



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química



3D Printed Adsorbent Materials – A tool for climate change mitigation?

Pedro Jorge Cortesão Vieira de Melo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Isabel A.A.C. Esteves, Investigadora Auxiliar, Dept. Química, FCT-UNL

Coorientadores: Isabel Maria das Mercês Ferreira, Professora Associada, Dept. Materiais, FCT/UNL

Paulo J.V.D. Neves, Estudante de Doutoramento, Dept. Materiais, FCT-UNL

Setembro, 2017

3D PRINTED Adsorbent Materials – A tool for climate change mitigation?

Copyright © 2017

Pedro Jorge Cortesão Vieira de Melo

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Dr^a Isabel Esteves, à Dr^a Isabel Ferreira e ao Mestre Paulo Duarte não só por me terem dado esta oportunidade como também pelo acompanhamento e conselhos imprescindíveis dados nestes últimos 6 meses. Também gostaria de agradecer ao Dr^o Rui Ribeiro pela constante orientação, pelas questões pertinentes e pela supervisão nos testes de equilíbrio de adsorção. Os seus conhecimentos de equilíbrio de adsorção revelaram-se muito úteis para uma grande melhoria da compreensão do tema da minha dissertação.

Ao professor Mário Eusébio pela supervisão dos temas das dissertações e pela transmissão de conhecimentos nestes últimos 2 anos.

Gostaria de agradecer à Mestra Ana Gaspar do departamento de materiais pela transmissão de conhecimentos, conselhos, paciência e flexibilidade de horários.

Um agradecimento especial à doutora Elena Surra, à Mestra Abimaelle e ao Mestre Tiago Santos por me terem ajudado quando mais precisei e por me terem transmitido otimismo e simpatia em dias de trabalho.

Aos meus colegas que trabalharam comigo no laboratório, principalmente ao Mestre André Portela e ao Tiago Ferreira por me terem ajudado nos vários testes de caracterização.

Tenho também que expressar a minha gratidão pela faculdade de ciências e tecnologia da universidade nova de Lisboa por me ter fornecido os meios de aprendizagem necessários nestes últimos 5 anos para a minha formação em engenharia química e bioquímica, e também por promover um excelente ambiente de interajuda entre alunos.

Aos meus pais pela motivação, sapiência, ajuda e amor. Fizeram os possíveis para me proporcionar uma boa vida e me tornar numa pessoa em que me orgulho. Ao meu irmão por me ter ensinado a aproveitar a vida.

Aos meus amigos Daniela Gaspar, Ana Ventura, Miguel Pontes, Beatriz Moura, Patrícia Timóteo, Vera Vitória, João Bento e Marisa Castro por estarem sempre presentes, pelas noites divertidas e pelos momentos relaxantes.

Resumo

Nas últimas décadas têm surgido cada vez mais estudos sobre a aplicação de adsorventes para a adsorção de gases que contribuem para o efeito de estufa e buraco da camada de ozono, bem como sobre a estruturação desses mesmos adsorventes para processos de PSA (*pressure swing adsorption*), usando técnicas tradicionais como a extrusão por molde, tape casting ou freeze casting.

Neste trabalho foi aplicada uma técnica moderna de impressão em 3D na formulação de um adsorvente do tipo MOF (*metal organic framework*) em geometrias monolítica e cilíndrica para diminuir a queda de pressão em colunas de adsorção associada à utilização de adsorventes na forma de pó.

Ao longo deste trabalho são descritas todas as etapas para a seleção de uma pasta final com 90% de adsorvente MIL-53(Al), 4% de álcool polivinílico, 3% de hidropil metil celulose e 3% de bentonite.

A pasta formulada foi imprimida num tipo de impressora FDM (*fused deposition modeling*), onde foram estudados vários parâmetros como a velocidade de impressão, temperatura da placa de aquecimento, espessura da parede e rotação do parafuso de extrusão.

Os parâmetros otimizados na impressão 3D de peças de geometria cilíndrica foram os seguintes; velocidade de impressão – 3mm/s e temperatura da placa de aquecimento – 60°C. Os parâmetros otimizados na impressão 3D de peças de geometria monolítica foram os seguintes; velocidade de impressão – 5mm/s, temperatura da placa de aquecimento – 40°C e altura de camada de impressão – 0,4 mm.

Após a estruturação, a amostra da pasta foi sujeita a várias técnicas de caracterização, nomeadamente ensaios de equilíbrio de adsorção de CO_2 e CH_4 , TGA, SEM, adsorção de azoto a 77K, FTIR e picnometria de hélio, que têm como objetivo a comparação da amostra da pasta preparada com o pó de adsorvente puro.

Ao comparar os resultados da amostra imprimida com o pó de adsorvente, verificou-se algumas mudanças da estrutura microporosa, assim como perdas de capacidade de adsorção total de 38,75 e 47,53% a 15,5 bar e 1,6 bar respetivamente em dióxido de carbono, e cerca de 60,86% e 71,68% a 16 bar e 2,13 bar respetivamente em metano.

Dos resultados obtidos da impressão 3D e dos testes de caracterização, conclui-se que apesar de ter um enorme potencial e de se ter conseguido imprimir com sucesso peças na geometria cilíndrica, a técnica de impressão 3D provou não ser totalmente eficaz na produção de peças com geometria monolítica através de pastas com adsorvente e aditivos.

Palavras chave: Adsorção, impressão 3D, *metal organic framework* (MOF), MIL-53(Al), aditivos.

Abstract

In recent decades, an increase of research has been carried out on adsorbents for the adsorption of gases that contribute to the increase of the greenhouse effect and damaging of the ozone layer, as well as on the structuring of these adsorbents for pressure swing adsorption (PSA), using traditional techniques such as mold extrusion, tape casting and freeze casting.

A modern 3D printing technique was applied in the formulation of a metal organic framework (MOF) adsorbent in monolithic and cylindrical geometries to reduce the pressure drop in adsorption columns related to the use of the adsorbents in powder form.

All the stages are described for the selection of a final paste containing 90% mass percentage of MIL-53(Al) adsorbent, 4% of polyvinyl alcohol, 3% of hydropropyl methyl cellulose and 3% of bentonite clay.

The formulated paste was printed on a fused deposition modelling (FDM) type 3D printer, where multiple parameters such as the print speed, heating plate temperature, wall thickness and extruder screw rotation were studied.

The optimized parameters in the 3D printing of cylindrical structured adsorbent are as follows; printing speed – 3mm/s and temperature of printing – 60°C. Additionally, the optimized parameters in the 3D printing of monolith structured adsorbents are as follows; printing speed – 5mm/s, temperature of printing – 40°C and height of print layer – 0,4mm.

After the structuring, the paste sample was subjected to several characterization tests in order to compare the sample prepared paste to the adsorbent powder. The performed tests consisted on equilibrium tests of carbone dioxide and methane, thermogravimetric analysis (TGA), 77K nitrogen adsorption, FTIR, SEM and helium pycnometry.

Some changes were noted in the microporous structure when comparing the results of the printed sample with the adsorbent powder, as well as losses of adsorption capacity of 38,75 % and 47,53% at 15,5 and 1,6 bar respectively in carbon dioxide, and 60,86% and 71,68% at 16 and 2,13 bar respectively in methane.

Through the obtained results, it is concluded that, despite the vast potential and the successful printing of cylindrical pieces, the 3D printing technique proved not to be completely effective in the production of printed pieces in monolithic form using a paste with adsorbent and binders.

Key-words: Adsorption, 3D printing, Metal Organic Framework, MIL-53(Al), Binders.

Índice

Agradecimentos	5
Índice de Tabelas	15
Lista de Siglas	17
Lista de Compostos – Fórmulas.....	18
1. Introdução	1
1.1. Métodos convencionais de formulação e estruturação de adsorventes	1
1.2. 3D Printing.....	2
1.2.1. Fases de funcionamento	3
1.2.2. Vantagens.....	6
1.2.3. Desvantagens	7
1.3. Produção de monólitos adsorventes.....	7
1.4. Fenómeno de Adsorção.....	8
1.4.1. Contextualização histórica	8
1.4.2. Caracterização.....	9
1.4.3. Adsorção física.....	10
1.4.4. Adsorção química	10
1.5. Adsorventes.....	10
1.5.1. Características do adsorvente.....	11
1.5.2. Metal organic frameworks	13
1.6. Aditivos/Binders	14
2. Materiais e Métodos Experimentais.....	16
2.1. Materiais	16
2.2. Processo de exploração de formulação das pastas	18
2.2.1. Protocolo geral de formulação de pastas.....	18
2.2.2. Ensaio de extrusão manual	20
2.2.3. Protocolo de extrusão manual	21
2.3. Impressão 3D	21
2.3.1. Protocolo de Pré-Impressão 3D	22
2.3.2. Protocolo na preparação das pastas.....	23
2.3.3. Parâmetros de impressão.....	23
2.3.3.1. Cilindro	23

2.3.3.2.	Monólito.....	26
2.4.	Caraterização das peças impressas.....	28
2.4.1.	TGA	28
2.4.2.	SEM	29
2.4.3.	Medição do equilíbrio de adsorção de CO ₂ e CH ₄	29
2.4.4.	FTIR.....	33
2.4.5.	Adsorção de Azoto a 77 K.....	34
2.4.6.	Picnometria de Hélio.....	34
3.	Resultados e discussão.....	38
3.1.	Extrusão manual.....	38
3.1.1.	Série A	38
3.1.2.	Série B.....	39
3.1.3.	Série C.....	40
3.1.4.	Série D	40
3.1.5.	Amostras escolhidas para impressão 3D.....	41
3.2.	Impressão em 3D	44
3.2.1.	Cilindro	44
3.2.2.	Monólito.....	50
3.3.	Técnicas de caracterização.....	52
3.3.1.	FTIR.....	52
3.3.2.	Adsorção de Azoto a 77 K.....	54
3.3.3.	TGA	55
3.3.4.	SEM	56
3.3.5.	Picnometria de Hélio.....	59
3.3.6.	Equilíbrio de adsorção	59
4.	Conclusões	68
	Referências bibliográficas.....	73
	Anexos	79
A.	Protocolo de medição da isotérmica de equilíbrio em CH ₄ e CO ₂	79
B.	Resultados de equilíbrio.....	81
C.	Resultados Adsorção de azoto a 77k.....	83
D.	Resultados picnometria de hélio	87

Índice de Figuras

Figura 1.1– Métodos convencionais de estruturação de adsorventes: a) extrusão manual; b) tape casting; c) freeze casting (adaptado de [1]).....	2
Figura 1.2 – esquema ilustrativo da impressora do tipo FDM ([20]).....	4
Figura 1.3 – Esquema ilustrativo da impressora SLA ([21])	5
Figura 1.4 –Esquema ilustrativo do tipo de impressora SLS ([22]).....	5
Figura 1.5 – Monólitos do tipo honeycomb produzidos por extrusão por molde ([31]).....	8
Figura 2.1- Diagrama de efeitos essenciais que os aditivos conferem para a formulação de uma pasta consistente.....	17
Figura 2.2 – Imagem esquemática da impressora 3D FDM utilizada neste trabalho para impressão de peças 3D de adsorvente [7].	22
Figura 2.3 - Seringa e agulha utilizadas na impressão 3D.	23
Figura 2.4 - Monólitos primários construídos no programa Solidworks e representados no programa Cura. a) Monólito com 4 canais; b) Monólito com 6 canais.....	26
Figura 2.5 - Monólitos com geometria otimizada construídos no programa Solidworks e representados no programa Cura. a) Monólito com 9 canais; b) Monólito com 16 canais.....	27
Figura 2.6 - Instalação de medição de equilíbrio de adsorção pelo método volumétrico.	30
Figura 2.7- Parte superior da instalação de medição do equilíbrio de adsorção pelo método volumétrico.	31
Figura 2.8 - Diagrama representativo da instalação usada para a realização de ensaios de adsorção/dessorção. PT- transdutor de pressão, TT- sensor de temperatura, TI – indicador de temperatura, V – válvulas ([7]).	31
Figura 2.9 - Esquema de processo de uma análise FTIR, ([80]).....	34
Figura 2.10 - Esquema da instalação de picnometria de hélio. MSB - Balança de suspensão magnética; PT - Transdutor de Pressão; PCI - Interface para aquisição de dado[74].	35
Figura 2.11 – Controlo da balança de suspensão magnética Rubotherm ISOSORP 2000.	36
Figura 3.1 - Amostra 12 em geometria cilíndrica, extrudida a 90°C (esquerda) e à temperatura ambiente (direita).....	42
Figura 3.2 – Amostra 13 (esquerda) e 14 (direita), com geometria cilíndrica extrudidas à temperatura ambiente.....	42
Figura 3.3 - Linhas extrudidas das amostras 13 (esquerda) e 14 (direita).	43
Figura 3.4 - Extrusão manual da amostra 15. a) teste de linha; b) cilindro extrudido.	44
Figura 3.5 - Teste número 3, impressão a 60°C.	45
Figura 3.6 - Teste número 5, impresso a 70°C.....	46
Figura 3.7 - Peça extrudida no teste 7, na placa de aquecimento a 60°C.....	47
Figura 3.8 - Impressão incompleta do teste 8.	47
Figura 3.9 - Impressão a diferentes velocidades. a) Teste 1 a 2mm/s; b) Teste 2 a 3mm/s	49
Figura 3.10 - Monólitos impressos. a) Teste 3 e b) Teste 4.	50
Figura 3.11 - Monólito primário de 6 canais, após secagem.	51
Figura 3.12 - Erros apresentados nos monólitos impressos nos diferentes testes. a) Teste 1; b) Teste 2; c) Teste 3.....	52
Figura 3.13 - espectro FTIR da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI).....	53
Figura 3.14 - Análise TGA da amostra 14, com aumento de temperatura até 700°C.	55
Figura 3.15 – Análise Termogravimétrica do adsorvente puro.....	56
Figura 3.16 - Micrografia de SEM pó puro de adsorvente MIL-53(AI) a) com uma ampliação de 3.500x; b) com uma ampliação de 10.000x; c) com uma ampliação de 30.000x; d) com uma ampliação de 50.000x.....	57

Figura 3.17 - Micrografia de SEM da amostra 14 a) com uma ampliação de 3.500x; b) com uma ampliação de 10.000x; c) com uma ampliação de 30.000x, d) com uma ampliação de 50.000x.	58
Figura 3.18 – Resultados do equilíbrio de adsorção da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI) em forma de q_{net}	61
Figura 3.19 -Resultados reproduzidos do equilíbrio de adsorção da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI) em forma de $q_{excesso}$	61
Figura 3.20 - Resultados reproduzidos do equilíbrio de adsorção da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI) em forma de q_{total}	62
Figura 3.21- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CH ₄ e CO ₂ da amostra 14 expressas em forma de q_{total}	64
Figura 3.22 - seletividade de CO ₂ /CH ₄ da amostra 14 e de adsorvente puro.	65
Figura 3.23 – Resultados do equilíbrio de adsorção de CH ₄ da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI) expresso em forma de q_{net}	66
Figura 3.24 – Resultados do equilíbrio de adsorção de CH ₄ da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI) expressos em forma de $q_{excesso}$	66
Figura 3.25 – Resultados de equilíbrio de adsorção em CH ₄ da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(AI) expressos em forma de q_{total}	67
Figura C.1 – Representação gráfica de adsorção de azoto a 77 K.	84
Figura C.2 – Representação gráfica da área de superfície BET.....	85
Figura D.1 - Resultados da picnometria de Hélio (MP1 vs Pressão), em que os ponto quadráticos preenchidos representam aumentos de pressão, quanto que os pontos vazios representam diminuições de pressão.....	87
Figura D.2 - Resultados da picnometria de Hélio (MP1 vs densidade), em que os ponto quadráticos preenchidos representam aumentos de pressão, quanto que os pontos vazios representam diminuições de pressão.....	88

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Lista dos aditivos mais usados em técnicas de shaping e suas respectivas funções.	15
Tabela 2.1 – Lista de reagentes utilizados no trabalho.	17
Tabela 2.2 – Percentagem mássica (em base seca) das amostras e volume de solvente (ml) usadas nos ensaios de extrusão manual.....	20
Tabela 2.3 - Parâmetros utilizados na impressora 3D para impressão do cilindro.	24
Tabela 2.4- Parâmetros utilizados para impressão 3D da amostra 14.....	24
Tabela 2.5 - Parâmetros utilizados nos monólitos primários.	27
Tabela 2.6 - Parâmetros utilizados nos monólitos com geometria otimizada.	27
Tabela 2.7 - Volumes de referência e da célula usados na medição do equilíbrio de adsorção em CO ₂ e CH ₄	33
Tabela 3.1 - Amostras escolhidas para impressão 3D.....	41
Tabela 3.2 - Áreas de superfície da amostra 14 impressa e do pó MIL-53(AI).	54
Tabela 3.3 - Resultados obtidos no ensaio Picnometria de Hélio para a peça e pó de adsorvente MIL-53(AI).	59
Tabela 3.4 - parâmetros usados no cálculo da quantidade de adsorção	60
Tabela 3.5 – Parâmetros necessários para o cálculo da isotérmica de equilíbrio de adsorção de metano. .	63
Tabela B.1 - Resultado da isotérmica de CO ₂ da amostra 14 a).....	81
Tabela B.2- Resultado da isotérmica de equilíbrio em CH ₄ da amostra 14.	82
Tabela C.1 – Adsorção de azoto a 77K.....	83
Tabela C.2 – Resultados obtidos da área de superfície BET	84
Tabela D.1- dados da picnometria de hélio.....	87

Lista de Siglas

3D – 3 Dimensões

MOF – *metal organic framework*

SLA – *Stereolithography*

SLS – *selective laser sintering*

FDM – *fusion deposition modeling*

FFF – *fused filament fabrication*

HM – *honeycomb monolith*

BET – Brunauer–Emmett–Teller

PSD – *porous size distribution*

PSA – *pressure swing adsorption*

TSA – *temperature swing adsorption*

IUPAC – *international union of pure and applied chemistry*

TGA – *thermogravimetric analysis*

PXRD – *powder x-ray diffraction*

SEM – *scanning electron microscopy*

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*

MIL – *materiaux de l'institute Lavoisier*

Lista de Compostos – Fórmulas

CO₂ – Dióxido de carbono

PEG – poli etileno glicol

PVA – álcool polivinílico

CMC – carbo metil celulose

CH₄ – metano

H₂O – água

HPMC – hidroxil propil metil celulose

Enquadramento teórico

As alterações climáticas são uma das maiores ameaças para um futuro sustentável. Essa ameaça deve-se em parte à libertação de determinados gases que aumentam o efeito de estufa ou danificam a camada de ozono. Atualmente, diversos esforços estão a ser feitos com o objetivo de desenvolver processos que possam capturar esse tipo de gases.

Um dos gases mais perigosos e emitidos para a atmosfera é o CO₂ e este pode ser capturado com recurso a processos de separação por adsorção.

Existem processos baseados na adsorção com modulação de pressão designados de processos PSA (*Pressure Swing Adsorption*, em terminologia inglesa), onde é imperativo a utilização de um bom adsorvente para a eficácia do processo.

Tradicionalmente os adsorventes estão disponíveis em forma de pó, especialmente os mais recentes. No entanto, em processos como o PSA é impraticável o enchimento das colunas de adsorção com pós devido à forte queda de pressão que estes provocam nas colunas.

