fonte: Autor.

Também no caso dos ensaios de resistência mecânica à compressão, as amostras dos extrudados calcinados foram submetidas a um tratamento térmico a 120 °C por 3 horas para garantir que a umidade não interferisse nos resultados. Após esse processo de tratamento térmico, as amostras foram colocadas em um pesa-filtro para que não tivesse contato com a umidade do ar. O equipamento utilizado nos ensaios de resistência mecânica foi um dinamômetro (Figura 9) e os testes seguiram a norma D6175 (ATSM 41982/82) (American Society...[ASTM], 1982). O equipamento usado realiza testes de resistência ao esmagamento pela compressão individual.

Figura 9- Equipamento de dinamometria (marca Chatillon, modelo LTCM-100) para determinar a resistência mecânica à compressão individual dos pellets.



Fonte: LABCAT.

Inicialmente foram realizadas as medições de diâmetro e comprimento dos pellets com auxílio de um paquímetro. Após a medida, o pellet é colocado em um suporte do equipamento. Em seguida, um dinamômetro o pressiona a velocidade constante entre duas placas paralelas até a sua quebra. Os valores das análises são dados em quilograma força (kgf ou N), com uma média dos valores obtidos para um conjunto de 25 pellets.

4.5 Seleção e características dos aditivos

Os aditivos dispersantes avaliados foram (Darvan, ácido cítrico, silicato de sódio, FS 40, FS 60 e FS 65) e materiais coloidais (Micropolish e Sicol). As características desses aditivos, preparados ou fornecidos pelos fabricantes são apresentadas na Tabela.

Tabela 1- Características dos aditivos dispersantes e materiais coloidais usados na preparação das pastas extrudadas.

Nome comercial	Apresentação/fabricante	Composição química	Característica iônica	Concentração g/mL
Darvan-7NS	Pó branco, Vanderbilt Minerals	Polimetacrilato de sódio	aniônico	0,1
Ácido cítrico	Grânulos branco, Dinâmica	Ácido cítrico	aniônico	0,1
Silicato de sódio	Pó branco, Dinâmica	Silicato de sódio	aniônico	0,1
Castament FS 40	Pó Amarelado, Basf	Polímeros família poliglicol	aniônico	0,002
Castament FS 60	Pó Amarelado, Basf	Polímeros família poliglicol	aniônico	0,02
Castament FS 65	Pó Amarelado, Basf	Polímeros família poliglicol	aniônico	0,02
Micropolish	Suspensão coloidal, Instrumental	Alumina	-	0,03
Sicol	Suspensão coloidal, Unaprosil	Sílica	-	0,03

Fonte: Autor.

Inicialmente, suspensões aquosas de hidróxido de alumínio, boemita (1 grama de boemita e 19,6 mL de água) foram preparadas para medições do potencial zeta sem e com aditivos em determinados teores.

Cabe aqui ressaltar que, o potencial zeta é uma medida da carga elétrica das partículas em suspensão e é crucial para entender o comportamento e a estabilidade desses sistemas.

A análise de potencial zeta oferece informações valiosas sobre a interação e o comportamento das partículas em suspensão, permitindo otimizar processos e melhorar a qualidade dos produtos. Além disso, a técnica requer apenas uma pequena quantidade de amostra, tornando-a eficiente e econômica.

As concentrações estabelecidas neste trabalho foram baseadas em um artigo, onde no mesmo foram mencionadas quantidades para cada aditivo dispersante selecionado para as medições de potencial zeta.

A técnica é poderosa para determinar o potencial zeta, sobretudo, em suspensões coloidais. Ele fornece informações essenciais sobre a carga elétrica das partículas, que é

fundamental para entender e controlar a estabilidade de sistemas coloidais presentes em diversos processos industriais. Ao utilizar esse método, é possível otimizar processos e garantir a qualidade dos produtos coloidais.

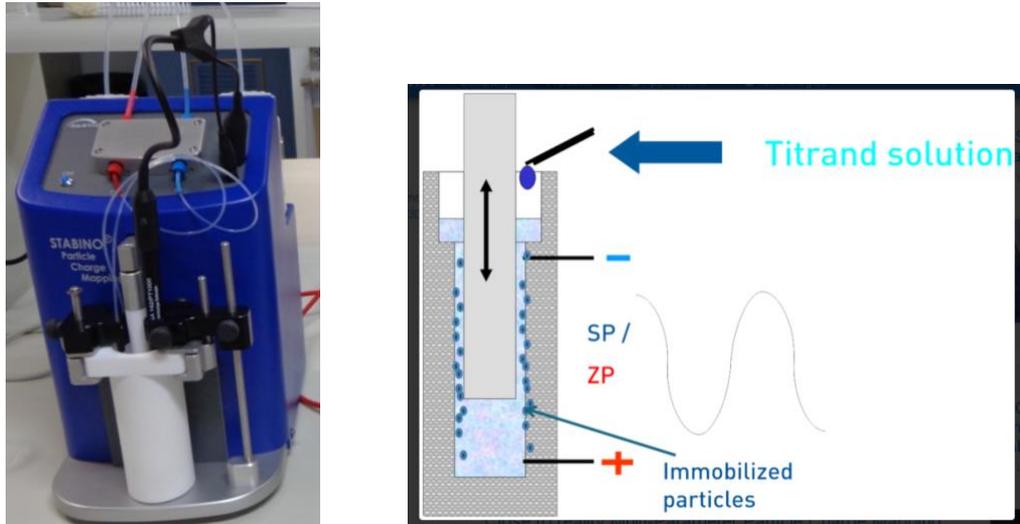
O equipamento utilizado para medir o potencial zeta foi o Stabino, Particle Metrix GmbH. O Stabino® é composto por uma câmara de PTFE cilíndrica (porta amostra) com um pistão oscilante, ambos carregando apenas uma carga aniônica muito pequena na superfície (Figura10). A adição da solução titulante é controlada por meio de duas bombas de titulação de precisão incorporadas que fornecem a solução de titulação de um ou do outro reservatório. Uma fração das partículas na célula é imobilizada na superfície da parede. Portanto, com o movimento do pistão Dv , a camada difusa (móvel) da dupla camada elétrica das partículas imobilizadas é empurrada para cima e para baixo. Essa nuvem iônica oscilante produz uma tensão alternada SP igual ao potencial de fluxo nos dois eletrodos que é proporcional ao potencial zeta das partículas (ZP). O Potencial de Interface de Partículas, tal como o potencial de fluência medido no Stabino®, representa o grau de repulsão eletrostática entre partículas e se altera com o pH, com a condutividade e o polieletrólito circundante. Qualquer um ou todos esses parâmetros pode causar uma mudança no material. O resultado da titulação é característico da amostra num determinado ambiente químico.

O potencial zeta, ZP , mV, é calculado da seguinte forma:

$$PIP = k v_0 \cdot \epsilon \cdot ZP / \eta$$

onde PIP é o potencial de interface da partícula, k é constante, v_0 é a velocidade máxima do líquido, ϵ é a constante dielétrica e η é a viscosidade do líquido.

Figura 10- Equipamento para a determinação de Potencial zeta e esquema de célula de amostra com pistão oscilante e potencial de fluxo oscilante SP.



Fonte: Manual do equipamento.

Medidas de potencial zeta em função do pH também foram realizadas para suspensões aquosas de boemita (1 grama de boemita e 19,6 mL de água) contendo diferentes teores de aditivos selecionados. As medidas foram realizadas em função da adição de ácido nítrico (2,09 % v/v) à suspensão contendo ou não os aditivos.

Quanto às determinações das distribuição de tamanho de partículas por difração a laser, as medidas foram realizadas empregando suspensões contendo 1 grama de boemita em 100mL de água) contendo ou não os aditivos selecionados em diferentes concentrações, utilizando o equipamento Microtrac (S3550), Figura 11.

Figura 11- Equipamento para a determinação de distribuição de tamanho de partículas a laser.



Fonte: Autor.

Em diversas áreas da química, a determinação do tamanho de partícula é fundamental para entender as propriedades e o desempenho de uma determinada substância. Em muitos casos, o tamanho das partículas pode afetar as características como solubilidade, estabilidade, reatividade química, absorção e propriedades ópticas. O tamanho de partícula pode influenciar a estabilidade de formulações, como emulsões e suspensões, pois partículas maiores têm maior tendência a sedimentar. A medição e controle do tamanho de partícula são essenciais para otimizar processos de fabricação, melhorar a qualidade do produto e garantir o desempenho desejado em várias indústrias.

