

ANÁLISE REOLÓGICA DE PASTAS CERÂMICAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO POR EXTRUSÃO DE SUPORTE PARA CATALISADORES

J.E.L. da Silva Junior, Márcio da S. Carvalho

Departamento de Engenharia Mecânica, DEM, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro RJ, 22453-900.

Palavras-chave: catalisador de hidrorrefino, extrusão, pasta cerâmica.

RESUMO

A crescente necessidade de processar óleos cada vez mais pesados e a forte pressão da sociedade por produtos de petróleo de melhor desempenho e menos danosos ao meio ambiente têm levado à procura de melhores formulações de catalisadores de hidrorrefino. A otimização da etapa de hidroprocessamento e o desenvolvimento de catalisadores de alto desempenho são importantes para o Brasil devido à composição do petróleo de Campos.

Os catalisadores de hidrorrefino possuem um suporte cerâmico com uma microestrutura porosa, que geralmente é fabricado através da extrusão de pastas cerâmicas. A viscosidade da pasta deve estar dentro de uma determinada faixa; se for muito alta, a pasta pode bloquear a matriz de extrusão e se for muito baixa, o extrudado não terá a resistência mecânica necessária para manter a sua forma. A pasta também deve ser homogênea e estável para evitar a segregação da fase líquida durante o processo de extrusão, e criar uma microestrutura porosa uniforme. A otimização do processo de extrusão (Benbow et al., 1987; Graczik e Gleissle, 1996; Forzatti et al., 1998) e das propriedades do extrudado geralmente é feita através de tentativa e erro em plantas piloto, o que torna o processo lento e oneroso.

No presente trabalho, o efeito das variáveis de formulação na qualidade do extrudado formado é observado. O objetivo é relacionar as propriedades reológicas das pastas com a qualidade do extrudado e assim tornar o processo de otimização da formulação mais eficiente e menos custoso. A relação entre a formulação das pastas, suas propriedades reológicas e as características de extrusão é ilustrada através da análise da influência de um agente auxiliar de extrusão, hidróxi-etil-celulose (HEC). A viscosidade das pastas é medida com um reômetro capilar. A partir dos valores de viscosidade em função da taxa de deformação, faz-se um ajuste de curvas pelo método dos mínimos quadrados, determinando-se a função viscosidade que melhor descreve o comportamento mecânico das pastas e os parâmetros reológicos a ela relacionados. As propriedades reológicas são relacionadas com as características superficiais e microestrutura (volume de poros) do extrudado.

Reômetros capilares são muito utilizados para medir propriedades reológicas de materiais de alta viscosidade e obter dados a altas taxas de cisalhamentos. O escoamento no interior do reômetro ocorre devido a um gradiente de pressão. Uma grande vantagem desses reômetros é não existir regiões de superfície livre, que podem, entre outros problemas, causar evaporação de solventes. Além disso, um outro fator que torna a utilização dos reômetros capilares muito intensa é que sua geometria é similar às dos dutos e extrusoras. Uma corrida em um reômetro capilar pode ser utilizada como um excelente teste inicial para verificar o desempenho do processo de extrusão de um determinado material.

Um esquema simplificado da geometria do reômetro capilar é mostrado na Figura 1. O fluido é colocado num barril cilíndrico de raio igual a $2R_b$, com temperatura controlada. Um pistão empurra o fluido para dentro do capilar, de diâmetro muito pequeno, igual a $2R$. É medida a diferença de pressão entre uma posição um pouco antes da entrada do capilar e a saída (pressão atmosférica). A viscosidade é calculada a partir da medição de pressão e vazão imposta.

Para obter a viscosidade é preciso calcular a taxa de deformação $\dot{\gamma} = \partial u / \partial r$ no escoamento. A taxa de deformação Newtoniana na parede é dada por:

$$\dot{\gamma}_{aw} = 4Q / \pi R^3 \quad (1)$$

Onde Q é a vazão volumétrica. Juntamente com a tensão cisalhante na parede τ_w , obtém-se a equação de Weissenberg-Rabinowitsch:

$$-\left. \frac{du}{dr} \right|_{\tau_w} = \dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{aw} \left[3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_w} \right] \quad (2)$$

Com isso pode-se avaliar a viscosidade pela expressão:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{\pi R^4 \Delta p_c}{2QL} \left(\frac{n'}{3n'+1} \right) \quad (3)$$

Onde $1/n' = d \ln Q / d \ln \Delta p_c$.