Como alternativa surgiram vários tipos de adsorventes estruturados para preenchimento de colunas em forma de *pellets*, esferas ou grânulos de carvão ativado, zeólitos, etc. Porém, estes além de ainda originarem uma queda de pressão não desprezável, também apresentam limitações de transferência de massa, o que dificulta processos de grande escala [1-5].

Mais recentemente surgiram outras formas geométricas mais complexas como os monólitos de carvão, com geometrias fixas, produzidos a partir de extrusão convencional.

Grande parte do «*shaping*» das várias estruturas de adsorventes é feito segundo técnicas tradicionais como *coating* ou extrusão por molde. Estas apresentam vários problemas sendo o principal os custos excessivos devido ao desperdício de matéria-prima.

Este trabalho tem como objetivo principal a estruturação de monólitos adsorventes com recurso à técnica de impressão 3D. Esta é uma nova tecnologia que se baseia na impressão por adição de camadas e que tem crescido nos últimos anos devido à sua rapidez, versatilidade, redução de desperdício e eficácia em aplicações bastante distintas [1, 6].

A tecnologia de impressão 3D para o fim descrito já foi testada previamente, originando uma outra dissertação cujo estudo foi baseado na procura de uma receita eficaz para a impressão de adsorventes como os zeólitos ou carvão ativado [7]. Nessa dissertação, foram impressos com sucesso cilindros e monólitos de zeólito 13X com performance capaz de ser usados para empacotamento de colunas de adsorção. A presente dissertação pretende dar um passo à frente com a impressão de um outro tipo de adsorvente mais recente que nunca foi anteriormente imprimido com sucesso em 3D, e que tem revelado um grande potencial para

a separação e captura de gases. Trata-se de um MOF (*Metal Organic Framework*, em terminologia inglesa), apenas disponível comercialmente em pó.

Esta tese divide-se em 3 partes: a formulação de uma pasta de adsorvente e aditivos com a características apropriadas para ser usada na impressão 3D, o estudo dos parâmetros de impressão na impressora 3D e por último a impressão de peças adsorventes e a sua avaliação de performance em processos de adsorção de gases como o CO₂ e o CH₄

1. Introdução

1.1. Métodos convencionais de formulação e estruturação de adsorventes

A maioria dos adsorventes utilizados para a captura de CO_2 são zeólitos e carvão ativado em forma de pellets, esferas ou grânulos. Porém, materiais mais recentes com potencial para esta aplicação como os MOF's apenas estão disponíveis comercialmente na forma de pós. Apesar de apresentarem boas qualidades de transferência de massa e uma excelente capacidade de adsorção, os MOFs não podem ser empacotados em colunas de adsorção, pois as quedas de pressão elevadas que se criam tornam o processo impraticável.

São normalmente usados materiais estruturados como *pellets*, grânulos ou esferas que aleatoriamente se empacotam em colunas de adsorção para processos de separação. Estas formas apesar de serem usadas a nível industrial, estão associadas a vários problemas como, limitações de transferência de massa, fracas propriedades mecânicas e resistência ao atrito, e quedas de pressão ainda assim não desprezáveis [8][9][1]. Existe, portanto, interesse em otimizar a estrutura e forma de empacotamento destes materiais em processos de separação e/ou captura de fluidos por adsorção.

O surgimento dos MOF's em forma de monólitos soluciona os problemas descritos acima, procurando-se ainda otimizar a sua área superficial de contacto sólido- fluido [10, 11].

As estruturas referidas acima são normalmente produzidas por técnicas convencionais de extrusão por molde, *tape casting* ou *freeze drying*, sendo a mais utilizada a de extrusão por molde (Figura 1.1). A técnica de extrusão por molde usa uma máquina específica e o seu funcionamento baseia-se na aplicação de uma pressão através de um pistão numa pasta até esta passar por um orifício num molde específico, originando assim a peça extrudida. As técnicas de *tape casting* e *freeze casting* são técnicas mais antigas que permitem a estruturação de adsorventes em forma laminar através da passagem de uma pasta através de uma lâmina («*doctor blade*»). Este tipo de técnicas apresenta 2 desvantagens principais; o desperdício de material e a ineficácia na produção de peças de diferentes formas [1, 12].

Este trabalho é uma oportunidade de conciliar os monólitos com a técnica de impressão 3D, uma nova tecnologia mais sustentável, previsivelmente mais económica, redutora de recursos/desperdícios e mais precisa que as convencionalmente utilizadas.

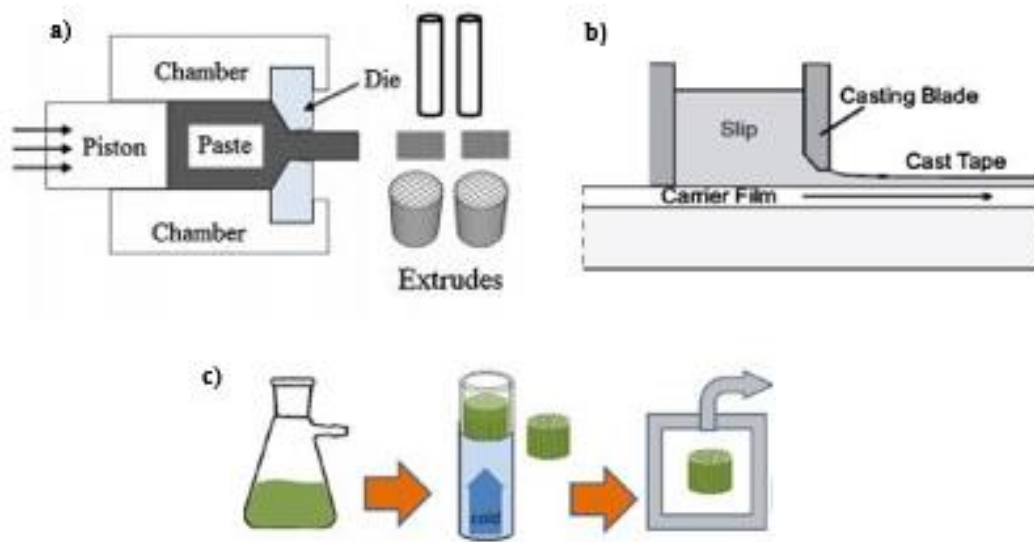


Figura 1.1– Métodos convencionais de estruturação de adsorventes: a) extrusão manual; b) tape casting; c) freeze casting (adaptado de [1])

1.2. 3D Printing

3D printing (ou *Additive Manufacturing* em terminologia inglesa) é o termo que descreve a impressão de objetos em 3 dimensões por adição em camadas.

Até 1980 a construção de objetos em 3 dimensões era feita através de métodos tradicionais segundo o princípio da subtração, em que se retirava a quantidade de material pretendida de um molde inicial de modo a produzir o objeto desejado. O grande problema desses métodos tradicionais é o enorme desperdício de material.

A década de 80 foi a mais importante na história da impressão 3D, pois foi nesta década que foram desenvolvidos os 3 métodos de impressão 3D conhecidos (SLA, SLS e FDM). O primeiro uso da tecnologia de impressão 3D (conhecidas nessa década como «*rapid prototyping*» em terminologia inglesa) foi feita por Kodama no Japão em 1980; no entanto este não obteve a patente por negligência [13].

A primeira patente foi emitida em 1986 por Charles Hull para aparelhos de estereolitografia (SLA), fundando a empresa *3D systems corporation* e lançando o seu primeiro aparelho (SLA-1) em 1987. Esta tecnologia funciona segundo um princípio que é oposto ao dos métodos tradicionais, ou seja, a impressão

é feita por adição de camadas e o objeto é contruído de baixo para cima, sem desperdícios de material [6, 14, 15].

Em 1988, Carl Deckard patenteou outro tipo de tecnologia de impressão 3D conhecida como SLS (*selective laser sintering* em terminologia inglesa) .No mesmo ano Scott Crump, da empresa *Stratasys Inc* desenvolveu uma patente para a tecnologia FDM (*Fusion Deposition Modelling* em terminologia inglesa) [14].

Na década de 2000 ocorreu a disseminação da tecnologia de impressão 3D em várias áreas como medicina, indústria alimentar, automóvel, química e aeroespacial [14, 15].

Presentemente, estão cada vez mais a seres testados tipos de materiais e formas complexas numa variedade enorme de aplicações, tendo o valor de mercado atingido 5,1 biliões de dólares em 2016. Relativamente aos preços, as impressoras 3D de uso comum custam entre 300 e 3000 dólares, mas impressoras 3D industriais são muito mais caras, custando no mínimo 50000 dólares, dependendo da técnica de impressão em 3D disponibilizada [16, 17].

Quanto ao material utilizado existem vários tipos, cujo uso depende do método de impressão 3D aplicado, mas os mais conhecidos são polímeros, cera, couro, titânio ou aço, mas existem já bio-impressoras 3D que imprimem ossos e tecido humano [6].

1.2.1. Fases de funcionamento

1ª Fase de funcionamento - Design

A primeira fase de funcionamento consiste no desenho da peça do que se pretende imprimir, e consoante as complexidades do desenho devem utilizar-se diferentes programas de desenho. Existe uma grande variedade de programas de desenho, alguns grátis ou relativamente baratos (123D Design, 3-DTin, TinkerCad) que são normalmente utilizados para desenhar objetos simples como material de escritório ou recipientes. Para esboçar desenhos mais complexos existem programas mais caros que são muito mais completos e específicos tecnicamente. Dois exemplos bastante conhecidos são o Autocad e o Pro/Engineering, destinados à área de engenharia e à elaboração de desenhos mais complexos que vão desde motores de automóveis até colunas de destilação, reatores ou mesmo sistemas elétricos [18, 19].

Após o desenho estar completo, este é convertido num ficheiro capaz de ser lido num programa (por exemplo, o software gratuito CURA), para depois se proceder à segunda fase de funcionamento, a impressão [18].

2ª Fase de funcionamento - Impressão

A impressora 3D analisa o desenho da peça realizado previamente e divide-o em várias camadas de 2 dimensões, adicionando uma camada de cada vez até o esboço estar completo.

Existem 3 métodos diferentes de impressão, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada.

O método, SLA (*stereolithography*), usa luz (normalmente ultravioleta) que solidifica resinas e plásticos líquidos (Figura 1.3) [6].

Um outro método é o FFF (*fused filament fabrication*) ou FDM (*fusion deposition modeling*) (Figura 1.2), que não precisa de qualquer tipo de luz porque as camadas solidificam mal entram em contacto com a plataforma de suporte e deposição da peça impressa [6].

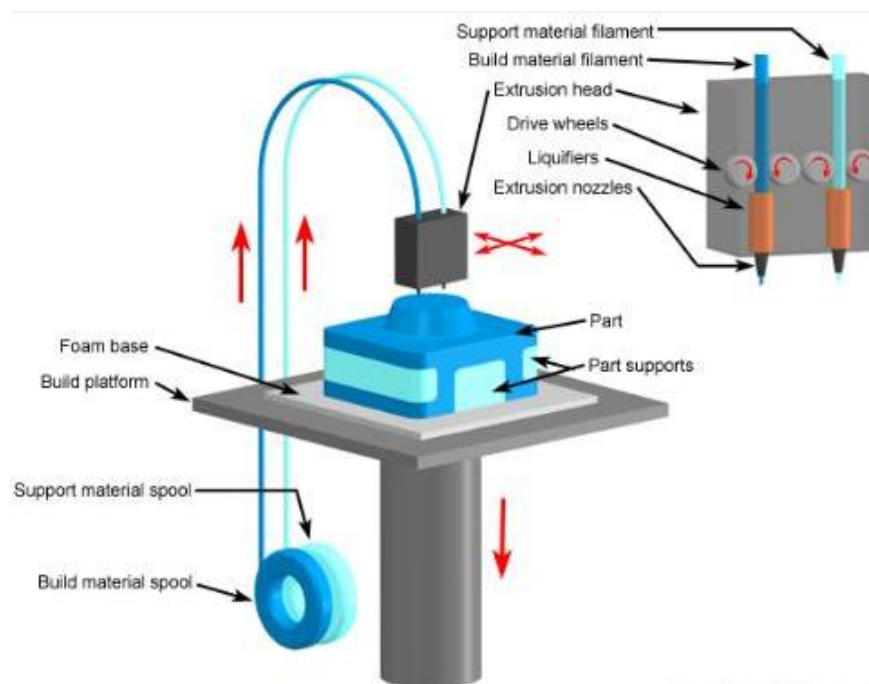


Figura 1.2 – esquema ilustrativo da impressora do tipo FDM ([20])

O outro método é o SLS (*Selective laser Sintering*) (Figura 1.4) e utiliza frequentemente aço como matéria-prima.

Embora funcione de modo semelhante ao método SLA, apresenta algumas diferenças como a textura da matéria-prima (em forma de pó), e em vez de luz ultravioleta utiliza um laser com uma quantidade enorme de energia (*high energy pulse laser*). [6]

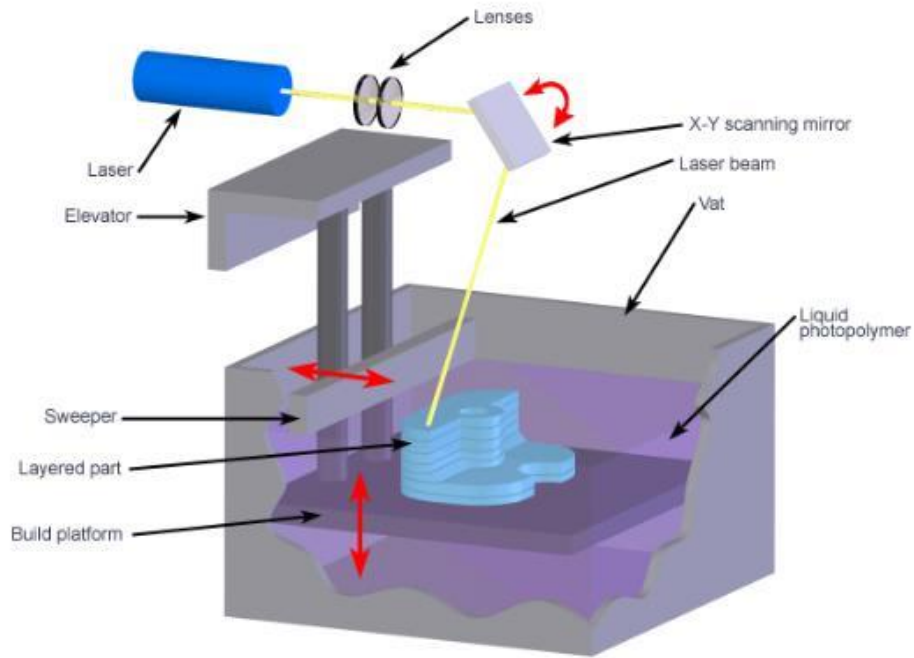


Figura 1.3 – Esquema ilustrativo da impressora SLA ([21])

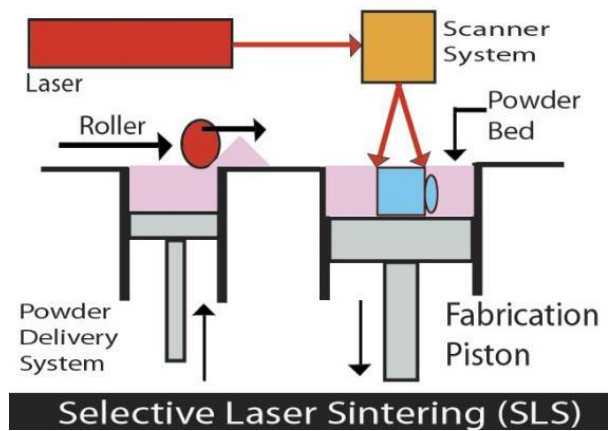


Figura 1.4 – Esquema ilustrativo do tipo de impressora SLS ([22])

3ª Fase - Pós-produção

Esta fase é opcional, mas pode, no entanto, ser necessária para realizar algumas tarefas de pós-fabricação, de modo a melhorar tanto a estética como a forma finalizada da peça impressa. Algumas dessas tarefas podem incluir pintura, polimento e soldadura, assim como análises químicas e físicas das peças impressas [6, 18].

1.2.2. Vantagens

A impressão 3D (ou manufatura aditiva) apresenta as seguintes vantagens face aos métodos de produção mais convencionais:

I. Capacidade de modificação facilitada dos produtos – Com recurso à impressão 3D e aos vários tipos de matérias-primas é possível imprimir um objeto com as especificações e design à escolha do utilizador. A complexidade da peça a imprimir pode ser elevada.

II. Produção rápida de protótipos – A rápida impressão ajuda investigadores e engenheiros a encontrar falhas nos produtos e a solucioná-las.

III. Baixo custo de produção – Apesar do custo de investimento inicial ser um pouco alto (especialmente as impressoras 3D industriais), poupa-se bastante tanto em material como em tempo, em grande parte devido ao modo de funcionamento por adição de camadas.

IV. Ausência de custos de armazenamento de stock – Como as impressoras 3D podem imprimir a quantidade de produto no tempo estipulado não é necessário o gasto em armazenamento de stocks de produto.

V. Aumento dos postos de trabalho – Com a inserção de impressão 3D no mercado de trabalho, são precisos técnicos que possam operar a impressora e também são precisos designers para desenhar o produto nos programas.

VI. Sustentabilidade – A impressão 3D é considerada uma técnica «amiga do ambiente» dado que produz menos desperdícios que os métodos de produção tradicionais [23-26].

1.2.3. Desvantagens

A impressão 3D (ou manufatura aditiva) apresenta as seguintes desvantagens face aos métodos de produção mais convencionais:

I. Problemas com o direito de propriedade intelectual – Advém do facto de ser bastante fácil replicar objetos. Além disso, com recurso à internet e redes sociais, é bastante fácil a obtenção e plágio dos desenhos e esboços de vários tipos de produtos, facilitando assim as suas cópias.

II. Limite de tamanho dos produtos – Atualmente, há algumas restrições no tamanho dos produtos impressos.

III. Limitações no tipo de matérias-primas – Presentemente, as impressoras de tecnologia 3D têm alguma limitação quanto ao uso de vários tipos de matérias-primas quando comparadas com as técnicas tradicionais, que consegue extrudir mais tipos de materiais.

IV. Custo das impressoras – podendo facilmente custar milhares de euros ou mesmo centenas de milhares de euros (caso sejam industriais ou mais especializadas), é um fator importante a ter em conta. [23–26]

1.3. Produção de monólitos adsorventes

Existem vários tipos de formatos macroscópicos de adsorventes, sendo os mais comuns as *pellets*, grânulos e monólitos. Os monólitos produzidos de modo tradicional são tipicamente obtidos por extrusão convencional. Geralmente, são cilindros de comprimento variável, mas com geometria padrão longitudinal em forma de quadricula ou circular, o que limita a área superficial dos adsorventes nas aplicações de interesse neste trabalho. Deste modo, esta tese incidiu no estudo do desenvolvimento de um monólito

produzido por impressão 3D, técnica inovadora capaz de obter estruturas com uma geometria alternativa e maximizadora da área superficial do sólido [5].

Os monólitos oferecem várias vantagens quando comparado com sistemas de empacotamento convencionais (*pellets*, leitos ou grânulos). Os monólitos melhoram a performance das colunas de adsorção, minimizando a queda de pressão e melhorando a transferência de massa, que normalmente se traduzem numa maior eficácia e economia do processo de captura ou separação por adsorção [5, 25, 26].