A técnica amplamente utilizada é a difração a laser, que mede o tamanho das partículas com base no espalhamento da luz. Essa técnica fornece informações rápidas e precisas sobre o tamanho médio e a distribuição de partículas em uma amostra.

Por fim, os parâmetros reológicos da pasta preparada durante a etapa de dispersão sem aditivo, assim como daquelas contendo os aditivos, com teores selecionados, foram avaliados utilizando um reômetro capilar (RHEO/1000, Figura 12), com uma matriz cilíndrica de diâmetro 2,5 mm e um capilar de 3,24 mm de comprimento e velocidade de avanço do êmbolo de 0,05 mm/s.

O software do Rheo 1000, oferece dados de pressão e velocidade de extrusão, parâmetros centrais para a análise das características da pasta. A partir desses dados e com o auxílio de gráficos, será calculado a média de pressão durante a extrusão em relação à velocidade de descida do pistão para as pastas preparadas contendo ou não os aditivos.

Figura 12- Reômetro capilar RHEO/1000.



Fonte: Laboratório de Catálise Heterogênea – LABCAT – IP&D/UNIVAP.

O reômetro capilar RHEO/1000 foi desenvolvido pelo Laboratório de Catálise Heterogênea – LABCAT da Universidade do Vale do Paraíba. Sua estrutura básica inclui um pistão (êmbolo) que se move verticalmente no interior de um cilindro, impulsionando uma massa pastosa através do orifício de uma matriz em formato cônico. Um sensor de pressão está situado na parte inferior do cilindro, próximo à entrada da matriz. O controle da velocidade do pistão é alcançado por meio de um sistema que engloba um motorreductor, um atuador linear tipo parafuso, um medidor do tipo encoder e um controlador. Paralelamente, o sinal do sensor de pressão é conduzido até uma placa de aquisição de dados e, posteriormente, registrado em um computador. Esses dois dispositivos, responsáveis pela velocidade do pistão e pelas medições de pressão no cilindro, operam de maneira independente.

4.6 Método de peptização e moldagem do hidróxido de alumínio com aditivo

Os processos de peptização e moldagem por extrusão realizados apenas com a boemita foram repetidos adicionando os aditivos, com teores selecionados. No caso dos aditivos em pó, ou sejam, Darvan, FS 65 e as soluções de Sicol e Micropolish, esses aditivos foram adicionados ao pó de boemita antes do início da adição da solução dispersante de ácido nítrico. A boemita após ser pesagem na balança analítica foi adicionada no almofariz, o aditivo foi inserido juntamente com a boemita no almofariz e homogeneizado por 1 minuto com auxílio de uma espátula. Após o processo de mistura finalizado, foi adicionado a quantidade de água de acordo com a Tabela 2, posteriormente foi adicionado o agente peptizante (ácido nítrico 2,09 % v/v

gota a gota com auxílio de uma pipeta pasteur. Com o auxílio do pistilo foi realizado a maceração da mistura e cronometrado o tempo de maceração desde o início da mistura da massa até o início da extrusão manual, conforme apresentado na Tabela 2, não teve um controle de granulometria porém foi verificado como que a massa estava se comportando a ser macerado e a consistência para realizar a extrusão.

Finalizada essas etapas, as amostras também foram caracterizadas quanto as caracterizações mencionadas neste trabalho.

A Tabela 2 apresenta os teores avaliados (mL, %-peso de hidróxido) para os diferentes aditivos selecionados. Também são apresentadas as quantidades adicionadas da solução peptizante, de água destilada e o tempo desde o início do processo de maceração até o início da extrusão.

Tabela 2- Teor de aditivos dispersantes e materiais coloidais selecionados e características do processo de obtenção das pastas para extrusão.

Nome comercial	Teor aditivo (mL, %-p hidróxido)	Solução peptizante (g)	Água destilada (g)	Tempo (min)
Sem aditivo	-	44,78	4,48	20
Castament FS 65	0,06; 0,12	29,70	4,48	22
Castament FS 65	0,20; 0,40	28,80	4,48	21
Darvan-7NS	0,01; 0,10	32,50	4,48	19
Darvan-7NS	0,20; 2,00	41,08	4,48	23
Micropolish	0,2; 0,6	26,89	4,48	20
Micropolish	0,9; 2,7	24,11	4,48	22
Sicol	0,01; 0,03	28,88	4,48	21
Sicol	0,2; 0,6	28,76	4,48	22

Fonte: Autor.

Os resultados de Teor aditivo, (mL%-p hidróxido) esses valores foram retirados das curvas de potencial zeta apresentadas na Figura 15 e 16, considerando o volume em mL de aditivo em relação ao potencial zeta.

A Tabela 3 apresenta os dados de umidade dos pellets extrudados sem e com aditivos.

Tabela 3- Medidas de umidade para os pellets extrudados sem e com aditivos.

Nome comercial	Teor aditivo (%-p hidróxido)	Umidade Teórica (%)	Umidade Gral & Pistilo (%)	Umidade Extrudado (%)
Sem aditivo	-	62,1	60,5	60,3
Castament FS 65	0,12	51,6	49,6	49,3
Castament FS 65	0,40	49,5	49,0	48,3
Darvan-7NS	0,10	55,1	54,3	52,8
Darvan-7NS	2,00	54,2	51,7	50,9
Micropolish	0,6	52,2	51,4	51,9
Micropolish	2,7	51,6	51,4	51,1
Sicol	0,03	53,5	52,8	52,0
Sicol	0,6	51,8	50,5	50,3

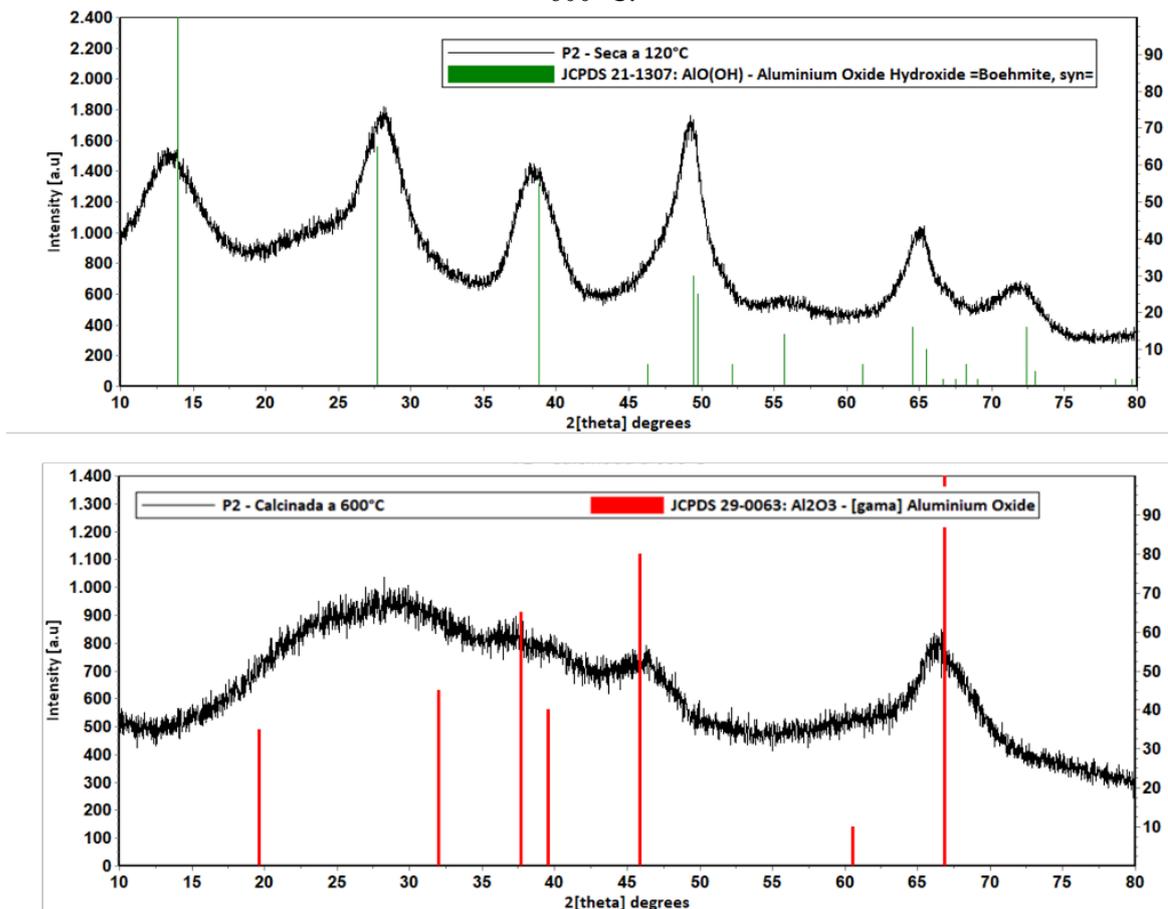
Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2 Caracterização do hidróxido de alumínio em pó após secagem e calcinação