Neste trabalho, o reômetro utilizado na determinação das propriedades reológicas foi o ACER2000 (Rheometrics Scientific). Utilizou-se um capilar de 5 mm de comprimento, 1 mm de diâmetro e ângulo de entrada de 60° (diminuindo assim as perdas de entrada). O valor da viscosidade do material para cada taxa de cisalhamento, controlada através da velocidade do pistão, era calculado somente após o sinal do transdutor de pressão entrar em regime permanente. A figura 2 mostra uma curva típica de variação da tensão de cisalhamento na parede com o tempo, até o regime permanente ser atingido.

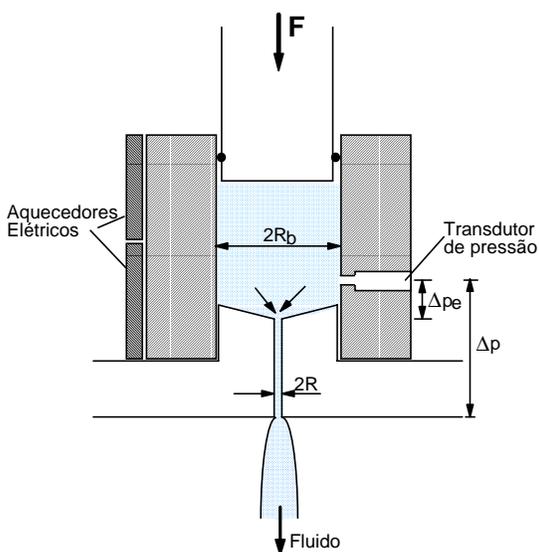


Figura 1: Esquema do reômetro capilar

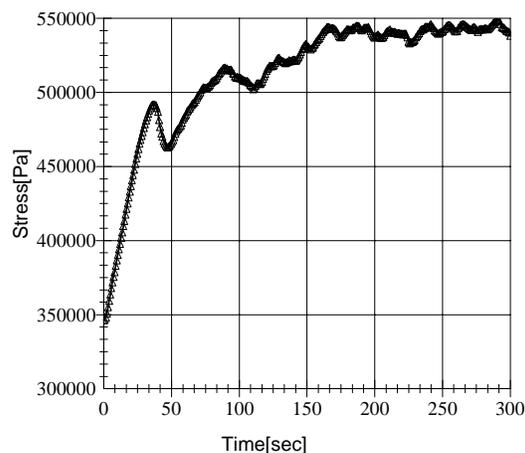


Figura 2: Curva típica da tensão de cisalhamento na parede com o tempo

A formulação das pastas cerâmicas utilizadas na manufatura de suportes de catalisadores de Hidrorrefino consiste de partículas de alumina, solução peptizante (água e ácido acético) e aditivos orgânicos (HEC e PEG) e inorgânicos (negro de fumo ou serragem). Os aditivos são utilizados para obter a microestrutura final desejada e como auxiliares de extrusão.

Neste trabalho, duas formulações são analisadas com o objetivo de determinar a influência da concentração do aditivo HEC na reologia da pasta, nas características de extrusão e na microestrutura do suporte. As composições das pastas são: Pasta A, 280 g de solução peptizante (1% Ac. Acético), 12 g de HEC e 600 g de alumina; e pasta B, 292 g da mesma sol. peptizante e 600 g de alumina; ambas tendo a relação massa sol./massa alumina de 0,487.

A inclinação da curva tensão versus taxa de cisalhamento na parede do capilar, aumentou com o acréscimo de HEC (pasta A – com HEC e pasta B sem). A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser muito bem representada por uma lei de potência (fluido “power-law”), isto é, a viscosidade é dada por $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$, onde, K é o índice de consistência e n é o índice de comportamento do fluido. Essas funções viscosidade obtidas são apresentadas na Figura 3.