Nos últimos anos têm havido cada vez mais tentativas de manufatura de monólitos com recurso aos tipos de adsorventes mais usados, recentes e com potencial para a aplicação de interesse neste trabalho. É o caso dos zeólitos, carvão ativado e mais recentemente, os MOFs [11, 29, 30]. Grande parte dos monólitos existem sob a forma de *honeycomb* (ou favos de mel), mais conhecidos por HM's, cuja forma é conseguida por adição de alguns aditivos capazes de manter a estrutura mecanicamente estável (Figura 1.5).

Os monólitos HM são estruturas com longos canais paralelos separados por paredes finas. Esses canais têm diferentes formas geométricas e o nome *honeycomb* deriva da sua primeira geometria (hexagonal), ficando assim a estrutura dos monólitos HM's parecidas com favos de mel [31].

Atualmente as formas dos canais podem ser manipuladas pela geometria da ponta da extrusora, durante o seu fabrico convencional. Os HM's são normalmente compostos por diferentes óxidos como óxido de ferro, magnésio ou alumínio.[31, 32]

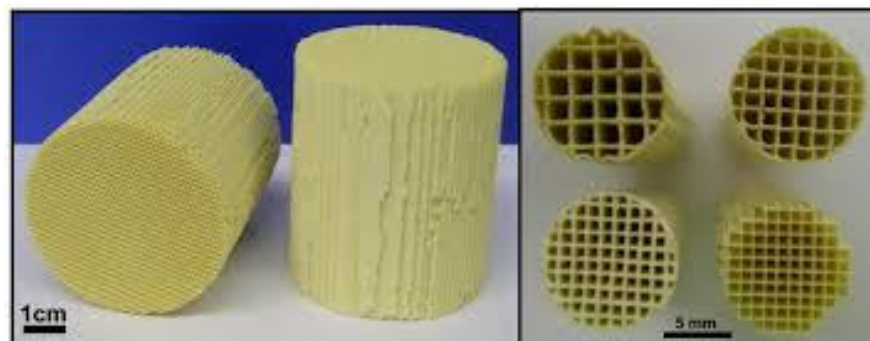


Figura 1.5 – Monólitos do tipo *honeycomb* produzidos por extrusão por molde ([31])

1.4. Fenómeno de Adsorção

1.4.1. Contextualização histórica

Vários fenómenos que hoje se associam à adsorção já eram conhecidos na antiguidade. As propriedades de certos tipos de adsorventes, como por exemplo areias, eram usados pelo povo egípcio para

a dessalinização da água. No entanto, foi no final do século 18 que a adsorção foi matematicamente estudada.

Os primeiros estudos quantitativos foram feitos por Sheele em 1773 e pelo Russo Lowitz que estudaram as propriedades do carvão como adsorvente.

A natureza exotérmica da adsorção de gás no carvão foi descoberta por Saussure em 1814, e a primeira medição do calor de adsorção de vários gases no carvão foi feita por Favre em 1854 [33].

No princípio do século 20, mais especificamente em 1907, Freundlich desenvolveu o primeiro modelo matemático aplicado à isotérmica dos gases adsorvidos. No entanto foi em 1916 que foi desenvolvido por Langmuir um novo tipo de modelo isotérmico mais específico e melhor caracterizado [33].

Em 1938, Stephan Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller desenvolveram uma teoria (BET) mais complexa, que é essencialmente uma adaptação do modelo de Langmuir adequado a novas circunstâncias como a formação de uma multicamada [33].

1.4.2. Caracterização

A adsorção é definida como o fenómeno de acumulação de moléculas na superfície de um sólido, ou seja, é a interação entre a superfície de um adsorvente e o fluído (gás ou líquido) adsorvido. Essa interação acontece devido à existência de forças ligação entre o adsorvente e o adsorbato, cuja natureza depende do tipo de adsorção.

A adsorção tem várias aplicações como na preparação de máscaras de gás para evitar o contacto com gases venenosos como monóxido de carbono ou dióxido de carbono, purificação da água, catálise heterogénea, separação de compostos por análise cromatográfica, remoção da humidade, refinação de óleos, remoção de gases dissolvidos em tintas e captura de moléculas de gás [2].

Existem vários fatores que influenciam a adsorção como a temperatura, a pressão ou área de superfície do adsorvente. A adsorção é favorecida a baixas temperaturas devido à sua natureza exotérmica. Também é favorecida com o aumento de pressão, mas apenas até atingir o nível de saturação em condições de equilíbrio. Em relação à área de superfície, o fenómeno da adsorção é favorecido com o aumento de área de superfície, já que quanto maior for a área de superfície, maior a quantidade de adsorvente disponível para se ligar ao adsorbato [2], [34].

Existem 2 tipos de adsorção: adsorção física e química [2, 35].

1.4.3. Adsorção física

Este tipo de adsorção acontece quando a interação entre o adsorvente e o adsorvido é dominada por forças fracas de atração ou forças de Van der Waals.

A adsorção física é caracterizada por ser reversível, ter um baixo calor de adsorção e ausência de energia de ativação.

Este tipo de adsorção pode ocorrer numa monocamada em que todas as moléculas do adsorvido estão em contacto com a camada de superfície do adsorvente, ou numa multicamada em que nem todas as moléculas do adsorvido estão em contacto com a camada de superfície do adsorvente [2, 36, 37].

1.4.4. Adsorção química

Enquanto que a adsorção física é relativamente simples e facilmente reversível, o mesmo não acontece com a adsorção química.

Neste tipo de adsorção há a partilha de eletrões entre o adsorvente e o adsorvido, e é necessário uma quantidade enorme de energia para libertar moléculas que foram adsorvidas [38]. Também são necessárias energia de ativação e um grande calor de adsorção devido à natureza das fortes ligações químicas covalentes que ligam o adsorvente ao adsorbato.

Ao contrário da adsorção física, a adsorção química ocorre sempre numa monocamada e é geralmente mais lenta que a adsorção física devido à existência de energia de ativação [33, 36].

1.5. Adsorventes

Os adsorventes são os agentes principais do método de separação por adsorção. Consistem em materiais porosos criados para adsorver/desorver determinadas moléculas em vários tipos de ambiente, usam-se normalmente em colunas de enchimento e podem ser apresentados sob várias formas [5].

1.5.1. Características do adsorvente

Na escolha do adsorvente para um processo de captura ou separação por adsorção, são considerados como critérios essenciais a: seletividade, área de superfície, distribuição de tamanho dos poros, capacidade de regeneração e cinética [5].

➤ **Selectividade** - A seletividade é dada como nível de afinidade que o adsorvente tem em relação às substâncias que pode capturar.

É um dos critérios mais importantes dado que quanto maior a compatibilidade entre adsorvente e adsorbato maior a quantidade adsorvida, o que significa que numa mistura binária de 2 gases, um adsorvente com uma alta seletividade num determinado gás vai adsorver com maior facilidade esse gás.

A equação do fator de separação fornece um valor numérico para a seletividade e é dada por:

$$\alpha = \frac{X_i/Y_i}{X_j/Y_j} \quad (1.1)$$

Na equação 1.1, X_i e Y_i são dados como as frações molares no equilíbrio nas fases do adsorvido e de fluido respetivamente. X_j e Y_j representam de forma análoga as frações molares no equilíbrio do adsorvente. Quando maior a seletividade para o componente i em relação ao j, mais fácil é a separação por adsorção entre os componentes i e j [5, 39, 40].

➤ **Área de superfície** – É a área disponível de adsorvente para a «captura» de substâncias. É vantajoso uma área de superfície tão alta quanto possível [39].

➤ **Regeneração** – É a capacidade de um adsorvente desorver o que está adsorvido à sua superfície e ser recuperado após a captura de moléculas. Existem vários métodos para regenerar adsorventes, mas geralmente usa-se redução de pressão e/ou aumento de temperatura em processos PSA (*pressure swing adsorption*) ou TSA (*temperature swing adsorption*), respetivamente.

É uma característica importante do ponto de vista ambiental e económico, visto que uma recuperação do adsorvente implica uma redução de resíduos e custos [39, 41].

➤ **Distribuição do tamanho dos poros** – Os tipos de poros num adsorvente são classificados segundo a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*) de acordo com o seu tamanho: Microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm) [42–44]. Um bom

adsorvente para captura/separação de gases deve ser muito microporoso, mas conter alguns mesoporos para que o gás aceda facilmente aos poros mais pequenos.

1.5.2. Metal organic frameworks

Estruturas de orgânicas metálicas (MOF's) são uma classe recente de metais cristalinos que consistem em ligações coordenadas entre cátions metálicos e ligandos orgânicos multidentados. A mudança desse centro metálico ou dos ligandos vai resultar na mudança das propriedades destes materiais [45].

Os MOF's são caracterizados pela sua porosidade (apresentam entre 55 a 90% em volume vazio dependendo do linker orgânico usado na sua síntese, o que é bastante vantajoso para a captura de moléculas), baixa densidade, alta capacidade de adsorção, estabilidade química e térmica, e uma grande área de superfície (podendo chegar a $10000 \text{ m}^2/\text{g}$). Esta última é a principal vantagem dos MOF's visto que a sua área de superfície é elevada mesmo quando comparando com a de outros adsorventes conhecidos e mais usados como os zeólitos e carvão ativado [46, 47].

Este tipo de adsorventes são normalmente usados para a separação de gases ou armazenamento de gases visto que conseguem armazenar grandes quantidades de vários tipos de gases como metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono, e podem adicionalmente ser usados na separação em fase líquida ou como catalisadores em catálise heterogênea. Recentemente, devido à sua natureza híbrida, os MOF's estão a ser aplicados na área da saúde como sistemas de transferência de drogas para o corpo humano, e também estão a ser usados para aplicações energéticas no armazenamento de energia em baterias ou na conversão de energia em células de energia solar [48, 49].

O MOF que será usado neste trabalho é o MIL-53(Al). O MIL é uma classe dos MOF's desenvolvido pelo Institute l' Lavoisier, sendo o MIL-53(Al) uma variante de um dos tipos de MOF da família dos MIL.

O MIL-53(Al), ou tereftalato de alumínio, é um MOF que tem sido cada vez mais aplicado na adsorção de gases como o CO_2 e o CH_4 devido à sua estrutura flexível. Essa característica faz com que a estrutura do MIL-53(Al) tenha a capacidade de modificar o tamanho dos seus poros consoante a condições de temperatura ou pressão ou adsorbato. Este tipo de adsorvente também apresenta uma resistência térmica impressionante, conseguindo manter a sua estabilidade até cerca de 200 C° sem se desintegrar. A estrutura microporosa do MOF MIL-53(Al) está representada na figura 1.6 [50, 51].

1.6. Aditivos/Binders

Diferentes aditivos são normalmente utilizados nos processos de formação e estruturação de adsorventes (*shaping*) em forma de monólitos ou noutras formas geométricas. No entanto, a ‘receita’ perfeita para formular um determinado adsorvente é bastante dependente da natureza do sólido e, portanto, é ainda um tema de investigação em desenvolvimento, especialmente no que toca ao seu uso em MOFs.

O critério inicial na escolha dos aditivos é a sua interação com o adsorvente, já que diferentes aditivos reagem de maneira diferente ao tipo de adsorvente [2, 52].

A incorporação dos aditivos em adsorventes apresentam diversas funções distintas tais como melhorar propriedades físicas como a flexibilidade, viscosidade ou condutividade térmica, que são essenciais para a estruturação de adsorventes em técnicas de *shaping*. Adicionalmente alguns aditivos são considerados agente de adesão ou aglomerantes, uma vez que agregam as partículas de pós de substâncias [1, 52, 53].

Alguns aditivos também melhoram a integridade/resistência mecânica. Esta característica é da maior importância quando o material é sujeito a variações de pressões como nos processos PSA. Adicionalmente, certos aditivos atuam como lubrificantes, agentes humidificantes ou plastificantes, facilitando a conversão da estrutura primitiva do adsorvente para uma pasta para ser posteriormente utilizada com sucesso em técnicas de extrusão [8, 54].

Apesar das suas inúmeras vantagens, é importante referir que os aditivos ocupam parte do volume dos poros (volume esse que é destinado à substância que se pretende adsorver), diminuindo assim a capacidade de adsorção e a área de superfície do adsorvente relativamente aos adsorventes puros sem aditivos [9, 55]. Essa consequência do uso de aditivos provou-se um obstáculo em todas as tentativas de estruturação de um adsorvente a partir da sua forma original (pó). É por esta razão que atualmente se testam novas combinações entre tipos de adsorvente e aditivos, de modo a minimizar a perda de capacidade de adsorção de adsorventes estruturados [1].

Da enorme lista disponível de aditivos, estão representados na tabela 1.1 alguns dos mais importantes, assim como as suas respectivas funções: [1, 2, 54, 56].

Tabela 1.1 – Lista dos aditivos mais usados em técnicas de shaping e suas respectivas funções

Nome	Função
Poli vinil álcool	Age como agente de adesão e aumenta a flexibilidade
Poli etileno glicol	Age como agente de adesão e aumenta a flexibilidade
Bentonite argilosa	Melhora a resistência mecânica e aumenta a viscosidade
Glicerina	Lubrificante
Carbometilcelulose	Age como agente de adesão e aumenta a viscosidade
Óxido de Alumínio	Plastificante

2. Materiais e Métodos Experimentais

2.1. Materiais

A lista de aditivos foi escolhida com base na literatura e no estudo feito na introdução no subcapítulo dos aditivos. Esta seleção permitiu definir as condições para a formulação das pastas com base nas propriedades químicas dos materiais.

Usou-se 6 tipos diferentes de aditivos ligantes/*binders*: polivinil álcool (PVA), hidróxido propil metil celulose (HPMC), poli etileno glicol (PEG), bentonite argilosa, atapulgite argilosa e ácido cítrico. Estes estão divididos em 3 categorias conforme as suas funções.

O PVA, a HPMC e o PEG são polímeros sintéticos e foram escolhidos por aderirem ou aglomerarem os pós de material, e por conferirem elasticidade à pasta devido à sua natureza viscosa quando dissolvidos num solvente [7, 9, 57–60].

A bentonite e atapulgite são compostos argilosos que servem principalmente para aumentar a resistência mecânica da estrutura extrudada, possibilitando assim a manipulação da peça extrudada e sua aplicação em processos baseados em variações de pressão, sem que haja quebra da estrutura. Estes tipos de compostos também conferem viscosidade em misturas de soluções químicas [1, 58, 61, 62].

O ácido cítrico é usado como agente reticulante (*crosslinker*) do PVA para proporcionar estabilidade ao PVA na presença de água. Uma patente desenvolvida por McCrae Peter *et al* mostrou que o ácido cítrico facilita a interação entre o PVA (ou outros polímeros como compostos de celulose) e compostos com carbono. Ainda que o MIL-53(Al) tenha carbono na sua fórmula química ($C_8H_5AlO_5$), a patente em causa é do carvão activado. Sendo assim, desconhece-se o efeito deste na presença do MIL-53(Al) e em cada um dos seus aditivos [63, 64].

O solvente usado foi apenas a água destilada, e foi escolhido pela sua capacidade de dissolver os 3 aditivos do tipo polímero já referidos.

Na figura 2.1 estão descritos os efeitos essenciais que os aditivos induzem na formulação de uma pasta com a consistência certa.

Tendo por base o estudo feito na introdução, escolheram-se o adsorvente, aditivos e solvente (tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Lista de reagentes utilizados no trabalho.

Nome	Fórmula Química	Fornecedor	CAS
Mil-53(Al)	$C_8H_5AlO_5$	Sigma Aldrich	
Hidroxil propil metil celulose	$C_{56}H_{108}O_{30}$	Sigma Aldrich	9004-65-3
Bentonite	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Sigma Aldrich	
Attapulgite argilosa	$(MgAl)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$	Cons Emp	
Ácido Cítrico	$C(OH)(COOH)(CH_2 \cdot COOH)2 \cdot H_2O$	BHDchemicals Ltd	
Álcool polivinílico	$(C_2H_4O)_X$	Sigma Aldrich	9002-89-5
Polietileno glicol	$(C_3H_6O \cdot C_2H_4O)_X$	Sigma Aldrich	9003-11-6
Água destilada	H_2O		

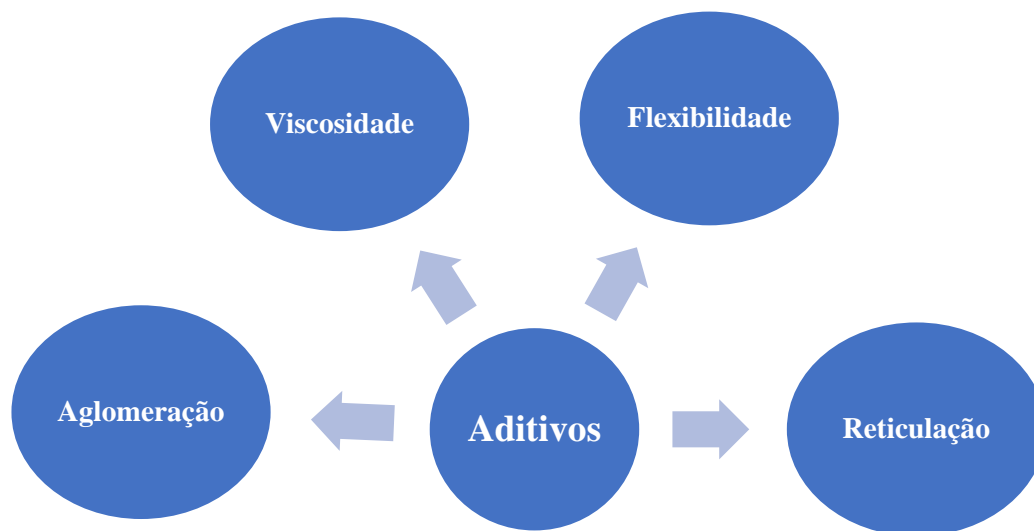


Figura 2.1- Diagrama de efeitos essenciais que os aditivos conferem para a formulação de uma pasta consistente.

2.2. Processo de exploração de formulação das pastas

Nesta secção são descritas todas as etapas para a formulação de pastas com capacidade para serem impressas.

Testes preliminares de extrusão manual foram realizados com o objetivo de testar o desempenho das pastas e escolher as amostras com melhores características e maior potencial para serem impressas com sucesso.

2.2.1. Protocolo geral de formulação de pastas

É de notar que este é um protocolo geral e que cada experiência de cada série de pastas tem os seus aditivos específicos, o que significa que algumas experiências podem não conter certas etapas referidas abaixo.

1º- Preparação dos aditivos principais

Nesta fase preparou-se as soluções necessárias dos aditivos principais que se usaram.

PVA

O PVA foi pesado na forma de cristais e por essa mesma razão foi necessário dissolvê-lo em água destilada a 90 C° na placa de aquecimento, com recurso a agitação magnética.

A dissolução do PVA provou ser um processo demorado. Por essa mesma razão foram tomadas algumas medidas de forma a otimizar o procedimento, tais como o uso de um agitador magnético do tamanho aproximado do frasco para promover uma maior miscibilidade.

Em relação ao aquecimento, de forma a evitar a dispersão de calor, foi usado folha de alumínio em redor do frasco com a solução de PVA. Esta medida provou ser bastante útil já que reduziu o tempo de dissolução em 50%.

Durante o aquecimento, é obrigatório que o frasco fique bem fechado durante a dissolução do PVA, já que o solvente utilizado (água destilada) apresenta um ponto de ebulição próximo da temperatura de aquecimento [65].