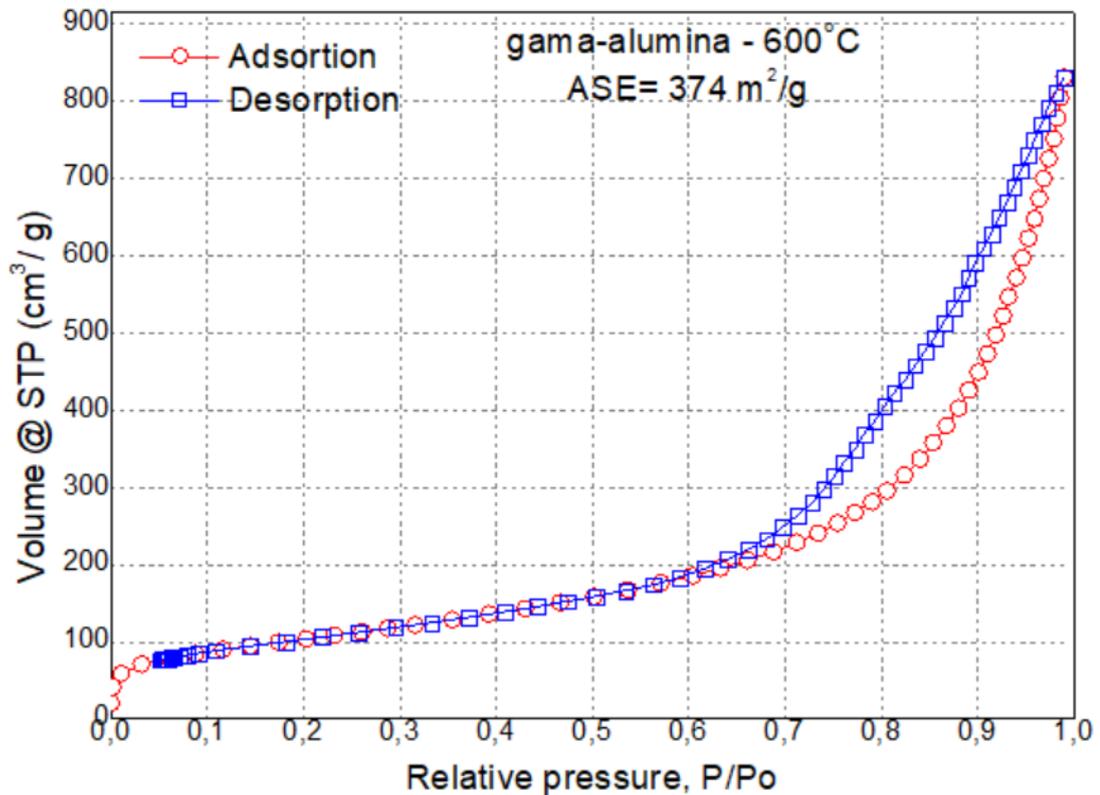
Os resultados de difratometria de raios-X (Figura 13) para as amostras de hidróxido de alumínio seco e calcinado apresentaram apenas a presença da fase boemita, $\text{AlO}(\text{OH})$ após a secagem a 120°C e a presença da fase gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) após calcinação a 600°C . A caracterização da amostra calcinada por volumetria de N_2 é apresentada na Figura 14. Além das isotermas de adsorção e dessorção, essa figura apresenta a área específica, cujo valor é muito elevado.

Figura 13- Difratogramas de raios X obtidos para o hidróxido de alumínio seco a 120°C e calcinado a 600°C .



Fonte: Autor.

Figura 14- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o óxido de alumínio (gama-alumina) calcinado a 600 °C.



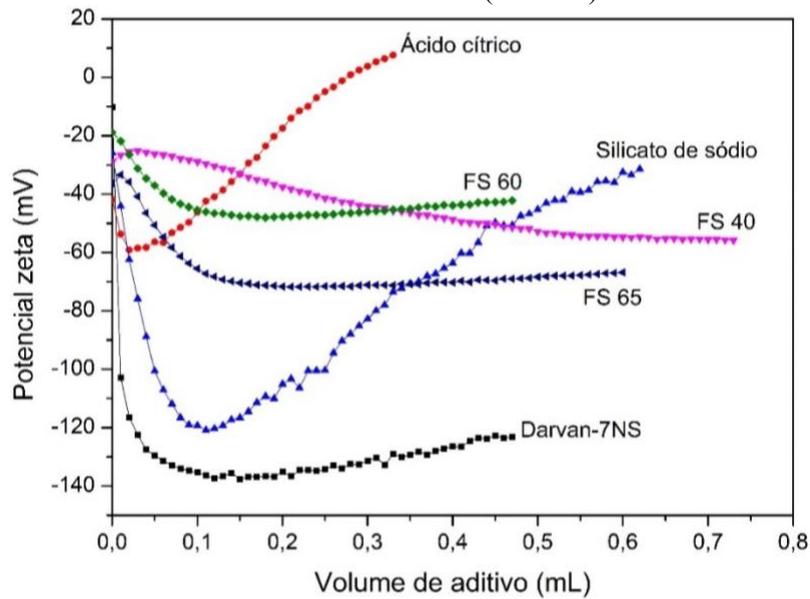
Fonte: Autor.

Conforme a classificação da IUPAC para isotermas de adsorção, a isoterma obtida na Figura 14 é do tipo V, com a presença de histerese, que se aplica para materiais mesoporosos, com diâmetro de poros na faixa entre 20 Å e 500 Å. Segundo a classificação de Boer para as diferentes formas de histerese, o formato da histerese obtida pode ser classificado como tipo H3, que indica a presença de poros em forma de cunha, cones ou placas paralelas.

5.2 Caracterização dos aditivos

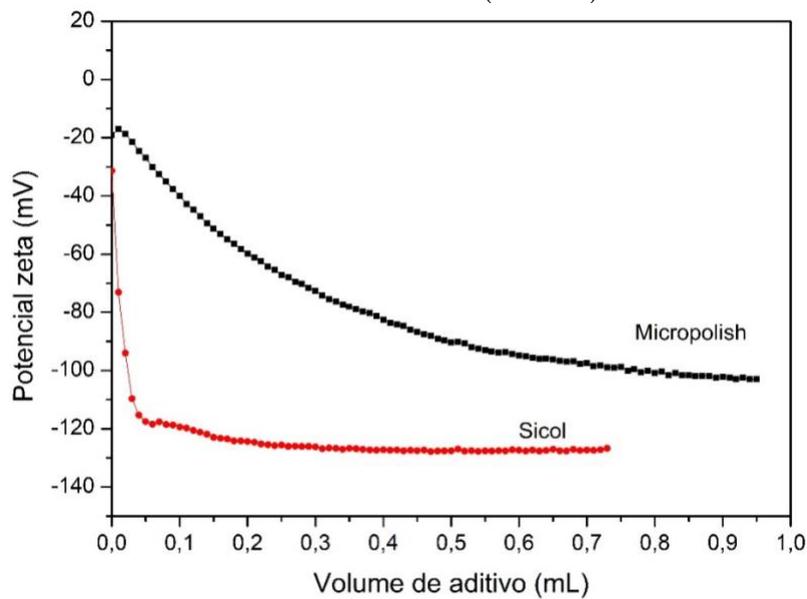
Os resultados quanto à caracterização das suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) por meio de medidas do potencial zeta em função do teor dos aditivos dispersantes e materiais coloidais são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15- Potencial zeta em função do teor de aditivos dispersantes para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita).



Fonte: Autor

Figura 16- Potencial zeta em função do teor de materiais coloidais para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita).