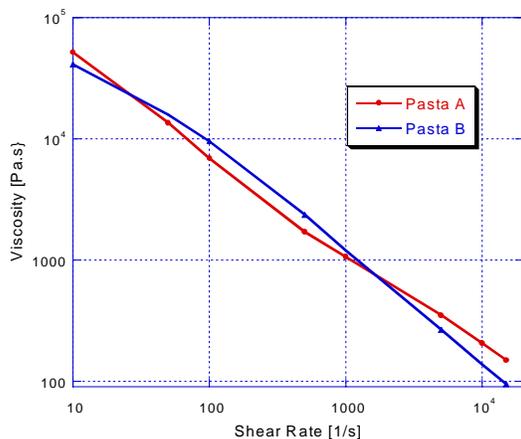


Figura 3: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento

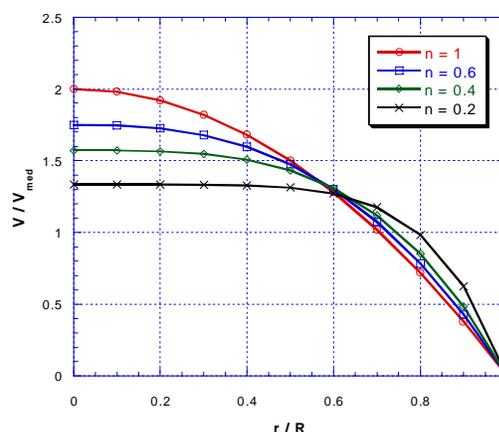


Figura 4: Perfil de velocidade em função do índice de comportamento do material

Os valores das constantes reológicas das pastas são: $k = 28,4 \times 10^4 \text{ Pa.s}^n$ e $n = 0,21$ para a pasta A, e $K = 40,9 \times 10^4 \text{ Pa.s}^n$ e $n = 0,14$ para a pasta B.

O acréscimo de HEC nas pastas acarretou uma queda no valor de K e um aumento no valor de n . O valor do índice de comportamento n possui uma influência forte na forma do perfil de velocidade no capilar. Para $n \approx 1$, o fluido possui características semelhantes a um fluido Newtoniano. Conforme n diminui, e a viscosidade cai mais acentuadamente com a taxa de deformação, o perfil de velocidade torna-se mais achatado na região central do capilar, como ilustrado na figura 4. Nestes casos, a maior parte da deformação sofrida pelo material ocorre em uma pequena camada próxima à parede. Como o material não se deforma na maior parte do escoamento, materiais de baixo n possuem boas características de extrusão (Forzatti et al., 1998). As observações da qualidade do extrudado durante as medições confirmam isto. O extrudado obtido com a pasta B apresentou características geométricas estáveis, sem a formação de defeitos de extrusão, mesmo a altas taxas de cisalhamento, diferente da Pasta A.

Este trabalho mostrou que a reometria capilar pode ser utilizada como uma importante ferramenta para testar a capacidade de um material ser extrudado. Desta forma, o processo de desenvolvimento e otimização de novas formulações de pastas cerâmicas usadas na fabricação de suportes de catalisadores torna-se mais rápido e com menor custo.

O mesmo procedimento está sendo utilizado em uma análise completa da influência dos diferentes componentes de formulação das pastas cerâmicas em sua reologia e características de extrusão. As principais variáveis sendo estudada são: tipo de misturador, tempo de mistura, tipo de alumina, razão massa solução por massa de alumina e aditivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Forzatti, G., Ballardini, D. E Sighicelli, L., 1998, “Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts”, *Catalysis Today*, vol.41, pp.87.

Benbow, J. J., Oxley, E.W. e Bridgwater, J., 1987, “The extrusion mechanics of pastes – The influence of paste formulation on extrusion parameters”, *Chemical Engineering Science*, vol.42 (9), pp.2151.

Graczyk, J. E Gleissle, W., 1996, “Rheology and Extrudability of Alumina Paste for Catalysts”, *Industrial Ceramics*, vol.16 (3), pp.199.