HPMC

Este composto aditivo apresenta-se na forma de pó à temperatura ambiente e é solúvel em água. A sua diluição em água destilada ocorreu à temperatura ambiente sob influência de agitação [66].

PEG

Apesar de ser facilmente diluído em água, o PEG tende a ficar colado aos frascos devido à sua viscosidade e aderência ao frasco. Por essa razão, a solução de PEG foi diluída a 80°C de modo a derreter o PEG colado ao frasco, facilitando a diluição deste [67].

2º - Preparação do adsorvente

MIL-53(A1)

O adsorvente MIL-53(A1) foi usado e pesado na forma de pó.

Depois de pesado, o MIL-53(A1) foi humidificado e misturado com água destilada. A quantidade de água a adicionar deve ser apenas a suficiente, de modo a que todas as partículas de pó de adsorvente estejam em contacto com a água, caso contrário a mistura vai ter água em excesso, o que torna o processo mais demorado.

3º - Preparação dos aditivos secundários

Esta parte do protocolo é bastante simples já que não é necessário a diluição de nenhum dos aditivos secundários (attapulгите argilosa, bentonite argilosa ou ácido cítrico). Assim, apenas se tem que pesar os aditivos, tendo sempre o cuidado de usar máscara de pó sempre que se lida com os compostos argilosos, já que estes quando inalados provocam irritação das vias respiratórias.

4º - Mistura dos reagentes e evaporação da água em excesso

Nesta fase final adiciona-se os aditivos ao adsorvente, mistura-se a solução e evapora-se a água em excesso na placa de aquecimento e agitação a uma temperatura de 100°C.

De forma a poupar tempo, na fase da evaporação da água usa-se um frasco com o gargalo o mais largo possível para facilitar a evaporação da água, pois notou-se que quanto menor o gargalo mais tempo demora a evaporar a mesma quantidade de água em excesso.

2.2.2. Ensaios de extrusão manual

Os ensaios das amostras representados na tabela 2.2 foram divididos em séries consoante o tipo de aditivo principal utilizado. Considera-se aditivo principal um polímero que confere consistência à pasta, que liga outros aditivos ao MOF e que está sempre presente nas experiências, que neste caso são o PVA, a HPMC (hidroxilo propil metilo celulose) e o PEG (polietileno glicol). Em relação ao adsorvente, foi apenas testado o MOF MIL-53(AI).

As percentagens mássicas dos componentes foram calculadas em relação à massa seca, que é dada como:

$$m_{seca} = m_{aditivos} + m_{adsorvente}.$$

Todas as amostras foram extrudidas à temperatura ambiente. Em adição, todas as amostras da série A,B e C foram extrudidas a 90°C numa placa de aquecimento, e as amostras da série D foram extrudidas a 60°C.

Tabela 2.2 – Percentagem mássica (em base seca) das amostras e volume de solvente (ml) usadas nos ensaios de extrusão manual

Ensaio nº	Série	% MIL-53(AI)	% PVA	% HPMC	% PEG	% Ácido Cítrico	% Atapulгите	% Bentonite	Água (ml)
1	A	95	5	-	-	-	-	-	6
2	A	93,5	5	-	-	1,5	-	-	6
3	A	85	5,2	-	-	1,3	8,5	-	3,5
4	A	85	8	-	-	2	5	-	3,5
5	A	80	8	-	-	2	10	-	3
6	A	83,5	5	-	-	1,5	-	10	3
7	B	81,7	-	5	-	-	13,3	-	4
8	B	80	-	5	-	1,7	13,3	-	6
9	B	84,5	-	4	-	1,5	-	10	3,7
10	C	83	-	-	5*	2	-	10	3,7
11	D	88	5	2	-	-	-	5	4,5
12	D	90	4	2	-	-	-	4	4,5
13	D	91	4	2	-	-	-	3	4,5
14	D	90	4	3	-	-	-	3	4,5
15	D	90	5	3	-	-	-	2	4,5

*voltou-se a adicionar 5% de polietileno glicol na fase final para evitar a repetição da experiência com uma percentagem maior de PEG.

2.2.3. Protocolo de extrusão manual

Esta primeira fase tem como objetivo o teste de pequenas quantidades de amostra para averiguar quais destas é que têm potencial para serem extrudidas com a impressora 3D, ou seja é uma oportunidade de antecipar o comportamento das pastas em laboratório. Tendo em conta que o MOF MIL-53(Al) custa aproximadamente 300 € por cada 10 gramas, apenas se usaram 0,4 a 0,6 gramas de massa total em cada teste de extrusão manual.

Estes tipos de testes apresentam um protocolo bastante simples e permitem a observação a olho nu de algumas propriedades das pastas como a fluidez, consistência ou tempo de secagem.

Em relação ao material, foi apenas utilizada uma seringa B.Braun de 1 mililitro e uma agulha de aço inoxidável de ponta reta com 12,7 mm de comprimento e 0,51 mm de diâmetro.

Após a formulação das pastas, estas são sugadas para o interior da seringa com recurso a uma pressão do êmbolo da seringa. É de notar que é conveniente retirar-se previamente a totalidade do ar dentro da seringa para evitar a formação de bolhas na seringa que vão prejudicar a extrusão manual.

O ato de extrusão manual é feito de forma lenta e com recurso a uma determinada força consoante a viscosidade da amostra. Essa força exercida deve ser uniforme de modo a que a camada adicionada não fique deformada.

A adição das camadas é feita manualmente em forma de círculos de modo a replicar a impressão de um cilindro em 3 dimensões. Essa é a forma geométrica primária escolhida para testes iniciais, visto que é uma forma mais simples que o monólito.

O critério principal para o teste de extrusão manual ser bem-sucedido é a consistência da pasta que se traduz no número de camadas adicionadas em altura, sem que o centro do cilindro seja preenchido com o líquido que escorre de conteúdo adicionado. O número de camadas adicionadas deve ser no mínimo 4.

2.3. Impressão 3D

Nesta secção são apresentados os protocolos (preparação de pastas e impressão) e os vários tipos de parâmetros usados na impressão das 2 formas geométricas estudadas (cilindro e monólito).

Todas as tentativas de impressão foram feitas numa impressora do tipo FDM (*full deposition model*).

Na figura 2.2 está representado a imagem esquemática da impressora onde se destaca o tubo de extrusão e a agulha.

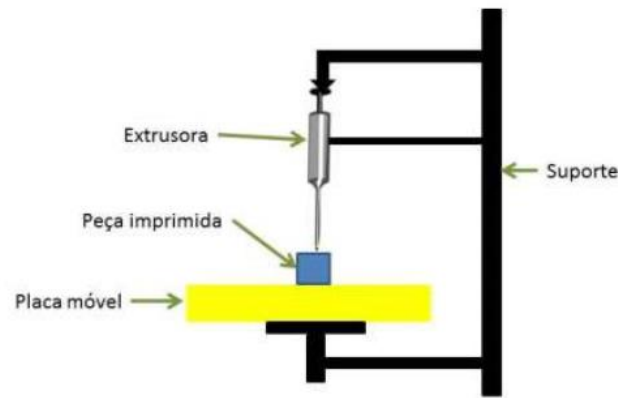


Figura 2.2 – Imagem esquemática da impressora 3D FDM utilizada neste trabalho para impressão de peças 3D de adsorvente [7].

2.3.1. Protocolo de Pré-Impressão 3D

Seguindo os passos explicados na introdução, a primeira fase consiste na produção dos desenhos e a mudança de certos parâmetros no programa Cura.

Os desenhos dos cilindros foram reproduzidos de uma tese anterior [7], enquanto que os desenhos dos monólitos foram feitos com recurso ao programa SolidWorks. Depois guardou-se os ficheiros na extensão STL e mudou-se os parâmetros no Cura.

Existem dezenas de variáveis no Cura que podem ser mudadas. Essas variáveis adotam valores pré-definidos que têm que ser mudados consoante o tipo de impressora, tipo de matéria-prima e desenho.

Dado que a maioria desses valores apenas foram mudados uma vez, nesta tese apenas se vai mencionar os que foram mudados várias vezes, já que são esses que são os mais importantes.

Entre esses valores estão a velocidade de impressão e a altura de parede.

Após essas mudanças, o ficheiro é guardado na extensão de gcode de modo a impressora conseguir identificar e «ler» o ficheiro.

Na própria impressora existem outras variáveis relevantes que influenciam o processo de impressão como a rotação do motor ou temperatura da placa.

A rotação da placa promove uma maior ou menor saída de líquido, enquanto que a temperatura promove uma secagem mais rápida.

2.3.2. Protocolo na preparação das pastas

Na impressão 3D usou-se uma seringa B.Braun de 3 mililitros e uma agulha com 12,7 mm de comprimento e 0,51 mm de diâmetro (usada também na extrusão manual), figura 2.3.



Figura 2.3 - Seringa e agulha utilizadas na impressão 3D.

Preenche-se uma seringa de 3 mililitros com uma quantidade máxima de cerca de 2ml de pasta, caso contrário a seringa e o êmbolo não caberiam na cabeça de impressão extrusora da impressora 3D. Nesta etapa tapou-se a ponta da seringa com para-filme para evitar a perda de massa. Dependendo da viscosidade da amostra, pode não ser possível o enchimento da seringa por sucção. Nesse caso enche-se a seringa com uma espátula.

Durante este protocolo surgiu um problema relevante, a formação de bolhas de ar na seringa. Decidiu-se então colocar a seringa na centrifuga durante 15 a 20 minutos para a eliminação dessas bolhas de ar. Durante esta fase deve -se cobrir a seringa com para-filme nos 2 lados e furar o lado de entrada do êmbolo para assim possibilitar a saída das bolhas de ar. Após estas etapas, coloca-se a agulha na seringa e procede-se à impressão.

2.3.3. Parâmetros de impressão

2.3.3.1. Cilindro

Para esta forma geométrica escolheram-se as amostras 12, 13, 14 e 15 que foram as que apresentaram melhores resultados nos testes de extrusão manual.

Foram feitos 2 tipos de ensaios, consoante a natureza dos parâmetros alterados no programa Cura e na própria impressora.

As dimensões usadas nos 2 ensaios do cilindro foram as seguintes:

- Diâmetro - 7mm
- Altura – 4,7mm
- **Ensaio tipo I**

Tabela 2.3 - Parâmetros utilizados na impressora 3D para impressão do cilindro.

Teste n°	Amostra n°	Temperatura C°	Rotaçõesrph
1	12	25	1000-1400
2	12	80	1000-1600
3	12	60	1000-1800
4	13	60	1400-2000
5	13	70	1400-2000
6	14	70	1200-1500
7	14	60	1200-1500
8	15	60	800-1200

Durante os primeiros testes, apenas foram estudadas as variáveis relacionadas com a impressora, como a temperatura da placa e as rotações. A velocidade usada em todos os ensaios do tipo I foi de 7 mm/s.

Em certos testes (4, 7 e 8) optou-se pelo uso de um secador durante 5 a 10 segundos de cada vez de modo a ajudar a secar cada camada depois de impressa.

- **Ensaio tipo II**

Este tipo de teste foi feito apenas com a amostra que apresentou melhores resultados (n° 14, explicado nos resultados do ensaio I do cilindro e nos resultados da extrusão manual) e desta vez mudou-se apenas a velocidade. Esta foi diminuída significativamente.

Tabela 2.4- Parâmetros utilizados para impressão 3D da amostra 14.

Teste n°	Amostra n°	Velocidade de impressão (mm/s)
1	14	2
2	14	3

Relativamente aos parâmetros intrínsecos à impressora, estes foram mudados neste tipo de ensaio e permaneceram inalterados nos 2 testes.

Tanto no teste 1 como no teste 2 foi usada uma rotação de 600 rotações por hora (rph) e uma temperatura de 60°C. Também foi usado secador em ambos os testes.

2.3.3.2. Monólito

Em consequência dos resultados da impressão da geometria cilíndrica, na geometria monolítica apenas se usou a amostra nº 14.

Foram feitas diversas tentativas de impressão de vários tipos de monólitos que diferem entre si por número de canais. Essa diferenciação por número de canais advém da elevada dificuldade encontrada na impressão de peças de estrutura monolítica. Por esse mesmo motivo, numa primeira etapa, tentou-se imprimir um formato de monólito simples de 4 canais (figura 2.4 a)) partindo depois para um de 6 canais (figura 2.4 b)). De seguida aumentou-se o número de canais para 9 (figura 2.5 a)) e por último para 16 canais (figura 2.5 b)).

À medida que foram feitos ensaios, o desenho do monólito foi otimizado de modo a ter canais maiores e paredes menos espessas.

Os monólitos foram reproduzidos com um tamanho superior ao do cilindro de modo a terem canais com um tamanho não muito inferior ao diâmetro do cilindro. Esta é uma condição importante já que se os canais forem muito pequenos, torna-se ainda mais difícil a sua impressão.

A dimensões usadas no monólito foram as seguintes:

- Diâmetro – 25 mm
- Altura – 5 mm

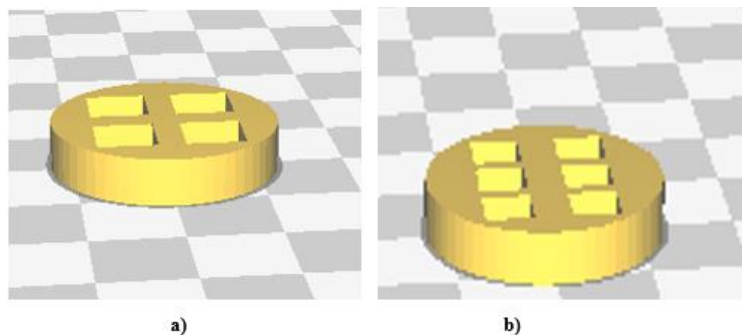


Figura 2.4 - Monólitos primários construídos no programa Solidworks e representados no programa Cura. a) Monólito com 4 canais; b) Monólito com 6 canais.

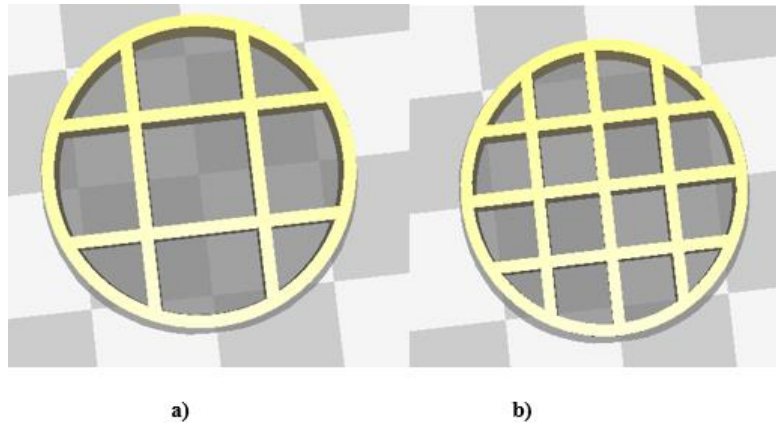


Figura 2.5 - Monólitos com geometria otimizada construídos no programa Solidworks e representados no programa Cura. a) Monólito com 9 canais; b) Monólito com 16 canais.

- **Ensaio I**

Tabela 2.5 - Parâmetros utilizados nos monólitos primários.

Teste n°	Tipo de monólito	Temperatura C°
1	4 canais	70
2	4 canais	50
3	4 canais	30
4	6 canais	30

Neste ensaio do monólito manteve-se uma velocidade constante (3mm/s).

A rotação variou muito no início da impressão dada a obrigatoriedade de calibração que existe na primeira camada. No entanto, após esse processo inicial, manteve-se dentro do intervalo de valores de 600-700.

- **Ensaio II**

Tabela 2.6 - Parâmetros utilizados nos monólitos com geometria otimizada.

Teste n°	Tipo de monólito	Temperatura C°	Velocidade (mm/s)
1	9 canais	30	4
2	9 canais	40	5
3	16 canais	30	4
4	16 canais	40	5

Os testes do ensaio II foram realizados nos monólitos com geometria otimizada em que se variou a temperatura e a velocidade. Também se mudou o valor da altura de parede para 0,4mm (em vez dos 0,3 usados até ao momento) para diminuir o tempo de impressão, dado que um monólito demora aproximadamente 7 vezes mais tempo de impressão do que o cilindro.

2.4. Caracterização das peças impressas

Os adsorventes estruturados impressos foram caracterizados e comparados com o adsorvente de origem.

Nesta caracterização, mediu-se o equilíbrio de adsorção de CH_4 e CO_2 , e realizou-se análise termogravimétrica (TGA), FTIR, SEM, picnometria de hélio e adsorção de azoto a 77K. Todos os testes foram aplicados a fragmentos de peças impressas com a amostra 14.

2.4.1. TGA

A TGA é uma técnica que mede perda de massa de um determinado material (neste caso do adsorvente) em função do aumento de temperatura ou isotermicamente em função do tempo, numa atmosfera de um gás como o azoto ou o árgon. [68].

Esta análise foi executada usando um sistema *labsys evo* DTA/DSC. Este aparelho é constituído por uma balança de alta precisão, um forno e pode acoplar um espectrofotómetro de massa. Normalmente cria variações de temperatura entre 25 a 900 C°, no entanto dependendo do modelo há alguns que podem induzir temperaturas de 1500 °C [68, 69].

Esta técnica dividiu-se em 2 ensaios e foi usada para aferir a alteração da massa da amostra com a temperatura numa atmosfera de Árgon.

No primeiro ensaio colocou-se o recipiente com a peça partida no instrumento de medição, onde foi submetido a um aumento de temperatura até 700C° a uma velocidade de 2°C por minuto. O objetivo deste ensaio é ver a temperatura de degradação da peça.

O segundo ensaio consistiu em submeter os bocados da peça a uma isotérmica durante 6 horas a 150°C (temperatura que garante a limpeza do material de humidade e impurezas sem a danificar). Essa temperatura foi escolhida com base no primeiro teste de TGA realizado, e nos pontos de fusão e ebulição

dos aditivos, já que o PVA e a HPMC apresentam pontos de fusão de 200 e 220 C° respectivamente [70, 71]. A bentonite apresenta um ponto de fusão de 1200C° [72].

Este teste permite averiguar se é seguro fazer uma degaseificação a 150°C. Esta é uma etapa necessária nos ensaios de equilíbrio de adsorção de gases.

2.4.2.SEM

O SEM (scanning electron microscopy) é uma técnica que permite gerar imagens de alta resolução dos objetos que se pretende analisar. Este tipo de análise revela várias informações sobre uma determinada amostra, nomeadamente da sua morfologia externa/ textura, composição química e orientação cristalina [83].

Na presente tese, a análise de SEM foi feita para a amostra 14 e para o adsorvente puro MIL-53(Al). Foi reproduzida no aparelho de SEM de modelo SEM-FIB – Zeiss Auriga CrossBeam Workstation, que forneceu informação sobre a morfologia externa das amostras.

2.4.3.Medição do equilíbrio de adsorção de CO₂ e CH₄

Este tipo de análise é das mais importantes já que o principal objetivo desta tese é testar a quantidade de CO₂ e CH₄ adsorvida pela combinação de adsorvente/aditivos. O equilíbrio de adsorção foi medido utilizando a unidade experimental volumétrica (figura 2.6) desenvolvida pelo grupo de investigação, que em conjunto com o programa informático em LABVIEW, possibilita a obtenção de dados do equilíbrio de adsorção/ dessorção de um gás ou mistura de gases no adsorvente [73].