Fonte: Autor.

Os resultados de potencial zeta das suspensões aquosas de boemita em função do teor dos aditivos mostraram que os aditivos Darvan-7NS, FS 65, Micropolish e Sicol foram os aditivos que promoveram os valores mais negativos de potencial zeta. Por outro lado, o aditivo silicato de sódio não foi selecionado por promover uma rápida inversão no potencial.

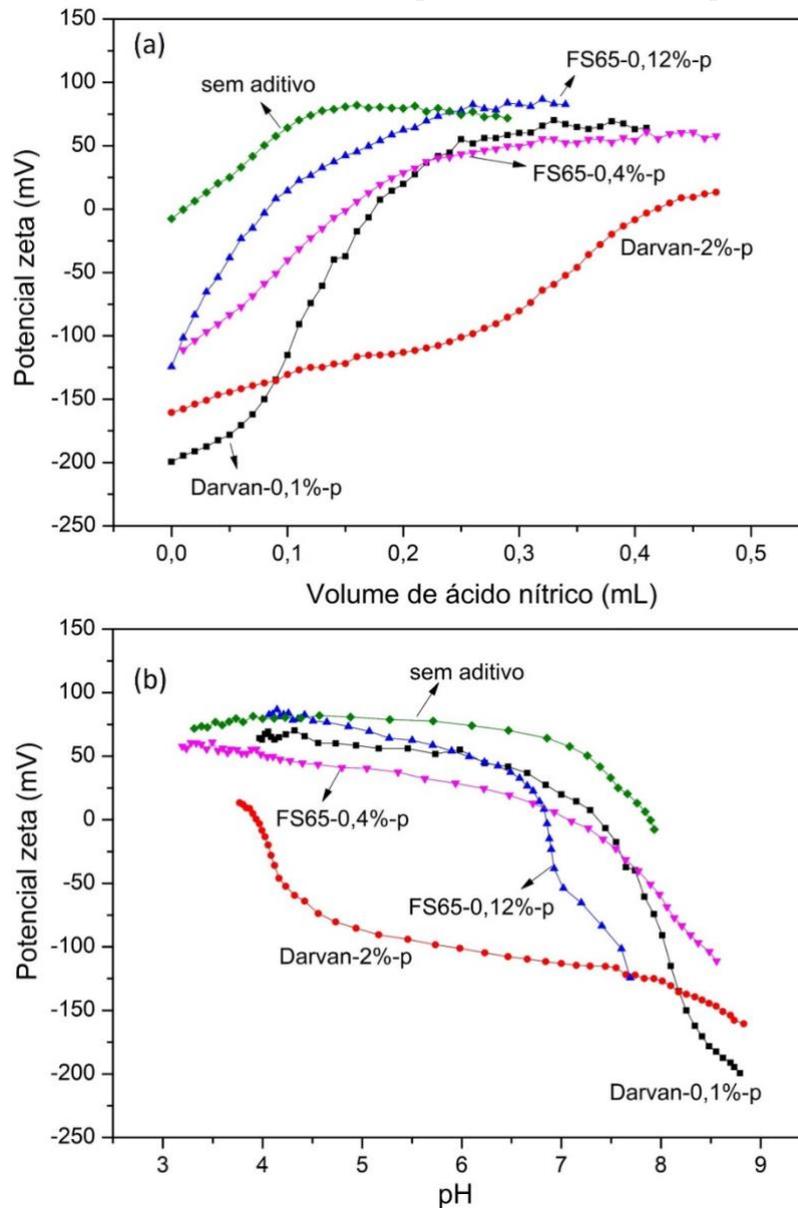
Esses resultados permitiram selecionar os aditivos mais eficientes para promover cargas na superfície das partículas e consequente estabilidade (dispersão). A adsorção dos aditivos na superfície das partículas resulta em uma maior repulsão entre elas, com diminuição da viscosidade por meio do campo eletrostático. Sabe-se que a adsorção de uma molécula carregada eletricamente em uma partícula altera sua distribuição de carga superficial. A carga superficial é determinada pelo equilíbrio entre a carga gerada pela reação e o meio e a carga elétrica associada à molécula adsorvida (Oliveira, 2000).

No presente estudo, quanto aos aditivos, foram selecionados polieletrólitos dispersantes à base de policarboxilato e polimetacrilato. Esses aditivos se destacam por sua capacidade de promover a estabilização eletrostática (Carneiro, 2012). Nesse mecanismo de estabilização, o polímero adsorvido nas partículas atua como um polieletrólito que se dissocia na fase líquida, gerando íons que introduzem uma força de repulsão eletrostática. Essa força se combina com o efeito estérico, que é induzido pela adsorção do polímero na superfície das partículas. O polímero adsorvido possui uma cadeia molecular suficientemente longa para dificultar, por meio de impedimento físico, a aproximação das partículas nas regiões em que predominam as forças de van der Waals (Silva, 2008; Freitas Junior *et al.*, 2006).

No que se referem às suspensões coloidais selecionadas neste trabalho, o desenvolvimento de cargas, e consequente repulsão entre as partículas para manutenção da estabilidade por repulsão eletrostática, é promovida pelo ajuste do pH na faixa em que as partículas óxidas (SiO_2 , Al_2O_3) estão carregadas negativamente (Magliano; Pandolfelli, 2010).

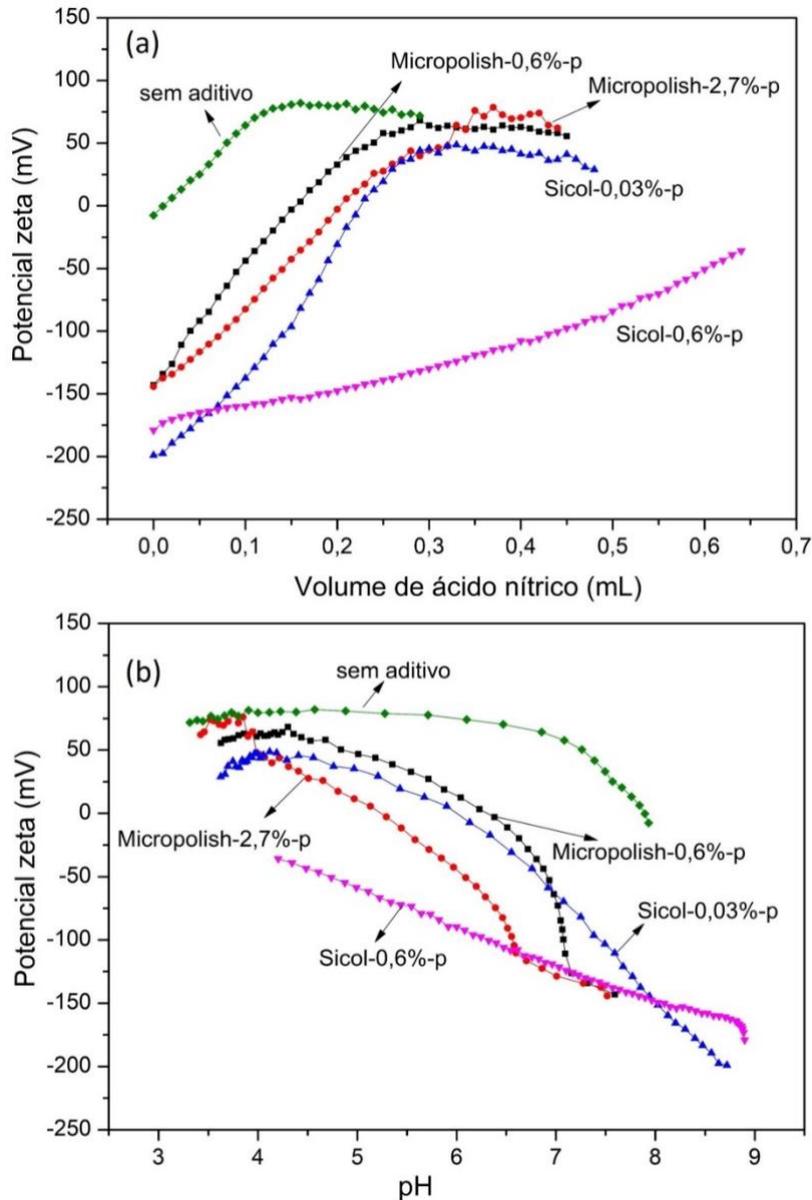
Conforme apresentado na Tabela 2, medidas de potencial zeta também foram realizadas para suspensões aquosas de boemita contendo diferentes teores dos aditivos. As medidas foram realizadas em função da adição de ácido nítrico (2,09% v/v) à suspensão contendo ou não os aditivos. Os resultados de potencial zeta em função do teor de ácido nítrico e pH são apresentados nas Figuras 17 e 18 para os aditivos dispersantes e materiais coloidais, respectivamente.

Figura 17- Potencial zeta em função (a) do teor de ácido nítrico e (b) pH para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos aditivos dispersantes seleccionados.



Fonte: Autor.

Figura 18- Potencial zeta em função (a) do teor de ácido nítrico e (b) pH para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos materiais coloidais selecionados.



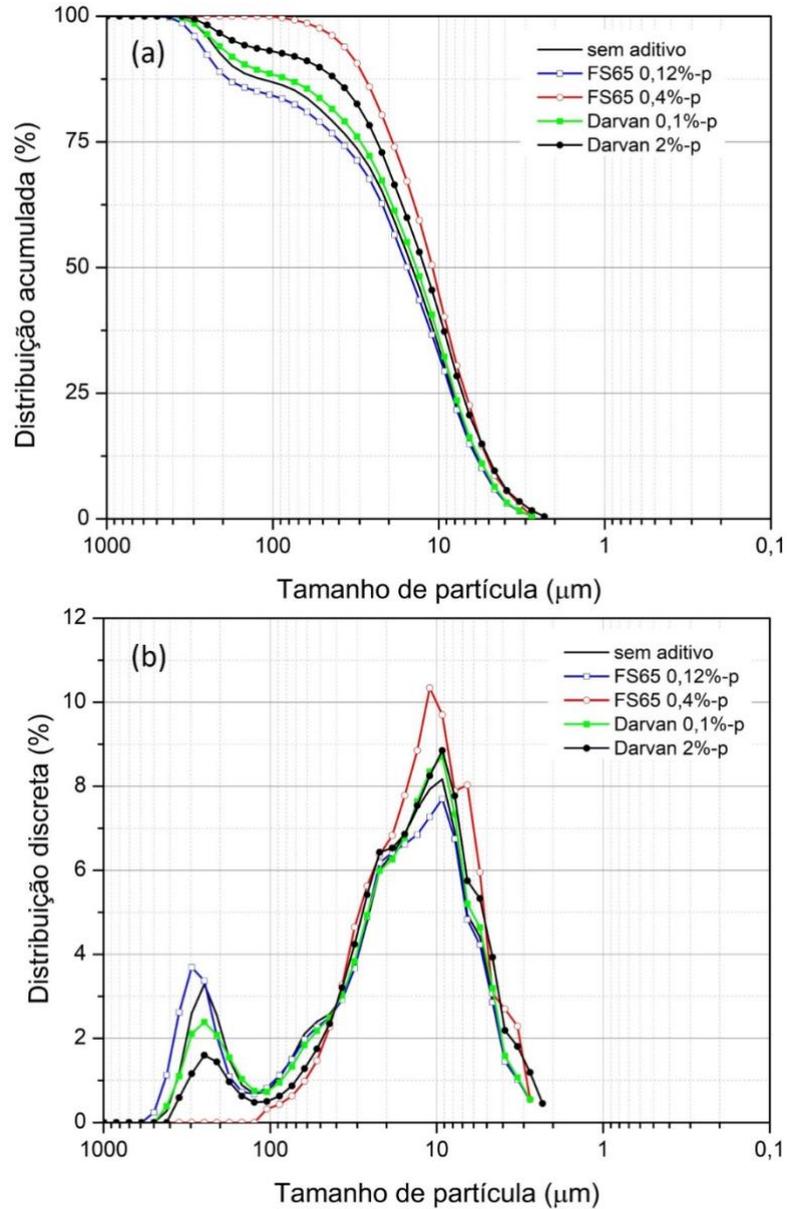
Fonte: Autor.

Observa-se que potenciais zeta mais próximos da amostra sem aditivo ou superiores são obtidos na presença dos aditivos dispersantes principalmente FS65-0,12% comparado as amostras na presença dos aditivos coloidais, com exceção da amostra Darvan-2,0%. Isso mostra que os aditivos dispersantes foram mais efetivos em estabilizar as partículas e produzir massas mais coesas no final da peptização.

Foram conduzidas análises de distribuição de tamanho de partículas em suspensões aquosas de boemita, nas quais diferentes quantidades dos aditivos foram introduzidas ou não. Os resultados referentes às distribuições acumulativa e discreta são representados nas Figuras

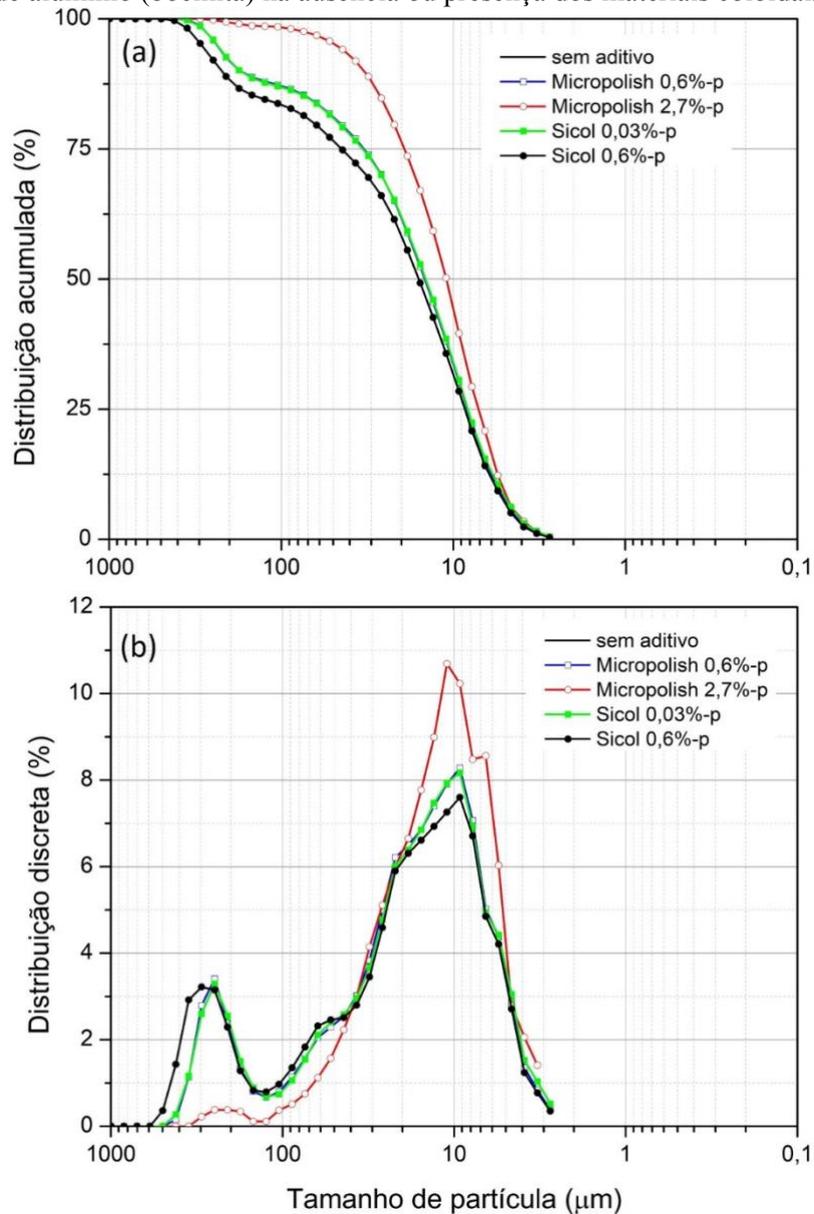
19 e 20 para os agentes dispersantes e os materiais coloidais, respectivamente. Os aditivos FS65 e Micropolish demonstraram uma pequena tendência a quantidade de partículas de maior dimensão, um efeito que, além de ser, pode contribuir para o aumento da área específica das partículas de boemita.

Figura 19- Distribuição de tamanho de partículas (a) acumulada e (b) discreta para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos aditivos dispersantes.



Fonte: Autor.