No procedimento em si, antes de se efetuar qualquer medição de adsorção, deve-se verificar a existência de fugas, tanto nas várias válvulas da instalação como nas células dentro do forno.

As fugas detetam-se submetendo a instalação a pressões relativamente altas (entre 3 a 5 bar) e observando o gráfico de variação da pressão recorrendo ao programa LABVIEW. Se a variação decrescer continuamente, então significa que existe uma ou mais fugas na instalação. Para detectar o sitio específico das fugas, coloca-se espuma entre as válvulas e observa-se se há a formação de bolhas de gás.



Figura 2.6 - Instalação de medição de equilíbrio de adsorção pelo método volumétrico.

Após a verificação das fugas, seguiu-se a desgaseificação da amostra, que foi feita a 150°C em vácuo durante 4 horas, a uma taxa de aquecimento de 2C°/min. Este passo é importante na remoção de possíveis impurezas. O equilíbrio de adsorção/dessorção (seja de CO₂ ou CH₄) foi medido na amostra 14 no intervalo de pressão de 0 a 16 bar e à temperatura constante no forno de 30C°. Nesse intervalo de pressão foram definidos vários pontos de medição para poder definir uma linha de equilíbrio de adsorção/dessorção ao longo da pressão medida.

A medição do equilíbrio de adsorção/dessorção consiste fundamentalmente em submeter o sistema volumétrico (figura 2.7) a aumentos de pressão (pressurização) e diminuições de pressão (despressurização) respetivamente, que são feitos através das linhas de alimentação de gás (figuras 2.7 e 2.8). Em cada pressurização ou despressurização são medidos pontos de equilíbrio até este ser atingido, que por sua vez vai gerar os pontos necessários da isotérmica de adsorção e dessorção, respetivamente. Considera-se que o equilíbrio é atingido quando a diferença entre as variações de pressão são menores que o erro dos transdutores que controlam a pressão, que no caso desta instalação é 0,01bar. À medida que se vai medindo as pressões e as temperaturas, retira-se as densidades do gás da base de dados do NIST. Isto permite calcular a quantidade adsorvida de gás no sólido adsorvente.

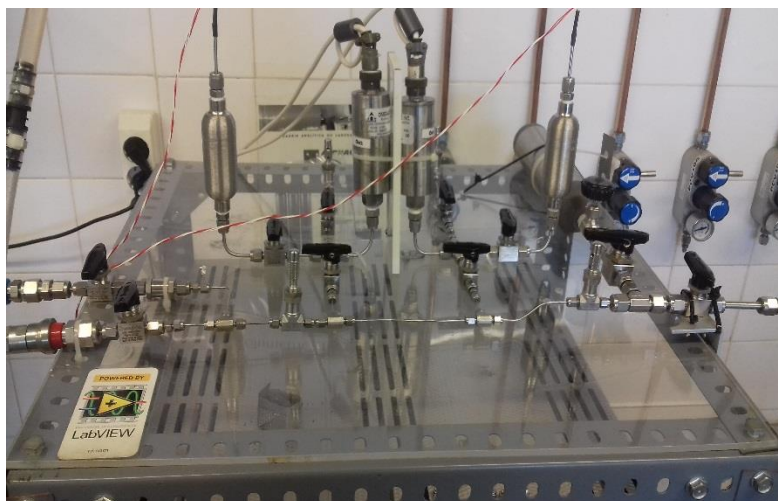


Figura 2.7- Parte superior da instalação de medição do equilíbrio de adsorção pelo método volumétrico.

No anexo A está presente um procedimento mais descritivo para a medição do equilíbrio da adsorção e da dessorção.

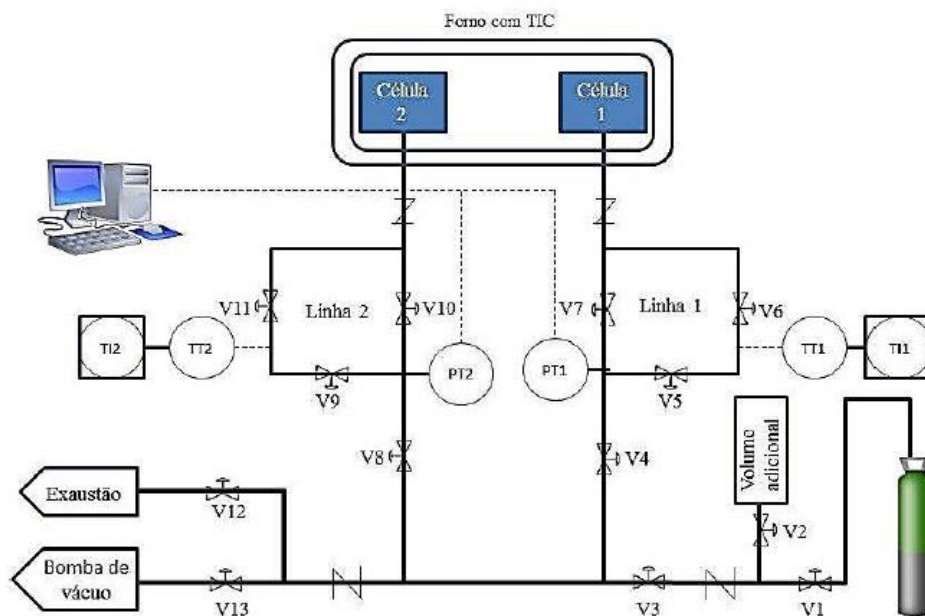


Figura 2.8 - Diagrama representativo da instalação usada para a realização de ensaios de adsorção/dessorção. PT- transdutor de pressão, TT- sensor de temperatura, TI – indicador de temperatura, V – válvulas ([7]).

Há 3 maneiras diferentes de representação do equilíbrio de adsorção: a adsorção em net (usa a quantidade adsorvida de gás, q_{net}), adsorção em excesso (usa a quantidade q excesso) e a adsorção total (usa a quantidade absoluta q total) [74].

O q_{net} é definido como a diferença entre a quantidade de adsorbato presente na célula na presença e ausência do adsorvente. É dado pela equação:

$$q_{net} = \frac{m_{net}}{m_s}$$

Em que m_s é a massa do sólido após a ativação e m_{net} é a massa net que é definida por:

$$m_{net} = (\rho_{pref\ i} - \rho_{pref\ f}) * V_{ref} + (\rho_{cell\ i} - \rho_{cell\ f}) * v_{cell} + m_{net\ i}$$

Em que $\rho_{pref\ i}$ é a densidade do gás à temperatura e pressão i antes da expansão, $\rho_{pref\ f}$ é a densidade à temperatura e pressão f após a expansão e em equilíbrio, V_{ref} é o volume de referência (tabela 2.7), $\rho_{cell\ i}$ é a densidade do gás relativa à temperatura do forno no ponto antecedente de pressão, $\rho_{cell\ f}$ é a densidade do gás relativa à temperatura do forno, v_{cell} é o volume da célula dentro do forno (tabela 2.7) e $m_{net\ i}$ é a massa net medida no ponto antecedente de pressão (no caso do ponto 0 a $m_{net\ i}$ é 0).

O q_{ex} é a quantidade adsorvida na célula em excesso comparando com a quantidade que estaria no mesmo sistema à densidade de equilíbrio do gás. [74] É dado por:

$$q_{ex} = \frac{m_{ex}}{m_s}$$

Em que a m_{ex} é a massa em excesso e é determinada por:

$$m_{ex} = (\rho_{pref\ i} - \rho_{pref\ f}) * V_{ref} + (\rho_{cell\ i} - \rho_{cell\ f}) * (v_{cell} - v_s) + m_{ex\ i}$$

O $q_{absoluto/total}$ é a quantidade adsorvida tendo em conta o volume poroso do sólido.

$$q_{total} = q_{ex} + v_p * \rho_g$$

Onde q_{abs} é a quantidade adsorvida absoluta, o q_{ex} é quantidade adsorvida em excesso, vp é o volume de poros do adsorvente e ρ_g é a densidade do gás [74]. O volume poroso foi obtido através da técnica de adsorção de azoto a 77K (subcapítulo 2.4.5).

Para além das quantidades adsorvidas, também foi calculado a seletividade ideal de dióxido de carbono em relação ao metano na amostra 14 a várias pressões. A seletividade é representada pela seguinte equação:

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = \frac{q_{CO_2}}{q_{CH_4}}$$

Tabela 2.7 - Volumes de referência e da célula usados na medição do equilíbrio de adsorção em CO_2 e CH_4 .

Volume de referência (cm³)	41,73
Volume da célula (cm³)	3,371

2.4.4. FTIR

A FTIR é uma técnica espectroscopia de infravermelhos cujo funcionamento baseia-se na passagem de radiação infravermelha numa determinada amostra. Parte dessa radiação é absorvida pela amostra enquanto outra é transmitida. O espectro resultante fornece uma espécie de «impressão digital» da amostra, relativamente aos seus grupos funcionais [75].

Esta análise foi feita através de um espectrofotómetro que incidiu um raio de luz na amostra. Quando esse raio IV passou sobre a amostra, certas radiações com uma determinada frequência foram absorvidas pela amostra, enquanto que outras foram transmitidas.

O sinal foi depois digitalizado e enviado para o computador, que através do programa *Perkin Elmer Spectrum* produziu um espectro de transmissão (figura 2.9).

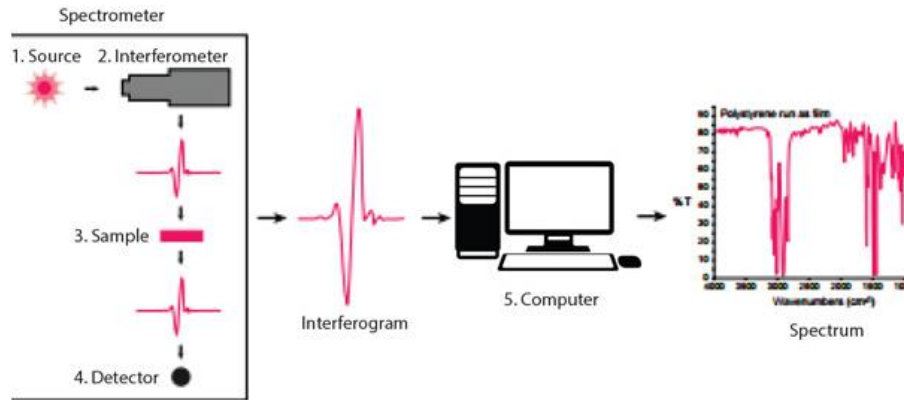


Figura 2.9 - Esquema de processo de uma análise FTIR, ([80]).

2.4.5. Adsorção de Azoto a 77 K

A medição de azoto a 77 K é essencial para comparar eventuais diminuições de área superficial e volume específico de poros entre adsorvente puro e adsorvente com aditivos. Essa análise é feita num aparelho ASAP (*Micrometrics*), e fornece informação sobre a área de superfície, volume dos poros do adsorvente e isotérmicas de adsorção de N₂ [43, 76].

A isotérmica de azoto foi realizada na amostra 14, com recurso ao sistema ASAP, versão ASAP 2000 (*Microactive 3.0*).

2.4.6. Picnometria de Hélio

É uma técnica que permite medir a densidade da matriz sólida do adsorvente, sem porosidade, ou seja, a densidade do sólido excluindo os poros do adsorvente. que é essencial no cálculo da capacidade de adsorção. Este método parte do pressuposto que o gás hélio usado é inerte, isto é, não é adsorvido [33, 69].

Esta técnica foi feita com recurso a uma instalação (esquema representado na figura 2.10) ligada a um software, ambos desenvolvidos pelo grupo de investigação, que permite a leitura de pressão, temperatura e massa [74]. Segue um protocolo padrão de equilíbrio de adsorção pelo método gravimétrico.

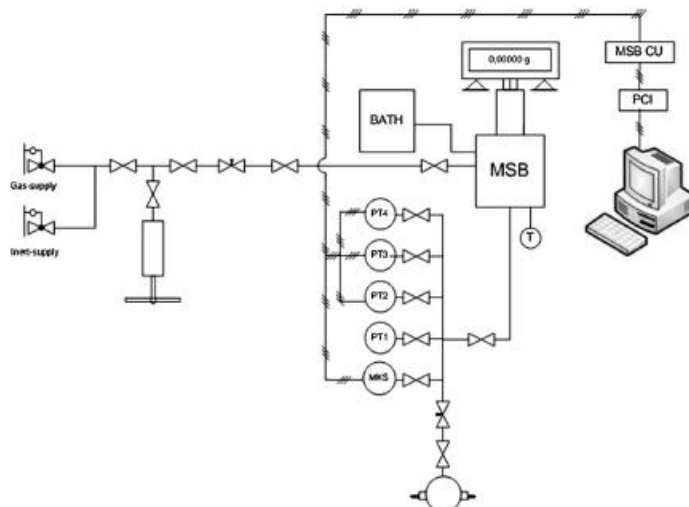


Figura 2.10 - Esquema da instalação de picnometria de hélio. MSB - Balança de suspensão magnética; PT - Transdutor de Pressão; PCI - Interface para aquisição de dado[74].

Este protocolo é semelhante ao de medição de equilíbrio, começando por uma desgaseificação da peça impressa da amostra 14, que foi feita num forno (*Nabertherm B-250*) a uma temperatura de 150°C durante 5 horas com uma taxa de aumento de temperatura de 2°C por minuto.

Após a desgaseificação, a amostra foi transferida para uma balança de suspensão magnética, *Rubotherm ISOSORP 2000* (figura 2.11). Esta é uma balança rigorosa com um erro de 0,00001 gramas que está ligada à instalação.

De seguida ligou-se o aquecimento do banho (representado por BATH na figura 2.10) até este atingir gradualmente a temperatura de 60°C. Após o banho atingir esta temperatura, a bomba de vácuo foi ligada durante 3 horas, altura essa que se mediu a pressão (PT na figura 2.10), temperatura e valor de massa (MP na figura 2.10), sendo esses considerados os valores do ponto 0.

Para a medição dos restantes pontos de aumento de pressão, fecha-se a bomba de vácuo, abre-se a válvula de gás da botija e a válvula de admissão do gás até atingir a pressão desejada. Seguidamente fecham-se as válvulas de admissão do gás e da botija (por esta ordem) e espera-se até o sistema atingir o equilíbrio (em regra não demora mais de 30 minutos). O equilíbrio é atingido quando não existem variações significativas de pressão.

Logo que o equilíbrio seja atingido anotam-se os valores de pressão temperatura e massa, e através destes retira-se os valores de densidade real do gás através da base de dados NIST.

Após o ponto final de aumento de pressão, procede-se ao processo inverso de diminuição da pressão. Este é feito de forma reversa ao de aumento de pressão, fechando as válvulas de pressão e abrindo a exaustão para o gás fluir para fora do sistema. Para medir pontos de pressão sub-atmosférica, volta-se a ligar a bomba de vácuo.



Figura 2.11 – Controlo da balança de suspensão magnética Rubotherm ISOSORP 2000.

3. Resultados e discussão

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos do processo de formulação do adsorvente e aditivos numa pasta, assim como os da sua impressão numa impressora 3D do tipo FDM. São ainda discutidos os resultados obtidos na caracterização das peças impressas e a sua comparação com o MIL-53(AI) original.

3.1. Extrusão manual

3.1.1. Série A

As primeiras 6 amostras representadas pela série A na tabela 2.2 foram desenvolvidas com o aditivo principal poli vinil álcool (PVA), e foram extrudidas à temperatura ambiente e na placa de aquecimento a 90C°.

A amostra da experiência 1 (tabela 2.2) apresentou-se demasiado líquida, com a mistura a espalhar-se ao longo da folha de alumínio, preenchendo o cilindro extrudido manualmente na primeira camada, sendo, portanto, incapaz de formar uma estrutura em altura. A elevada liquidez pode ter ocorrido devido a várias razões, desde o excesso de água, dificuldade da ligação do aditivo ao adsorvente ou falta de um componente argiloso para aumentar a viscosidade.

Para facilitar a agregação do PVA ao adsorvente, na experiências 2 testou-se o ácido cítrico como agente reticulante em conjunto com o PVA numa proporção de 1 para 5 [63]. Esta combinação já foi previamente testada noutra tese anterior, em que se usou outro tipo de adsorvente, o zeólito 13X [7].

Após o teste de extrusão, verificou-se que apesar de apresentar uma consistência ligeiramente melhor que a amostra 1, a amostra 2 preencheu o cilindro logo na primeira camada tanto à temperatura ambiente como a 90C°, o que mostra que a pasta ainda se apresenta demasiado líquida do que é pretendido.

De modo a melhorar a consistência da pasta e diminuir a liquidez das pastas, nas amostras 3, 4 e 5 da série A, diminuiu-se o teor em solvente e testou-se uma nova combinação, adicionando um novo aditivo secundário, a atapulgite argilosa, pois esta aumenta a viscosidade das amostras [1].

O uso da atapulgite argilosa (com o PVA), não contribuiu positivamente para o melhoramento das pastas, pois além de não se ter conseguido formar camadas sólidas sobrepostas, houve entupimentos nas seringas devido à diminuição o teor de solvente e à presença de argila.

O ensaio nº 6 teve como objetivo o teste de um outro tipo de argila, a bentonite argilosa, pois não só contribui para a consistência da pasta, como melhora a resistência da amostra extrudida [1, 10].

A adição da bentonite conferiu uma ligeira melhoria à consistência da pasta, conseguindo-se imprimir 2 camadas a 90°C. No entanto, como o critério para passar nos testes de extrusão inclui a extrusão de pelo menos 4 camadas, então testou-se um novo tipo de aditivo principal na série B.

3.1.2. Série B

As amostras 7-9 (tabela 2.2) foram preparadas usando outro tipo de aditivo principal, a hidroxilo propil metil celulose (HPMC).

Um dos objetivos principais desta série foi testar a eficácia do ácido cítrico como agente de reticulação da celulose. Assim, preparou-se as amostras 7 e 8, ambas com HPMC e atapulgite argilosa, e usou-se ácido cítrico apenas na amostra 8.

Os resultados mostraram que a presença de ácido cítrico não contribuiu para o reforço da celulose como agente aglomerante dos pós de adsorvente e argila, já que ambas as amostras 7 e 8 apresentaram consistências semelhantes, conseguindo-se extrudir 2 camadas na placa de aquecimento a 90°C.

A seguir, pretendeu-se testar a efeito da bentonite argilosa na HPMC, e diminuir a percentagem total de aditivos. Para isso preparou-se a amostra 9 com uma menor percentagem total de aditivos e com bentonite em vez de atapulgite.

A amostra 9 apresentou uma consistência semelhante às amostras 7 e 8, no entanto a amostra demonstrou-se mais resistente. Isto mostra que a bentonite argilosa é uma substituição viável à atapulgite argilosa.

É de notar, que também nestas amostras houve problemas de entupimento, especialmente na amostra 8.

3.1.3. Série C

Nesta série de uma única experiência usou-se um novo tipo de polímero, Polietileno glicol (PEG), com ácido cítrico e uma argila. O PEG foi escolhido devido à sua natureza viscosa, enquanto que a argila escolhida foi a bentonite em consequência dos melhores resultados em comparação com a atapulgite [9].

A experiência 10 (tabela 2.2) revelou-se um fracasso, pois a amostra mostrou-se exageradamente líquida quando extrudida à temperatura ambiente e a 90°C, mesmo depois de ter sido adicionado mais 5% de PEG em massa a meio da experiência. Por este motivo, não foram feitos mais testes com o PEG.