Figura 20- Distribuição de tamanho de partículas (a) acumulada e (b) discreta para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos materiais coloidais selecionados.

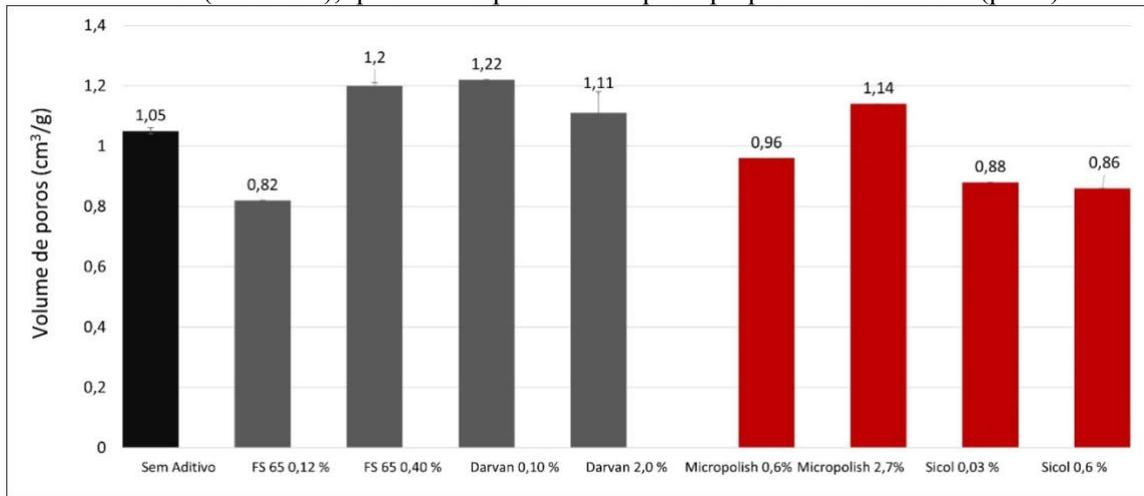


Fonte: Autor.

5.3 Caracterização do suporte de alumina conformados sem e com aditivos

Os suportes de alumina preparados após a calcinação dos pellets de hidróxido de alumínio foram analisados quanto ao volume de poros, área específica, densidade real e resistência mecânica à compressão individual. Os resultados em relação ao volume de poros estão ilustrados na Figura 21 para os suportes preparados com adição de agentes dispersantes e materiais coloidais, em comparação com o suporte preparado sem aditivos.

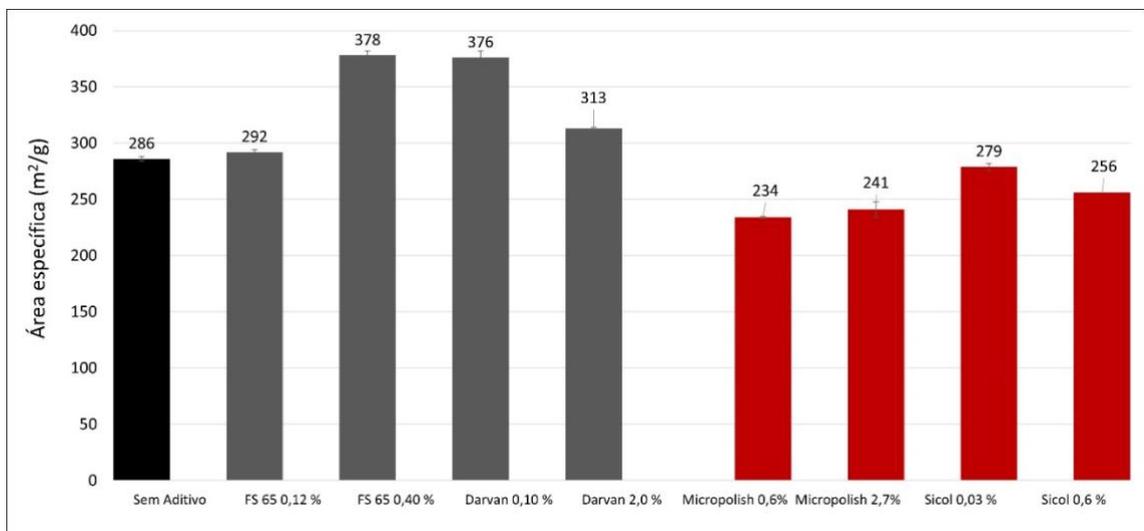
Figura 21- Volume de poros para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).



Fonte: Autor.

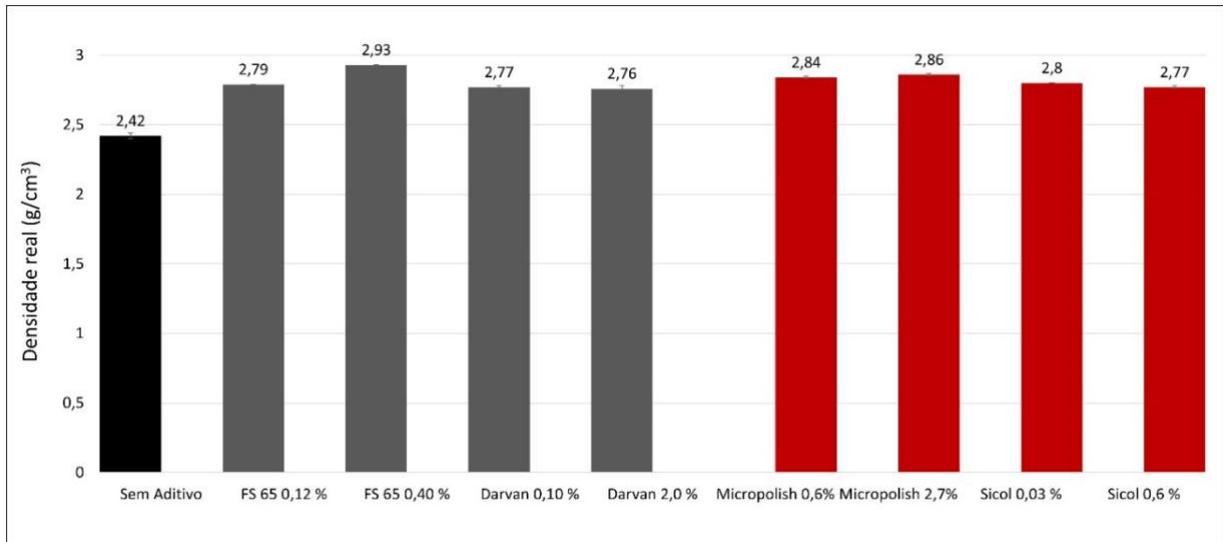
Os resultados das medições da área específica, densidade real e resistência à compressão individual estão representados nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente.

Figura 22- Área específica para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).



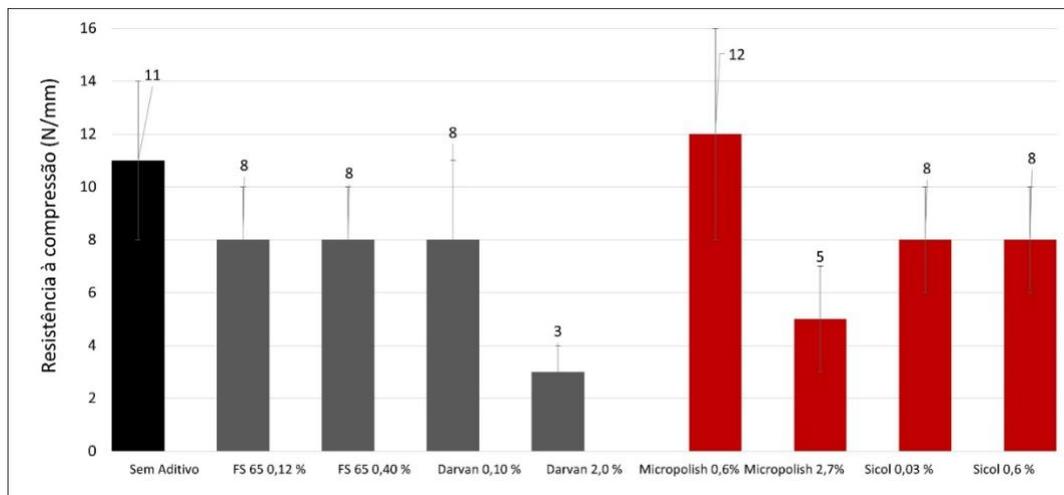
Fonte: Autor.

Figura 23- Densidade real para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).



Fonte: Autor.

Figura 24- Resistência à compressão para os suportes preparados com aditivos dispersantes (cinza) e materiais coloidais (vermelho), quando comparado ao suporte preparado sem aditivo (preto).



Fonte: Autor.

Antes de iniciar a interpretação dos resultados de caracterização estrutural e mecânica dos materiais obtidos após conformação, cabe aqui ressaltar que a preparação de suportes com maior porosidade, dependendo da dimensão desses poros, deve resultar em um aumento na área específica, mas, por outro lado, pode reduzir a resistência mecânica a compressão dos pellets. Portanto, o grande desafio na produção dos suportes de catalisadores de hidróxido de alumínio é obter uma área específica elevada e uma alta porosidade, onde a fase ativa poderá ser bem dispersa, sem que ocorra o comprometimento da resistência mecânica do pellet. Essa resistência

mecânica elevada é necessária, uma vez que o reator de refino tem dimensões consideráveis e contém toneladas de catalisadores em forma de pellets. Caso ocorra o colapso desses pellets, pode resultar em um aumento na perda de carga no processo, o que significa um maior consumo de energia.

Quanto ao volume de poros apresentado na Figura 21, pode-se notar, com a adição de alguns aditivos, uma pequena tendência em se obter valores mais elevados de volume de poros e área específica, e para outros aditivos, uma pequena tendência em se obter valores menores de volume de poros, quando esses valores são comparados com aqueles do suporte preparado sem adição dos aditivos. Contudo, deve-se deixar evidente que pequeno aumento ou redução dessas duas características texturais se encontram praticamente no limite de precisão da análise.

Entretanto as curvas de potencial zeta mostraram uma tendência de manter as cargas de repulsão entre as partículas, devido à adsorção dos aditivos dispersantes após a peptização com ácido nítrico. Uma evidência do efeito de desaglomeração das partículas foi a menor quantidade de ácido nítrico necessária para a preparação de uma massa extrudável na presença de aditivos dispersantes e materiais coloidais (Tabela 2).

Em relação ao hidróxido de alumínio sem aditivo, a presença de aglomerados de partículas pode explicar o maior consumo de ácido, uma vez que os espaços vazios dentro dos aglomerados consomem mais ácido em comparação com o necessário para revestir as superfícies de partículas individuais (desaglomeradas). Outro ponto que podemos presumir é que devido a reação sal mais base que influenciou na quantidade consumida de ácido. Em relação aos materiais coloidais, também foi observada uma redução no consumo de ácido nítrico. Uma vez que esses aditivos são adicionados na forma líquida, eles podem ter contribuído para a umectação das partículas de hidróxido, a coesão entre as partículas e a obtenção de uma pasta extrudada com menor consumo de ácido devido melhorar o empacotamento reduzindo os vazios que inicialmente foi preenchido pelo líquido.

Quanto aos valores de densidade real apresentados na Figura 23, os resultados indicam um pequeno aumento no valor da densidade real do extrudado na presença dos aditivos dispersantes e materiais coloidais. A ação dispersante do aditivo e sua adsorção na superfície do hidróxido de alumínio promovem repulsão entre as suas partículas. Assim uma possível explicação no aumento é que durante a peptização e moldagem em presença do aditivo, as partículas individuais podem se organizar de uma maneira que resulte em uma maior densificação, quando comparado as partículas aglomeradas na ausência do aditivo.

No que tange à resistência mecânica dos pellets, as adições de dispersantes ou materiais coloidais promoveram, nos dois casos, um decréscimo nos seus valores, quando comparada ao

material moldado sem aditivo. Cabe aqui ressaltar que o único aditivo que não reduziu o valor da resistência mecânica foi o Micropolish adicionado em um determinado teor, talvez pela similaridade entre as naturezas do hidróxido de alumínio e a alumina coloidal.

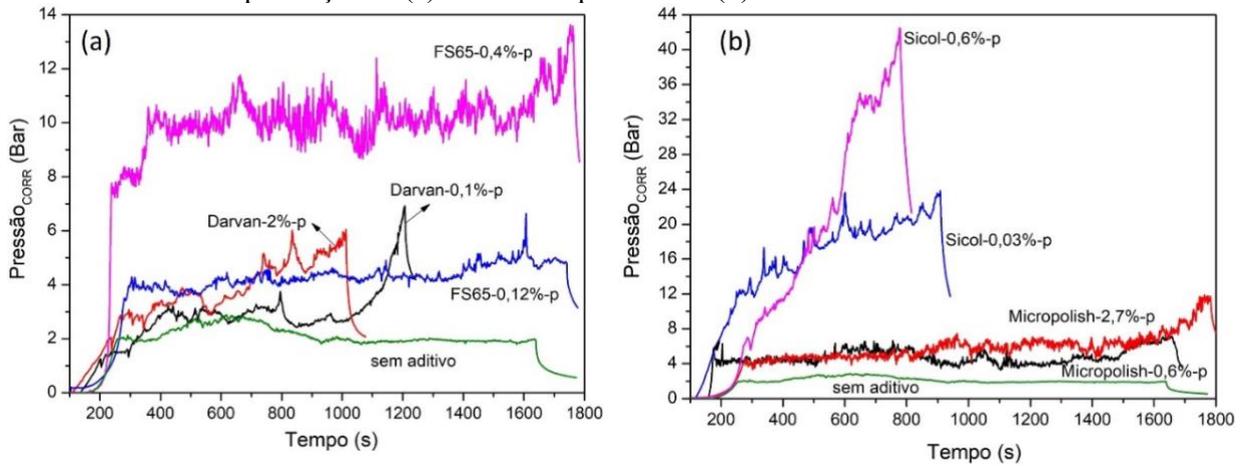
Conforme mencionado anteriormente, a melhora da resistência mecânica à compressão é fundamental porque dentro do leito catalítico, os catalisadores estão sujeitos a ações mecânicas severas, com alguns sólidos propensos a se transformarem em pós durante o seu uso e transporte. Isso também prejudica a sua aplicação em diversos processos industriais, como, por exemplo, nos grandes reatores presentes no refino de petróleo, nos quais o colapso dos pellets pode resultar em um aumento na perda de carga no leito catalítico (Souza, 2016; Silva, 2008).

5.4 Extrusão em reômetro capilar das pastas de hidróxido de alumínio sem e com aditivo após o processo de peptização

Além da extrusão em uma extrusora manual (Figura 7a), as pastas de boemita sem aditivo ou contendo diferentes teores dos aditivos apresentados na (Tabela 2) foram conformadas após peptização, empregando um reômetro capilar (Figura 12). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 25. Esse reômetro, desenvolvido no LABCAT, foi empregado para avaliar a extrubalidade da pasta obtida na peptização, principalmente no que se referem à presença ou não de fenômenos de exsudação e aos níveis e instabilidades na pressão gerada durante a conformação. Outras características reológicas, tal como, por exemplo, a viscosidade, não foi determinada, uma vez que para esse fim inúmeros testes seriam necessários, consequentemente a preparação de uma grande quantidade de material. Portanto, foram realizados apenas alguns testes exploratórios. As curvas apresentadas na Figura 27 evidenciam que todos os aditivos causaram um aumento na pressão durante a extrusão e um aumento na instabilidade no sinal da pressão gerada durante o processo de conformação. As menores instabilidades foram geradas nas pastas contendo os aditivos Micropolish e FS65-0,12%-p, podendo caracterizar uma pasta mais homogênea. Cabe ressaltar que em diversos casos fica evidente na Figura 27 que ocorreu o fenômeno de exsudação, que ocorre em função de uma peptização ineficiente ou contendo um excesso de líquido. É importante observar o fenômeno de exsudação, ou seja, o fenômeno migratório da água existente na composição para a superfície, caracterizado pelo aumento contínuo da pressão durante a extrusão, com maior intensidade no caso do Sicol, e menor intensidade, para o Darvan. A redução dos teores de umidade das pastas após a extrusão (resto do reômetro), apresentados na Tabela 4, corrobora

com a tendência da perda de líquido durante a conformação.

Figura 25- Testes de extrudabilidade da pasta de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos (a) aditivos dispersantes e (b) materiais coloidais.



Fonte: Autor.