3.1.4. Série D

Nesta etapa tentou conciliar-se os 2 aditivos principais que obtiveram melhores resultados das séries anteriores (o PVA e a HPMC) e a bentonite argilosa. Decidiu-se também manter o mesmo volume de água em 4,5 ml devido à sua fraca importância como variável, ou seja, apesar de a presença do solvente ser essencial para a formulação de pastas, o seu volume apenas vai influenciar o tempo de evaporação na fase final do procedimento experimental. Posto isto, a modificação do volume de solvente é executável, pois independentemente de diferentes quantidades de aditivos necessitarem de diferentes quantidades de água na sua dissolução, para manter a concentração total de água basta manipular a concentração de água adicionada da etapa da humedificação [65-67].

A amostra 11 (com uma percentagem total de aditivos de 11%) mostrou uma melhoria significativa dos resultados, pois foi possível extrudir uma peça com 5 camadas na placa de aquecimento a uma temperatura de 60°C e 4 camadas à temperatura ambiente.

Tendo-se encontrado uma combinação de aditivos promissora, as amostras 12-15 tiveram como finalidade a diminuição da percentagem de aditivos até um valor menor ou igual a 10%, de modo a minimizar possíveis perdas de capacidade de adsorção. Começou-se por diminuir na amostra 12 a percentagem da bentonite e do PVA por estes estarem em maior quantidade que a HPMC.

A amostra 12 apresentou-se igualmente pastosa, ainda que um pouco mais quebradiça que a amostra 11, o que pode ser explicado pelo teor mais baixo de bentonite da amostra 12. Tendo em conta os resultados anteriores, preparou-se a amostra 13 com uma quantidade total de 9% de aditivos, diminuindo cerca de 1% em bentonite em relação à amostra 12. Comparando os resultados, a amostra 13 mostrou-se mais frágil que a 12, fragmentando-se facilmente.

Relativamente às amostras 14 e 15, ambas representam tentativas bem-sucedidas na formulação de pastas mantendo uma percentagem de aditivos igual a 10%. A amostra 14 destacou-se como tendo melhor consistência, fluidez (não entupindo a agulha) e resistência mecânica.

3.1.5. Amostras escolhidas para impressão 3D

Esta seção tem como objetivo discutir de uma forma mais específica os resultados das amostras que foram selecionadas para imprimir em 3D.

Os principais critérios para a escolha das amostras são os critérios inerentes à consistência da pasta, ou seja a flexibilidade, aglomeração e viscosidade, no entanto há outros critérios importantes como a resistência da estrutura extrudada e a percentagem de aditivos.

Este último critério acaba por ser um limite imposto, em que nenhuma das amostras imprimidas deve ter mais de 10% de aditivos, pois isso vai traduzir-se numa perda significativa de capacidade de adsorção do material após a impressão da peça.

Na tabela 3.1 estão representadas as amostras que foram escolhidas para imprimir em 3D.

Tabela 3.1 - Amostras escolhidas para impressão 3D.

Amostra	MIL-53(Al) (%m/m_{seca})	PVA (%m/m_{seca})	HPMC (%m/m_{seca})	Bentonite (%m/m_{seca})	Água destilada (ml)
12	90	4	2	4	4,5
13	91	4	2	3	4,5
14	90	4	3	3	4,5
15	90	5	3	2	4,5

Na figura 3.1 podemos verificar a consistência da pasta em ambos os cilindros e o aspeto diferente de cada um.

O cilindro à esquerda (extrudido a 90C°) apresenta a típica falha entre camadas. Esse tipo de falha surge quando se extrude a uma temperatura elevada, que faz com que as camadas sequem rapidamente dificultando a sua junção e o preenchimento de falhas entre si.

O cilindro à direita da figura 3.1 foi extrudido á temperatura ambiente, daí ter uma cor mais escura (devido à presença de água). Neste caso não existe nenhuma falha entre camadas.



Figura 3.1 - Amostra 12 em geometria cilíndrica, extrudida a 90°C (esquerda) e à temperatura ambiente (direita).

Na figura 3.2, a amostra 14 (à direita) destaca-se como sendo uma das melhores, não apresentando deformações ou falhas, exibindo uma parede fina e uma altura considerável. A parede mais fina e altura é devido à presença de uma maior quantidade de celulose em comparação com a experiência 13, que possibilitou uma melhor aglomeração do material, enquanto que a ausência de deformações é devido à presença da bentonite argilosa (tabela 3.1).

Na experiência 13 (à esquerda na figura 3.2) houve um pequeno problema, tendo-se feito uma força exagerada na seringa o que fez com que a sua estrutura apresentasse uma grande massa acumulada em certos sítios, tornando assim difícil a comparação entre as amostras 13 e 14. Ainda assim, a experiência 13 apresentou uma consistência ligeiramente pior que a amostra 14.



Figura 3.2 – Amostra 13 (esquerda) e 14 (direita), com geometria cilíndrica extrudidas à temperatura ambiente.

Considerando a pequena massa das amostras disponíveis para teste, arranjou-se uma maneira de comparar as amostras 13 e 14 sem que fosse preciso extrudir outro cilindro.

A figura 3.3 mostra a extrusão de uma única linha de cada uma das amostras 13 e 14. Assim, através da análise da figura pode-se constatar que a linha da esquerda (amostra 13) apresenta mais irregularidades que a da direita (amostra 14), sendo isso devido à maior percentagem mássica de celulose usada na experiência 14.

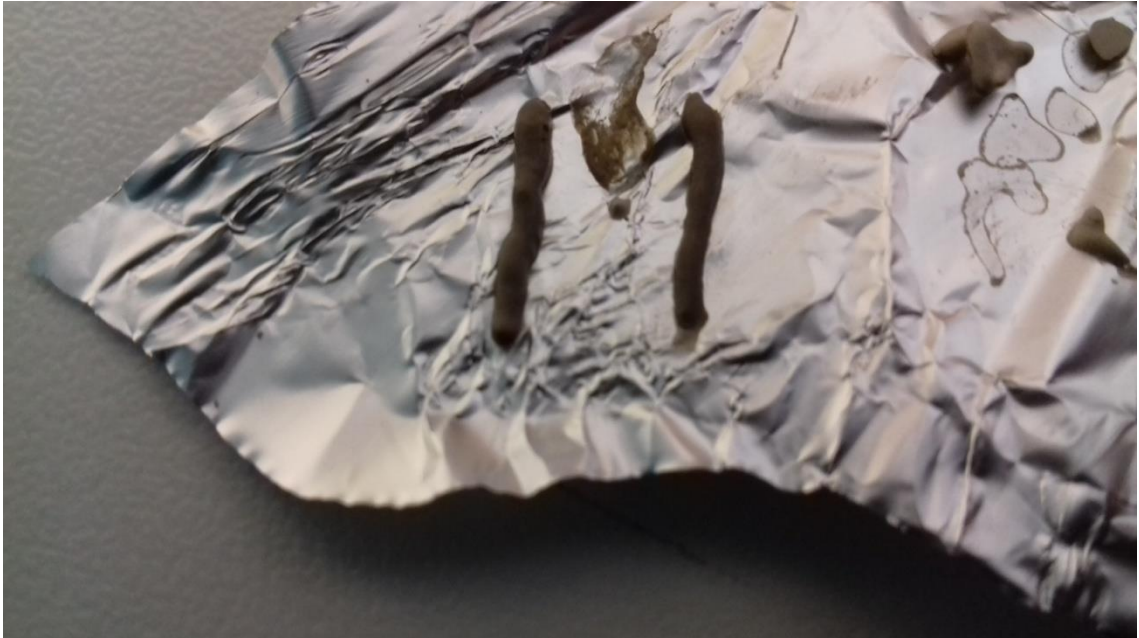


Figura 3.3 - Linhas extrudidas das amostras 13 (esquerda) e 14 (direita).

Na figura 3.4 estão representados os 2 testes de extrusão manual da experiência 15 usando a placa de aquecimento a 60 C°.

Ao examinar ambos os testes, consta-se que tanto no teste de linha como no cilindro existem fraturas após a secagem. No teste de linha essa fratura é facilmente visível na figura, já no cilindro a fratura (situada na camada inferior do lado direito) teve um impacto menor.

Estas fraturas normalmente ocorrem quando se trabalha com folhas de alumínio engelhadas em que há variações de altura, no entanto qualquer pasta com o mínimo de resistência mecânica resiste a este tipo de tensões.

A amostra 15 quebrou devido ao seu teor baixo em bentonite argilosa, o que faz com que a amostra não seja tão resistente.

Apesar da sua pouca resistência, a consistência é boa, formando camadas finas e altas (devido ao alto teor em PVA e celulose). Por essa mesma razão, a amostra 15 foi selecionada para os testes de impressão em 3D.

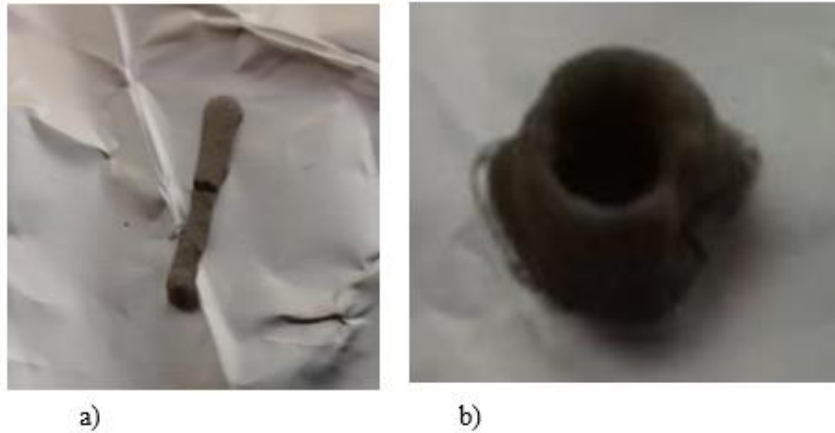


Figura 3.4 - Extrusão manual da amostra 15. a) teste de linha; b) cilindro extrudido.

3.2. Impressão em 3D

Apenas as amostras mencionadas nos resultados de extrusão manual foram impressas em 3D.

Neste subcapítulo vão ser discutidos os parâmetros estudados na impressão das 2 formas geométricas já mencionadas, o cilindro e o monólito.

3.2.1. Cilindro

- **Ensaio I**

Neste ensaio foram realizados os primeiros 8 testes (tabela 2.3) às 4 amostras seleccionadas para imprimir, tendo como variáveis principais a temperatura e a rotação do motor da impressora.

Os 3 primeiros testes foram relativos à amostra 12.

O teste número 1 foi feito à temperatura ambiente (23°C) e foi o único a não formar um cilindro completo sem o preenchimento do seu centro. Isso pode explicar-se pelo facto de não ter havido tempo suficiente de secagem, uma vez que quanto menor a temperatura mais tempo vai demorar a secar cada camada impressa.

Relativamente às rotações nos 3 primeiros testes, estas não variaram muito entre si, tendo-se usado maioritariamente o valor de 1200. Este foi o valor adequado tendo em consideração a viscosidade elevada da amostra 12.

É relevante referir que por vezes foi necessário apressar o começo da saída de massa da seringa, daí ter-se aumentado para valores de rotação maiores, o que explica o amplo intervalo de rotações usados em todos os testes.

O teste 2 no princípio da impressão aparentou ter melhores resultados que o teste 1, no entanto a pasta secou várias vezes dentro da agulha devido à alta temperatura (80°C), impossibilitando assim a impressão de um cilindro completo.

Tendo em conta os resultados anteriores, no teste 3 (figura 3.5) usou-se uma temperatura de 60°C e deste modo diminuiu-se os entupimentos na agulha. Neste teste foi possível a impressão de um cilindro completo e visivelmente parecido com o da extrusão manual.



Figura 3.5 - Teste número 3, impressão a 60°C.

Dos dois testes (4 e 5) realizados com a amostra 13 (tabela 2.3), apenas um deles foi considerado um sucesso.

A rotação de ambos os testes foi mantida num intervalo amplo de 1400 até 2000, sendo que a rotação mais usada foi a de 1400.

O teste nº 4 foi feito com a placa da impressora aquecida a 60°C com recurso a secador, no entanto o cilindro foi preenchido nas últimas camadas.

Tendo em conta que o teste 3 foi feito à mesma temperatura sem que houvesse um preenchimento total, conclui-se que a amostra 13 estava menos viscosa, que se deve ao menor teor em bentonite.

Tendo em conta os resultados do teste 4, no teste 5 aumentou-se a temperatura da placa de aquecimento da impressora para 70°C.

Através da figura 3.6 podemos ver que o cilindro do teste 5 aparenta não ter deformações, porém o centro deste é menor que o do cilindro impresso no teste 3.



Figura 3.6 - Teste número 5, impresso a 70°C.

Nas duas tentativas de impressão da amostra 14 (relativas aos testes 6 e 7 na tabela 2.3), apenas se conseguiu imprimir completamente uma peça no teste 7 já que no teste 6 houve a presença de bolhas de ar e entupimento na agulha mais uma vez devido à temperatura elevada (70°C). A presença de bolhas de ar acontece aquando da transferência da massa do frasco para a seringa e é difícil a sua deteção.

Ao diminuir a temperatura da placa de aquecimento da impressora para 60°C conseguiu-se imprimir completamente 2 peças.

Verifica-se através do teste 7 (figura 3.7) que a amostra 14 foi a única que correspondeu aos resultados da extrusão manual, pois as paredes do cilindro estão mais finas o que se traduz por um maior orifício central, que se deve ao maior teor em celulose.



Figura 3.7 - Peça extrudada no teste 7, na placa de aquecimento a 60°C.

A pequena deformação lateral da peça do lado direito da figura 3.7 deve-se ao aumento de rotação inicial para 1500. A razão desse aumento súbito de rotação foi o atraso na ejeção de massa da agulha da impressora no início do processo, o que fez com que a agulha se movimentasse como se estivesse a imprimir, mas sem a adição de massa.

Após essa falta de coordenação inicial, a rotação manteve-se no valor de 1300 em média, pelo que não houve mais deformações até a impressão da peça acabar.

O último teste (figura 3.8) deste ensaio foi referente à amostra 15. É de notar que nos últimos testes a rotação tem diminuído porque as amostras mais recentes têm menos teor em bentonite argilosa, o que fez com que ficassem ligeiramente menos viscosas. Por esse motivo a rotação média do teste 8 (900) é a mais baixa de todas.



Figura 3.8 - Impressão incompleta do teste 8.

O teste 8 (figura 3.8) foi um fracasso no sentido em que apenas se conseguiu imprimir um cilindro após várias tentativas à temperatura de 60°C. A maioria dos orifícios centrais dos cilindros foram preenchidos entre a quarta e sexta camada, o que se pode explicar pelo baixo teor de bentonite, que fez com que a amostra ficasse menos viscosa, e, portanto, mais líquida.

Com recurso a um secador foi possível imprimir parte de um cilindro. No entanto este ficou incompleto porque a pasta secou devido ao uso do secador.

Face aos resultados dos 8 testes, apenas a amostra 14 (referente ao teste 6 e 7 da tabela 2.3) foi selecionada para ser testada no ensaio II, pois não só apresentou uma melhor estrutura cilíndrica, como também não entupiu tanto as agulhas em comparação com as outras amostras.

- **Ensaio II**

Neste ensaio (tabela 2.4) mais exclusivo foi testado apenas a velocidade de impressão da amostra 14, fixando-se uma rotação de 700 e uma temperatura de 70°C.

No ensaio anterior pôde-se verificar que as amostras que são demasiado viscosas não só tendem a ter valores de rotação imprevisíveis como também aumentam a probabilidade de haver entupimentos. Isso torna difícil a impressão de cilindros com paredes finas.

Assim, nestes dois testes decidiu-se diminuir ligeiramente o tempo de aquecimento na preparação das pastas fazendo com que estas ficassem menos viscosas, permitindo assim diminuir a rotação e os entupimentos.

Como nestes testes as amostras se apresentaram um pouco mais líquidas, o uso do secador foi imperativo. Uso esse que foi feito de forma intensa.

Teve-se em conta várias variáveis no uso do secador como a distância entre o secador e a pasta, tempo de funcionamento e o nível de potência.

De forma a diminuir ainda mais a espessura da parede, decidiu-se mudar a velocidade de impressão, uma vez que quanto menor a velocidade maior o intervalo de tempo entre a adição de camadas impressas, o que faz com que escorra menos líquido para o centro do cilindro, diminuindo assim a espessura da parede. Começou-se por diminuir drasticamente a velocidade de 7mm/s (valor original) para 2mm/s.

O teste 1 do ensaio II, figura 3.9 a) produziu melhores resultados que o 6 e o 7 do ensaio I, o que mostra que a diminuição de velocidade faz com que haja mais tempo de secagem, fazendo com que escorra menos pasta para o orifício central.



a)

b)

Figura 3.9 - Impressão a diferentes velocidades. a) Teste 1 a 2mm/s; b) Teste 2 a 3mm/s

É de referir que devido à sua reduzida velocidade, houve alguns entupimentos que resultaram num aumento súbito de rotações para desentupir a agulha. Isso provocou um ligeiro aumento nas dimensões de espessura da parede.

Apesar de os resultados do teste 1 terem sido promissores, os parâmetros não são bons o suficiente para a aplicação em monólitos porque os canais do monólito têm um diâmetro inferior que o diâmetro interior do cilindro.

De modo a resolver os problemas do teste 1, aumentou-se a velocidade para 3mm/s.

O secador foi usado no teste 2 (figura 3.9 b) apenas durante poucos segundos (entre 3 a 5) por camada de modo a secar, mas não entupir.

Como se pode ver na figura 3.9, o teste 2 originou um cilindro com uma parede mais fina e consequentemente um orifício central maior. Também não se detetou qualquer tipo de falha ou deformação, no entanto os problemas de entupimento persistiram (ainda que com menos frequência) devido à alta temperatura.

Tendo em conta os bons resultados do teste 2 do ensaio II, o próximo passo será a aplicação destes parâmetros ao monólito.

3.2.2. Monólito

- **Ensaio I**

No teste 1 e 2 (tabela 2.5), usaram-se os parâmetros otimizados do cilindro dos ensaios anteriores. Dado a maior dimensão do monólito e os problemas de entupimento já referidos (devido à alta temperatura), não foi possível a impressão das peças, já que quanto maior a dimensão da peça mais tempo demora a imprimir e mais provável é a ocorrência de entupimentos.

Uma maior dimensão também significa que a agulha da impressora demora mais tempo a passar novamente pelo mesmo ponto. Isto significa que usando a pasta com a consistência certa, pode-se diminuir a temperatura porque a peça vai ter mais tempo para secar. Tendo isto em conta, diminuiu-se a temperatura para 30°C nos testes 3 e 4 (tabela 2.5).

Na figura 3.10 estão representados os primeiros 2 monólitos impressos com sucesso.

Apesar de os canais não terem sido preenchidos, ambas as peças ficaram incompletas em termos de altura. Isso deve-se a 2 fatores: à limitação de tempo de impressão já que a impressora apresenta limitações em secções de impressão superiores a 1 hora, e a um erro recorrente que ocorre de modo aleatório em que a agulha se desvia completamente do trajeto, fazendo uma diagonal ao longo da peça quando esta está a ser imprimida. Pode-se ver uma consequência de esse erro na figura 3.10 b) no canal do lado direito, que está parcialmente preenchido.