Na Tabela 4, observa-se uma pequenas reduções dos teores de umidade desses materiais após a extrusão, sobretudo aqueles que sofreram exsudação (Darvan-7NS e Sicol) enquanto os outros praticamente, mantêm o mesmos teores de umidade, o que corrobora a presença ou não do fenômeno de exsudação ocorrido para estes materiais.

Tabela 4- Teores de umidade de aditivos dispersantes e materiais coloidais, para 100 g de boemita, antes e após a extrusão.

Nome comercial	Teor aditivo (%-p hidróxido)	Teor de umidade antes da extrusão (g)	Teor de umidade Após extrusão (%) (resto do reômetro)
Sem aditivo	-	66,6	66,2
Castament FS 65	0,12	57,3	58,3
Castament FS 65	0,40	62,1	62,6
7NS Darvan-	0,10	64,6	61,1
Darvan-7NS	2,00	69,1	65,5
Micropolish	0,60	65,9	65,6
Micropolish	2,70	62,5	61,2
Sicol	0,03	63,6	60,6
Sicol	0,60	60,9	58,9

Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho procurou entender a influência de aditivos dispersantes e materiais coloidais na extrusão da pasta precursora de alumina, a partir da adição de aditivos. Verificou-se que a extrudabilidade da pasta não foi melhorada, fenômenos de exsudação e instabilidades na pressão durante a extrusão foram observadas.

O aumento da resistência mecânica a compressão que foi proposto neste trabalho não foi possível ser alcançado com as condições empregadas. Foi possível verificar que os resultados de resistência mecânica diminuíram em relação a amostra controle sem aditivo exceto o Micropolish 0,6 % que apresentou um resultado maior.

Com base nos resultados experimentais foi possível concluir em relação:

- a) Ao processo de extrusão:
 - Potencial zeta: Os aditivos dispersantes foram mais efetivos em estabilizar as partículas e produzir massas mais coesas no final da peptização, pois, apresentaram potenciais zeta mais longe e menor da amostra sem aditivo ou superiores.

- b) Ao processo de peptização e moldagem
 - A adição dos aditivos dispersantes e materiais coloidais acarretaram na redução no volume de ácido usado para a preparação da pasta, evidenciando o efeito da desaglomeração das partículas ou molhamento das partículas de hidróxido. Este efeito foi mais evidente na presença do material coloidal, Micropolish.

- c) às características texturais:
 - Área específica e volume de poros: No caso dos dispersantes, observou-se uma pequena tendência no aumento dos valores de área específica e de volume de poros, indicando uma tendência nos efeitos da dispersão das partículas sobre as características texturais dos suportes. Esse resultado é de grande relevância quando a aplicação é em reações catalíticas heterogêneas e deverá ser investigada futuramente.

- d) À densidade real: A presença dos aditivos dispersantes e dos materiais coloidais,

indicaram um pequeno aumento no valor da densidade real do extrudado, uma vez que ocorre a repulsão entre as suas partículas, podendo se organizar de uma maneira que resulte em uma maior densificação, quando comparado as partículas aglomeradas na ausência do aditivo.

e) À resistência mecânica: As adições de dispersantes ou materiais coloidais promoveram um decréscimo dessa propriedade, quando comparada ao material moldado sem aditivo. Apesar de ser um resultado ruim, ele corrobora com os aumentos nos valores de volume de poros e área específica dos materiais contendo dispersantes. Contudo, em função da elevada dispersão nos valores de resistência mecânica, dispersão está associada a heterogeneidade da amostra, experimentos complementares terão que ser realizados futuramente.

Caracterização da pasta após do processo de extrusão:

f) À extrusão em reômetro capilar:

- O fenômeno de exsudação apresentou maior intensidade no material coloidal, Sicol, e com menor intensidade, para o dispersante, Darvan. Ambos corroboram com os teores de umidade das pastas antes e após a extrusão, que indicam a tendência da perda de líquido durante a conformação;
- As instabilidades da pressão podem ser o indicativo de uma má homogeneização da pasta durante a peptização;
- As curvas mostram que melhores condições de extrudabilidade foram obtidas com a adição de Micropolish e FS65-0,12%-p;

Em síntese, os resultados mostram a dificuldade na preparação da pasta a fim de compatibilizar as características de extrudabilidade da pasta com as propriedades texturais e mecânicas do suporte.

Sugestão para trabalhos futuros:

A fim de melhorar a extrudabilidade da pasta e as características mecânicas do material moldado:

- Avaliar novos aditivos, coloidais ou não, adicionados em diferentes concentrações;
- Propor novos métodos de mistura dos aditivos (impregnação em excesso);

- Realizar a maceração em misturador tipo sigma, deste modo eliminando o efeito da variável maceração manual;

- Avaliar o efeito do tempo de maceração, para melhorar a homogeneização dos aditivos dispersantes e partículas coloidais ao hidróxido de alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 – **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 4179/82: **Test Method for Single Pellet Crush Strength of Firmed Catalyst**, 1982.

AUERKARI, P. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. Espoo: Technical Research Centre of Finland, 1996.

CARNEIRO, M. G. S. **Preparação de um suporte de catalisador industrial estudos das etapas de peptização e moldagem por extrusão nas suas propriedades mecânicas e texturais**. São José dos Campos, 2012. 32 f. Trabalho de conclusão (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba, Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <http://biblioteca.univap.br//dados//000004/00000489.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2023.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COSTENARO, R. *et al.* Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos. *In:* Congresso Interno de iniciação Científica da Unicamp, 18., 2010. Campinas. **Anais...**, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010.

CUNHA, D. S. **Catalisadores Ir/ γ Al₂O₃**: interação metal-suporte. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1995.

FIGUEIREDO C. M. C.; MORGADO E. J., MOURE G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 40, p. 67-78, 1997.

FREITAS JUNIOR, J. A. *et al.* **Efeito dos custos dos aditivos superplastificantes em concretos de alta resistência**, utilizando materiais da região metropolitana de Curitiba. *In:* CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 48., 2006. Rio de Janeiro. **Anais...**, Rio de Janeiro: IBRACON, 2006.

HART, L.D. Alumina chemicals: Science and technology handbook. Westerville: Wiley-American Ceramic Society, 1990.

LE PAGE, J. F. *et al.* **Catalyse de contact**: conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Paris: Technip, 1978. 622 p.

LIMA, Bruna Lopes Sousa de. **Influência da adição de agentes auxiliares de extrusão em pasta precursora de alumina**. São José dos Campos, SP, 2022. 56 f. Trabalho de graduação (Bacharelado em Química) - Universidade do Vale do Paraíba, Faculdade de Educação e Artes, São José dos Campos, 2022 Disponível em: <http://biblioteca.univap.br//dados//00006a/00006a8f.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2023.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368–375, 2010.

MACKENZIE, K. J. D. *et al.* Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃. **Thermochimica Acta**, n. 359, p. 87-94, 2000.

OLIVEIRA, I. R. *et al.* **Dispersão e Empacotamento de Partículas**. São Paulo: Editora Fazendo Arte, 2000.

PONCELET, G.; GRANGE, P.; JACOB, P.A. **Preparation of Catalysts III**: Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts. New York: Elsevier Science Publishers, 1983. p. 523.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. v. 2. São Paulo: Makron Books, 1994.

SANTOS, P. S. *et al.* Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.

SANTOS, E. *et al.* Effect of water temperature on the ultra low friction coefficient of Si₃N₄-Al₂O₃ sliding pair. *In*: FIRST INTERNATIONAL BRAZIL CONFERENCE ON TRIBOLOGY TRIBOBR-2010 AND 2ND INTERNACIONAL TRIBOLOGY SYMPOSIUM OF IFToMM, 1., 2010. Rio de Janeiro. **Proceedings...**, Rio de Janeiro, 2010.

SHIRAI, T. *et al.* Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. v. 9, p. 23-31, 2009.

SILVA, J. B. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. Tese (Doutorado) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SOUZA A. C. Influência da Peptização na Etapa de Moldagem da Alumina. *In*: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 14., 2010, São José dos Campos. **Anais...**, São José dos Campos: UniVap, 2010.

SOUZA, Adriane Damasceno Vieira de. **Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização**. 2016. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

WACHS, I. E. Recent Conceptual Advances in the Catalysis Science of Mixed Metal Oxide Catalytic Material. **Catalysis Today**, v. 100, 2005, p. 79 – 94.