Ao contrário do que se estava à espera, após a secagem, os monólitos ficaram extremamente quebradiços (figura 3.11), o que contradiz com a estrutura estável dos cilindros após a secagem, visto que se trata da mesma amostra.



a)

b)

Figura 3.10 - Monólitos impressos. a) Teste 3 e b) Teste 4.

Como não houve alterações nas percentagens mássica das amostras, então o problema pode residir nos parâmetros usados (pode ter havido secagem muito mais lenta devido à menor temperatura de impressão) ou na dimensão da estrutura uma vez que peças com uma baixa altura e um grande diâmetro tendem a ficar mais instáveis devido à possível irregularidade do plano em que assentam.



Figura 3.11 - Monólito primário de 6 canais, após secagem.

- **Ensaio II**

De forma a diminuir o tempo de impressão em relação ao ensaio anterior aumentou-se a velocidade e o tamanho da parede de impressão (tabela 2.6).

Apesar de a pasta ter potencial para ter sido impressa na forma de monólito com geometria otimizada (já que as primeiras camadas foram imprimidas com sucesso), tal não foi possível neste ensaio devido a vários fatores que impossibilitaram a impressão de qualquer peça.

Um dos fatores foi o excesso de bolhas de ar mesmo após centrifugação, o que dificultou a impressão de camadas uniformes.

Os restantes fatores foram erros da impressora. Os que ocorreram com mais frequência foram os seguintes:

- **Erro 1** - Paragem do parafuso de rotação no meio da impressão, o que faz com que a impressora pare de ejetar pasta enquanto a agulha se move.
- **Erro 2** – A agulha desvia-se completamente da rota fazendo com que a agulha faça uma diagonal ao longo do plano, preenchendo o centro de certos canais.

Estes 2 erros aparentam ser erros de software na leitura dos ficheiros, isto é, apesar de todos os ficheiros serem convertidos para «gcode» pelo programa CURA, a impressora pode ter dificuldades em «ler» trajetos de linhas desenvolvidas por certos programas de desenho.

Tendo em conta que os desenhos dos cilindros foram feitos noutra tese com outro programa, e que os monólitos foram feitos nesta tese com recurso ao programa SolidWorks, então aparenta existir uma relação entre o programa utilizado para desenhar e os erros.

Na figura 3.12 estão representadas as consequências dos 2 tipos de erro.



a)

b)

c)

Figura 3.12 - Erros apresentados nos monólitos impressos nos diferentes testes. a) Teste 1; b) Teste 2; c) Teste 3.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. FTIR

A figura 3.13 mostra o espectro de radiação infravermelho da peça da amostra 14 e do adsorvente puro, com um intervalo de comprimento de onda entre 450 e 4000 cm^{-1} .

O espectro da figura 3.13, correspondente à amostra 14 pode ser dividido em 5 intervalos principais de análise de frequência:

- I. (450-500 cm^{-1}) – Nesta frequência estão representados iões de alumínio coordenados por oxigénio [78]. Esses iões são provenientes tanto do adsorvente MIL-53(Al) como da própria bentonite.
- II. (700-870 cm^{-1}) – Aqui estão representadas as ligações químicas simples entre carbono e oxigénio correspondentes aos anéis aromáticos [79]. Estes tipos de ligações estão presentes na estrutura química do adsorvente e do aditivo HPMC.
- III. (1400-1500 cm^{-1}) – Nesta gama estão presentes grupos CO_2 assimétricos [78].
- IV. (1400-1700 cm^{-1}) – Neste intervalo estão presentes grupos carboxilos, assim como ligações duplas entre carbono e hidrogénio correspondentes a anéis aromáticos [79, 80].
- V. (3400-3500 cm^{-1}) – Neste ultimo intervalo estão presentes grupos de álcoois, compostos por ligações entre oxigénio e hidrogénio [81].

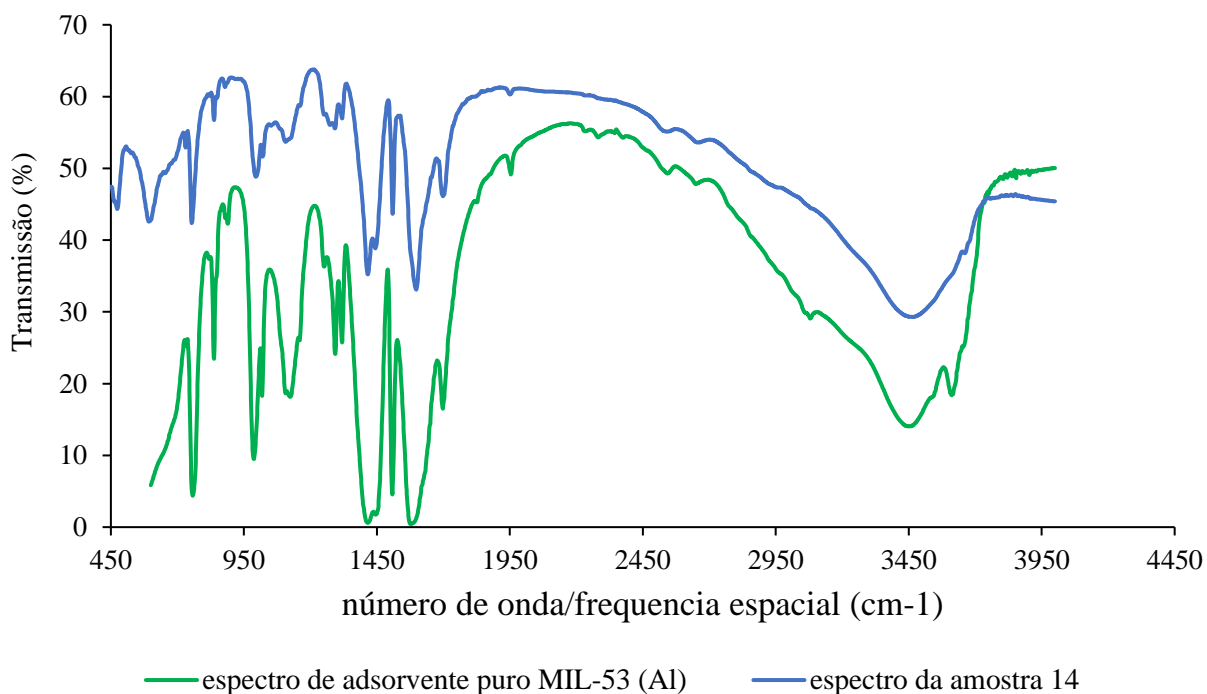


Figura 3.13 - espectro FTIR da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(Al).

Além destes 5 intervalos existe um outro pico importante no valor de 1698,99 cm^{-1} . Um pico semelhante a este (no valor de 1669 cm^{-1}) foi discutido por T.Loiseau et al [82]. O pico foi justificado pela presença de moléculas livres de benzenodicarboxilo (BDC) presas dentro dos poros da estrutura do adsorvente na sua forma protonada. A estrutura do espectro da figura 3.13 acaba por ser relativamente semelhante à do adsorvente MIL-53(Al) na forma de pó, já estudado anteriormente [50]. No espectro da linha de cor verde na figura 3.13 também é possível observar a presença do pico no valor de 1698,99 cm^{-1} .

3.3.2. Adsorção de Azoto a 77 K

Foi realizado o teste de adsorção de azoto a 77 Kelvin na peça da amostra 14 para calcular a sua área de superfície BET e o volume específico dos poros. Na tabela 3.2 estão representados os resultados da área de superfície e volume específico dos poros da amostra 14 imprimida, como também do adsorvente puro (MIL-53(Al)) em forma pó fornecido pela literatura [50].

Tabela 3.2 - Áreas de superfície da amostra 14 impressa e do pó MIL-53(Al).

Amostra	Área de superfície BET (m^2/g)	Volume específico dos poros (cm^3/g)
14 (peça)	104,14	0,300
Pó de adsorvente MIL-53(Al)	796	0,564

Os valores da tabela 3.2 mostram uma enorme queda do volume específico dos poros, e especialmente da área de superfície da amostra 14 em relação ao adsorvente puro. A área de superfície da amostra 14 é aproximadamente 8 vezes menor que a área de superfície do adsorvente de MIL-53(Al) em forma de pó. Essa queda é provocada pela quantidade de aditivos presentes na amostra 14 que bloqueia os poros do adsorvente e que consequentemente diminui a área superficial.

Os valores baixos de área de superfície e volume específico dos poros estão de acordo com os resultados do equilíbrio em CO_2 e CH_4 , visto que os resultados dessa análise demonstraram uma queda relevante na capacidade de adsorção.

Os Gráficos e tabelas de adsorção de azoto e área superficial feitos por análise encontram-se no anexo C.

3.3.3. TGA

A análise termo gravimétrica foi aplicada à amostra 14 para testar a integridade da peça impressa e averiguar se ocorreu perda de massa a uma temperatura de 150 C°. Este teste foi feito numa fase inicial de resultados, antes do equilíbrio, para assim reproduzir a desgaseificação inicial já referida no protocolo de equilíbrio de adsorção.

Nas figuras 3.14 e 3.15 estão representadas as análises Termogravimétrica da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(Al). A TGA do adsorvente puro MIL-53(Al) foi reproduzida noutro artigo por Isabel Esteves et al [50].

Através da figura 3.14 constata-se que a amostra é estável a uma temperatura de desgaseificação de 150°C, garantindo que a mesma está limpa de humidades e impurezas.

Este resultado já era esperado pois a amostra 14 contém 3 aditivos, sendo que 2 deles (bentonite e HPMC) apresentam pontos de fusão muito elevados (220 C° no caso da celulose e 1200°C no caso da bentonite) [70,72]. O terceiro aditivo (PVA) apresenta um ponto de fusão de 200C° e um ponto de ebulição de 228C°, pelo que não há risco de perda de massa por degradação dos aditivos [71].

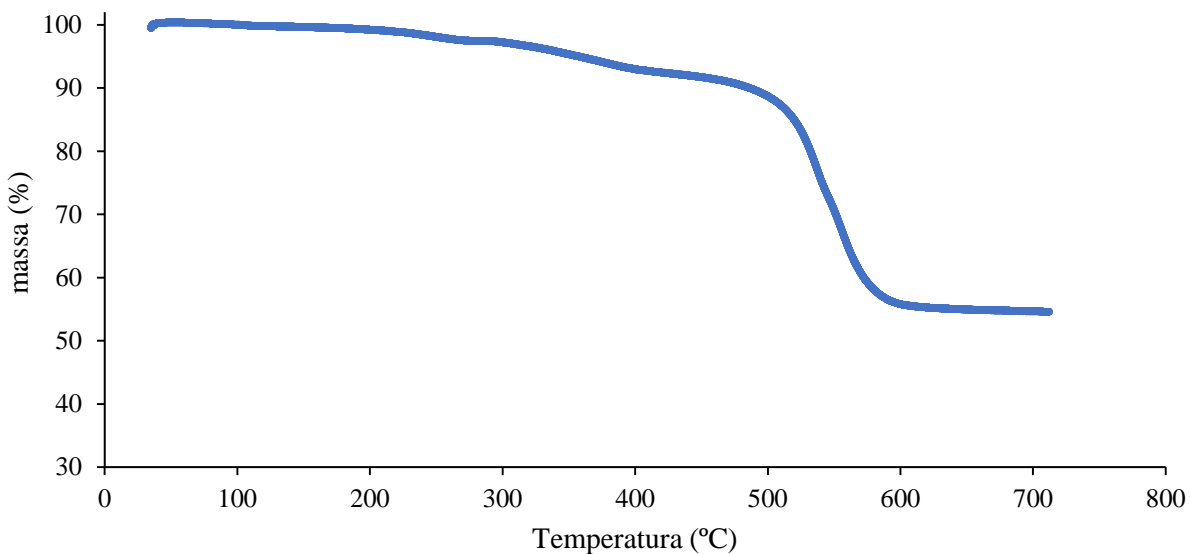


Figura 3.14 - Análise TGA da amostra 14, com aumento de temperatura até 700°C.

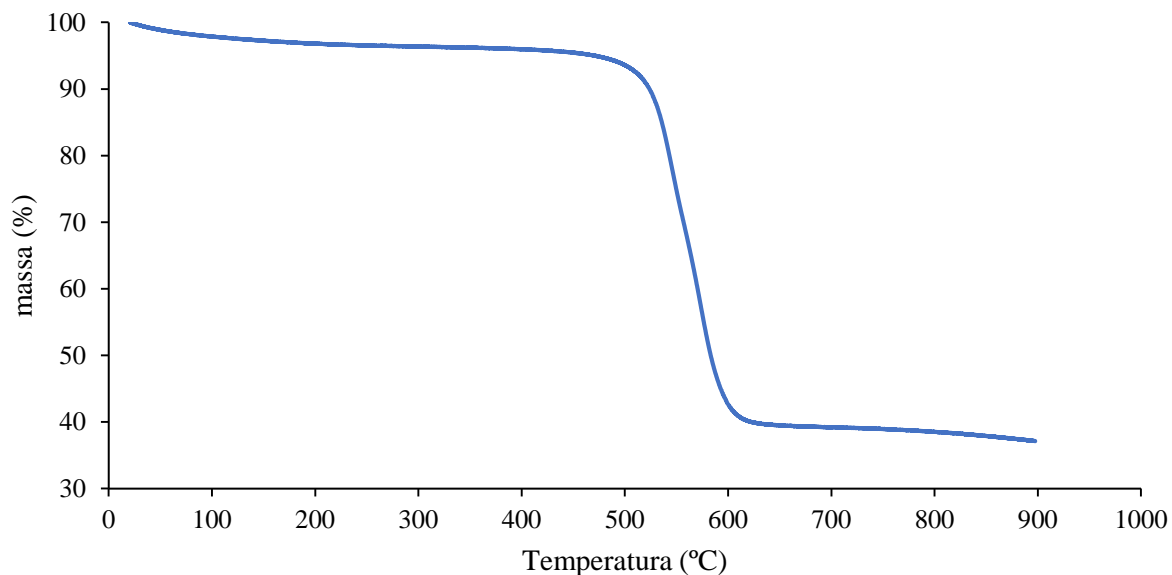


Figura 3.15 – Análise Termogravimétrica do adsorvente puro.

Na figura 3.14 pode observar-se que começa a haver uma pequena perda de massa a partir dos 200 C°, que é devido ao ponto de fusão do PVA e à perda de estabilidade conhecida do MIL-53(Al). Entre os 500 e 600 C° existe uma perda abrupta de massa (cerca de 45%) o que implica que houve degradação da amostra.

Comparando as figuras 3.14 e 3.15 verifica-se que ambas as amostras 14 e de adsorvente puro apresentam estabilidades térmicas semelhantes, com a diferença da maior perda de massa no caso do adsorvente puro (57% entre 500 e 600°C). Isso é devido à percentagem de aditivos da amostra 14.

3.3.4. SEM

Nas figuras 3.16 e 3.17 pode-se observar a microestrutura externa da amostra 14 e de uma amostra de adsorvente puro MIL-53(Al).

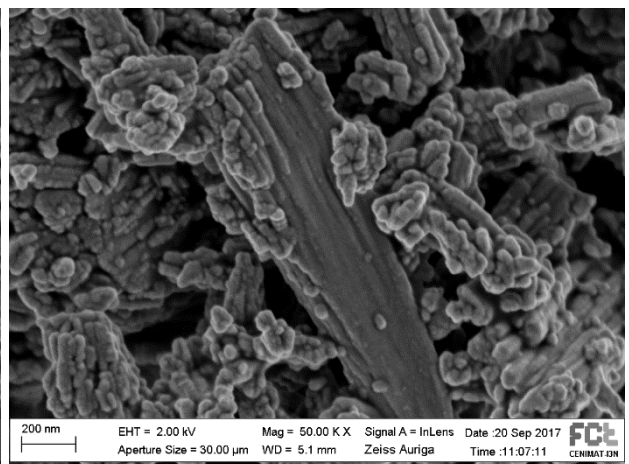
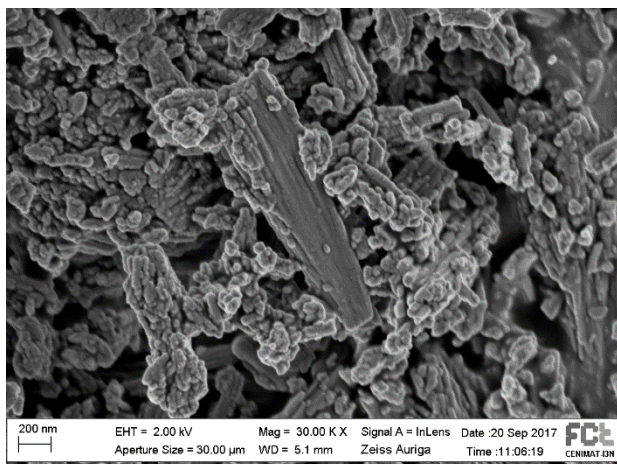
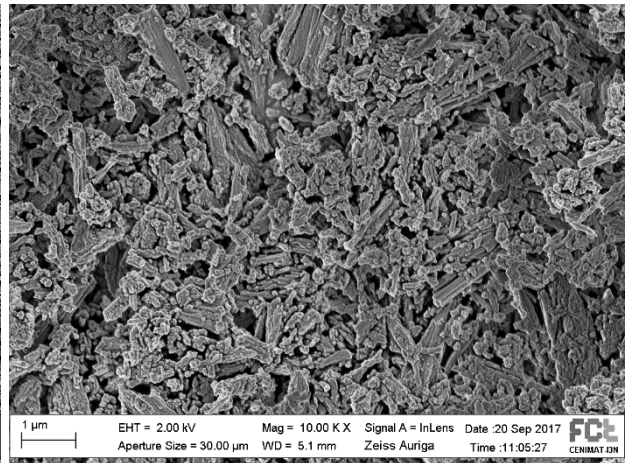
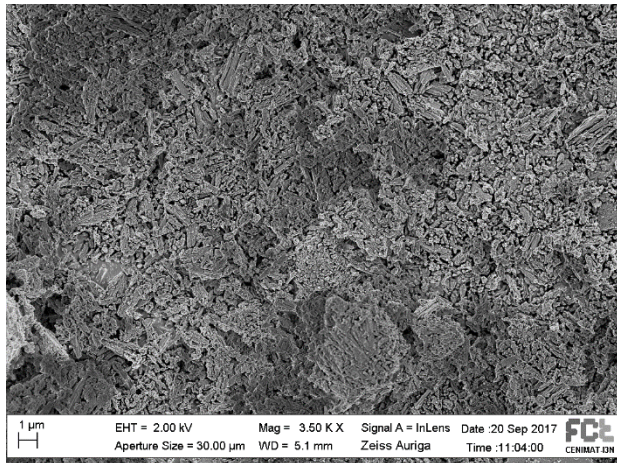
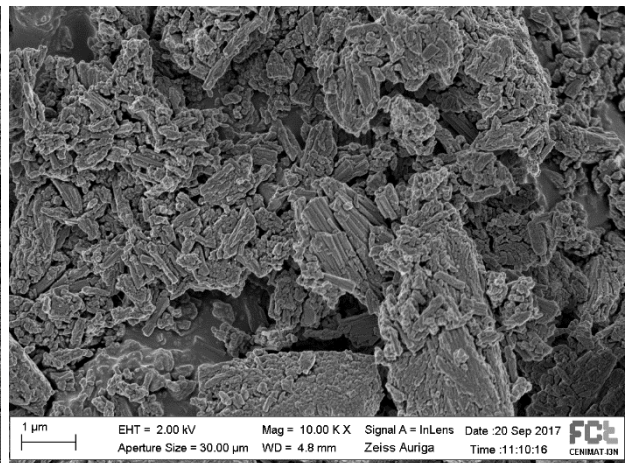
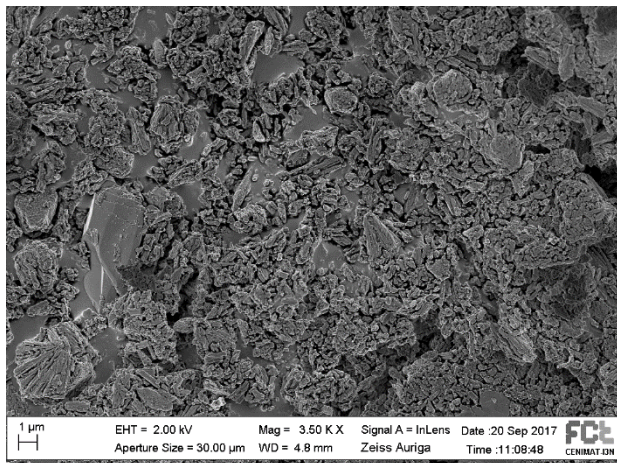


Figura 3.16 - Micrografia de SEM pó puro de adsorvente MIL-53(Al) a) com uma ampliação de 3.500x; b) com uma ampliação de 10.000x; c) com uma ampliação de 30.000x; d) com uma ampliação de 50.000x.



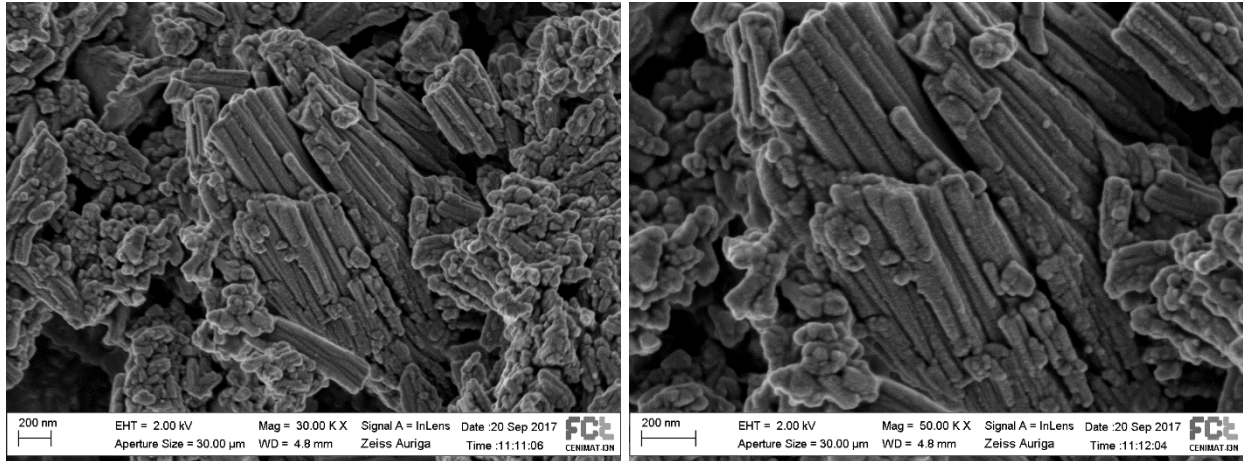


Figura 3.17 - Micrografia de SEM da amostra 14 a) com uma ampliação de 3.500x; b) com uma ampliação de 10.000x; c) com uma ampliação de 30.000x, d) com uma ampliação de 50.000x.

A morfologia do pó de adsorvente puro MIL-53(Al) apresenta uma estrutura semelhante à representada na literatura [84,85]

Ao analisar as figuras 3.16 e 3.17, pode observar-se uma semelhança entre a estrutura externa da amostra 14 e a de adsorvente puro. Porém, é ainda possível verificar a presença de estrias na parte inferior da figura 3.17. Isso deve-se à presença dos aditivos da amostra 14, a bentonite argilosa, a HPMC e o PVA.

3.3.5. Picnometria de Hélio

Na tabela 3.3 estão representados os resultados da peça da amostra 14 para a picnometria de Hélio a 60°C., assim como o resultado da mesma técnica para o pó de adsorvente MIL-53(Al) reproduzido noutra tese [77].

Os gráficos e tabelas associados ao cálculo da densidade final encontram-se presentes no anexo D.

Tabela 3.3 - Resultados obtidos no ensaio Picnometria de Hélio para a peça e pó de adsorvente MIL-53(Al).

Amostra	Densidade (g/cm³)
Peça da amostra 14	1,61
Pó de adsorvente MIL-53(Al)	1,60

Ao comparar as densidades da amostra 14 e do pó de adsorvente nota-se que estas são praticamente iguais, provando assim que a quantidade de aditivos não teve um impacto significativo na densidade da matriz sólida do adsorvente impresso.

O valor de densidade da amostra 14 é essencial para o cálculo das quantidades absolutas ou totais de adsorção no estudo do equilíbrio de adsorção de CO₂ e CH₄.

3.3.6. Equilíbrio de adsorção

CO₂

A medição da isotérmica de equilíbrio em CO₂ foi feita à temperatura de 30°C (303,15 K).

Primeiramente pesou-se e tarou-se a célula de medição. Seguidamente pesou-se uma massa inicial de 0,463 gramas de pedaços partidos de peça impressa com adsorvente e aditivos correspondente à amostra 14.

Essa pesagem foi posteriormente repetida após ativação para averiguar eventuais perdas de massa. Todos os dados necessários para o cálculo da isotérmica estão expostos nas tabelas 2.7 e 3.4.

Tabela 3.4 - parâmetros usados no cálculo da quantidade de adsorção

Nº amostra	Massa inicial (g)	Massa final após a ativação (g)	% perda de massa após ativação	Densidade (g/cm^3)	Volume do sólido (cm^3)	Volume poroso (cm^3/g)
14	0,463	0,461	0,43	1,61	0,288	0,300

A densidade do sólido foi calculada através da picnometria de hélio, enquanto que o volume poroso foi calculado através do método BET de adsorção de azoto a 77K.

Como se pode observar na tabela 3.4, a perda de massa após a ativação foi de 0,43 % que corresponde a uma perda de 0,002 gramas. Esse valor é bastante aceitável já que é muito semelhante ao erro da própria balança (0,001 gramas), o que significa que praticamente toda a massa da amostra 14 se manteve após a sua ativação.

Os resultados do equilíbrio de adsorção de CO_2 da amostra 14, assim como do adsorvente puro MIL-53(Al) medidos previamente estão representados nas figuras 3.18,3.19 e 3.20.

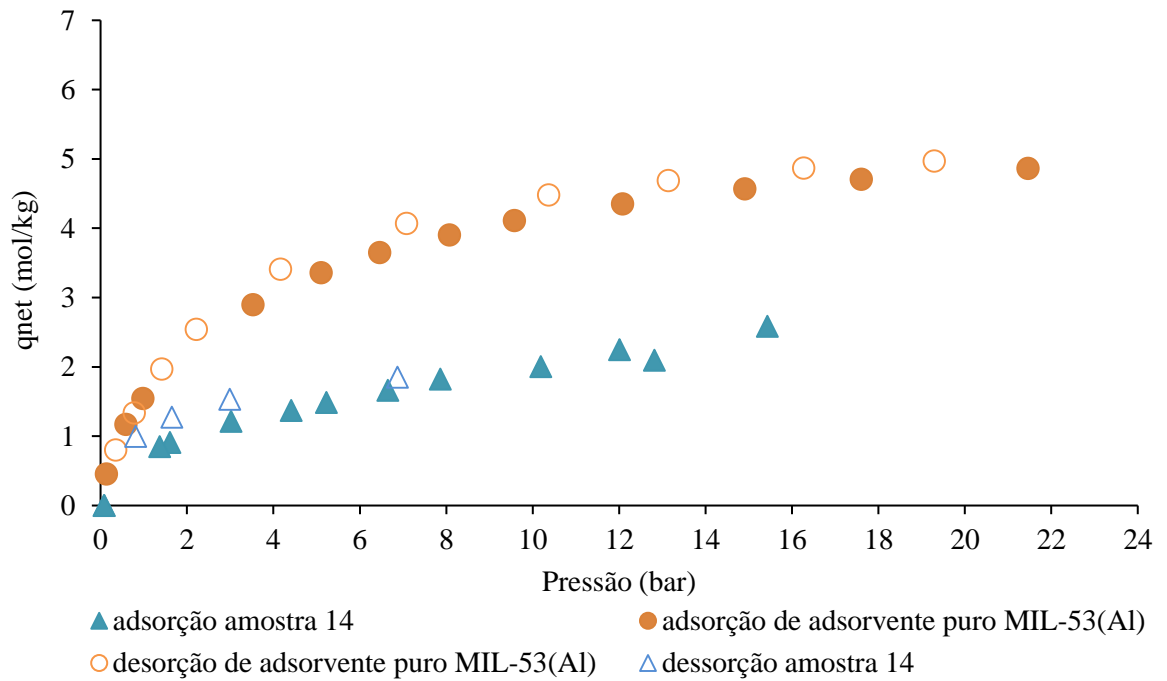


Figura 3.18 – Resultados do equilíbrio de adsorção da amostra 14 e do adsorbente puro MIL-53(Al) em forma de q_{net}

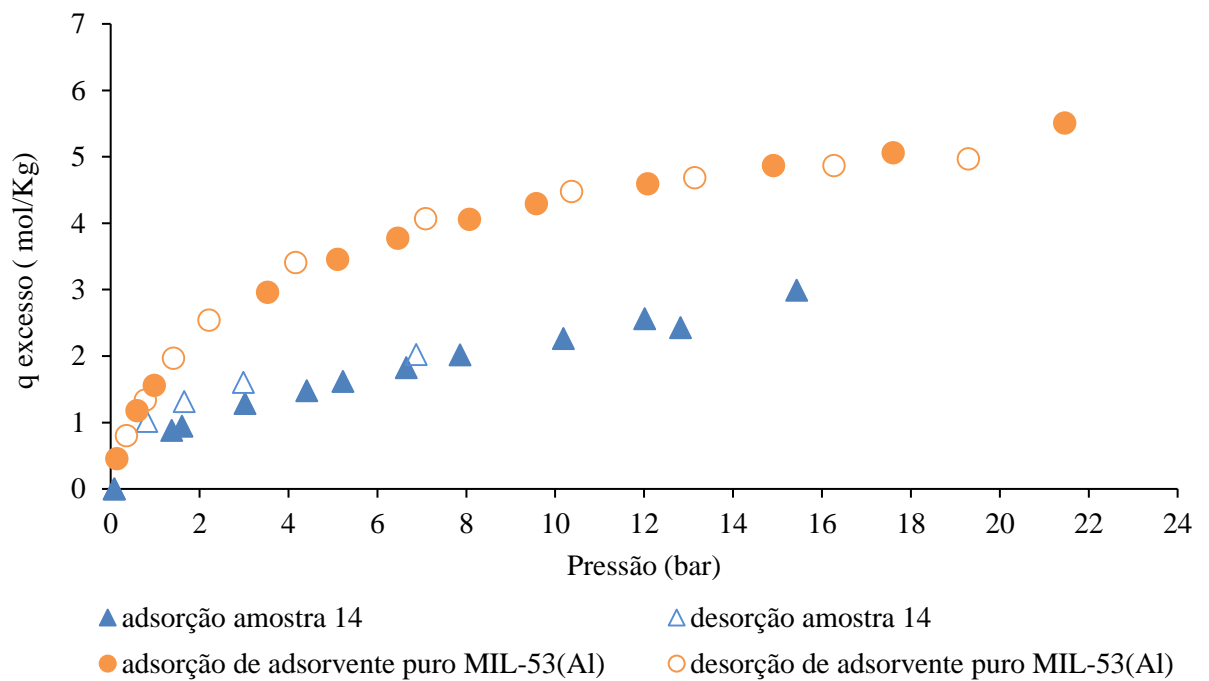


Figura 3.19 -Resultados reproduzidos do equilíbrio de adsorção da amostra 14 e do adsorbente puro MIL-53(Al) em forma de $q_{excesso}$.

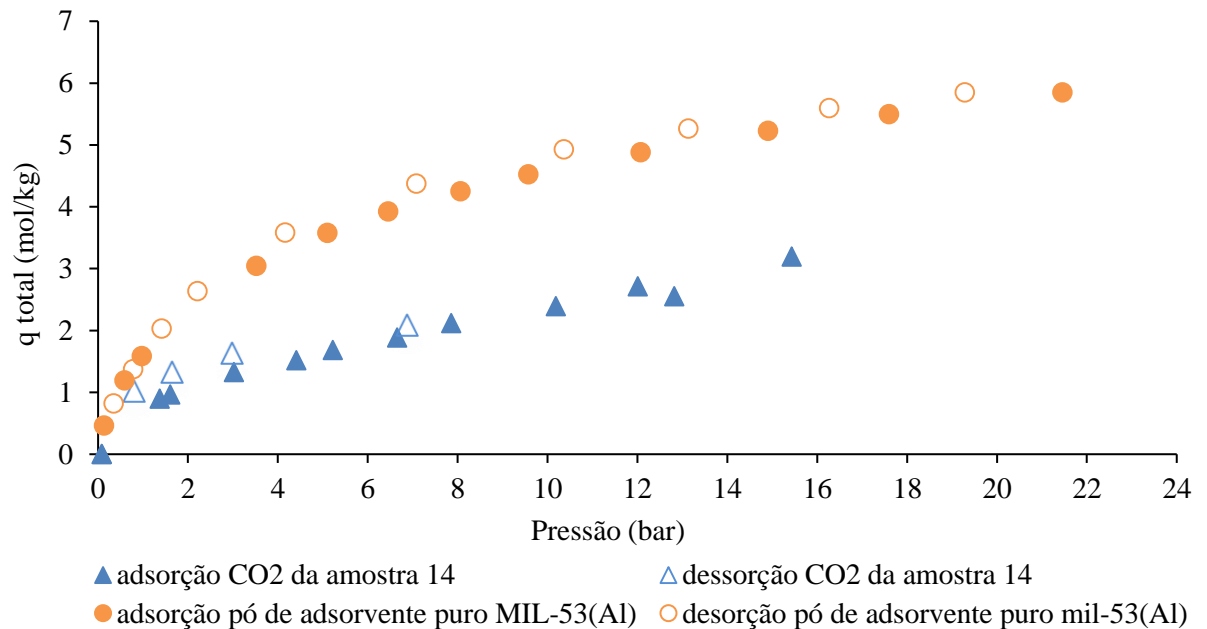


Figura 3.20 - Resultados reproduzidos do equilíbrio de adsorção da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(Al) em forma de q_{total} .

Os valores da capacidade de adsorção da peça da amostra 14 à pressão de equilíbrio (15,5 bar) são: 2,583 mol/Kg (q_{net}), 2,992 mol/Kg (q_{ex}) e 3,191 mol/Kg (q_{total}). Já os valores do pó de adsorvente MIL-53(Al) a pressão semelhante de 14,903 bar são: 4,571 mol/Kg (q_{net}), 4,87 mol/Kg (q_{ex}) e 5,229 mol/Kg (q_{total}).

Perto da pressão atmosférica, à pressão de 1,6 bar, os valores de capacidade de adsorção da amostra 14 são: 0,908 mol/Kg (q_{net}), 0,946 mol/Kg (q_{exc}) e 0,965 mol/Kg (q_{total}). Os valores do pó de adsorvente MIL-53(Al) a uma pressão semelhante de 1,412 bar são 1,971 mol/Kg (q_{net}), 1,998 mol/Kg (q_{exc}), 2,03 mol/Kg (q_{total}).

Relativamente à capacidade de adsorção total (q_{total}), existem perdas de capacidade de adsorção de 38,75% (à pressão máxima de 15,5 bar) e 47,53% (à pressão de 1,6 bar) comparando com o pó de adsorvente MIL-53(Al). Essa perda considerável é devido à presença de aditivos que causam uma redução significativa na capacidade de adsorção.

É importante referir que os aditivos da amostra 14 foram o PVA (em 4% mássica), HPMC (3% mássica) e bentonite argilosa (3% mássica). Já tinha sido medido noutra tese o impacto do PVA como

aditivo na percentagem de 5% em massa em relação ao adsorvente MIL-53(Al). As experiências feitas revelaram perdas de capacidade de adsorção em 28% (a 14,183 bar) e 20% (a 2 bar) em comparação com o pó de adsorvente [77].

A restante perda de capacidade de adsorção é devido à presença de bentonite e HPMC, mas essencialmente também pelo material de base do compósito, o MIL-53(Al). Ao contrário do PVA, a eficácia e efeito da bentonite e HPMC não foram testados no MIL-53(Al), no entanto, compostos semelhantes já foram usados noutros adsorventes como no MIL-101(Cr) e zeólito 13X. Henry Hauggaard et al usou um tipo de celulose como aditivo (em 10% massa) no zeólito 13X que fez com que este perdesse 80% da capacidade de adsorção de CO₂ a 1 bar e Wan Hun Yong et al usou a própria bentonite (em 40% massa) no adsorvente MIL-101(Cr), que fez com que este perdesse cerca de 36,81% da sua capacidade a 2 bar [9, 61].

Ainda que no caso da HPMC o termo de comparação seja difícil (já que foi usada outro tipo de celulose do que no artigo referido), e considerando as altas perdas de capacidade já testadas noutros artigos com o PVA e bentonite, as perdas de capacidades de 38,75% e 47,53% não parecem ser exageradamente altas tendo em consideração a percentagem de aditivos usada de 10%. Ainda assim, os valores altos de perdas de capacidade mostram que o processo de *shaping* do adsorvente MIL-53(Al) não é linear ou facilitado.

CH₄

Tabela 3.5 – Parâmetros necessários para o cálculo da isotérmica de equilíbrio de adsorção de metano.

Nº amostra	Massa inicial (g)	Massa final após a ativação (g)	% perda de massa após ativação	Densidade (g/cm ³)	Volume do sólido (cm ³)	Volume poroso (cm ³)
14	0,462	0,464	-0,43	1,61	0,288	0,300

A isotérmica de equilíbrio em CH₄ foi medida a 30°C e seguiu o mesmo procedimento que o CO₂, pesando-se desta vez 0,462 gramas de massa inicial.

Ao contrário da perda de massa no equilíbrio de CO₂, como se pode ver na tabela 3.5, a percentagem de perda de massa é negativa, no entanto esta perda também se deve ao erro da balança de medição.

Pela figura 3.21 constata-se que a amostra 14 adsorve uma maior quantidade de CO₂ do que CH₄. A uma pressão perto de 15 bar, a amostra 14 imprimida apresenta uma capacidade de adsorção em CO₂ de 2,583 mol/Kg e uma capacidade de adsorção em CH₄ de 0,878 mol/Kg. Isto mostra que a amostra 14 adsorve aproximadamente 3 vezes mais dióxido de carbono do que metano.

Na figura 3.22 está representada a seletividade ideal de CO₂/CH₄ da amostra 14 em comparação com a do adsorvente puro MIL-53(AI). Pode observar-se que a amostra 14 apresenta uma maior seletividade de dióxido de carbono em relação ao metano do que o adsorvente puro MIL-53(AI).

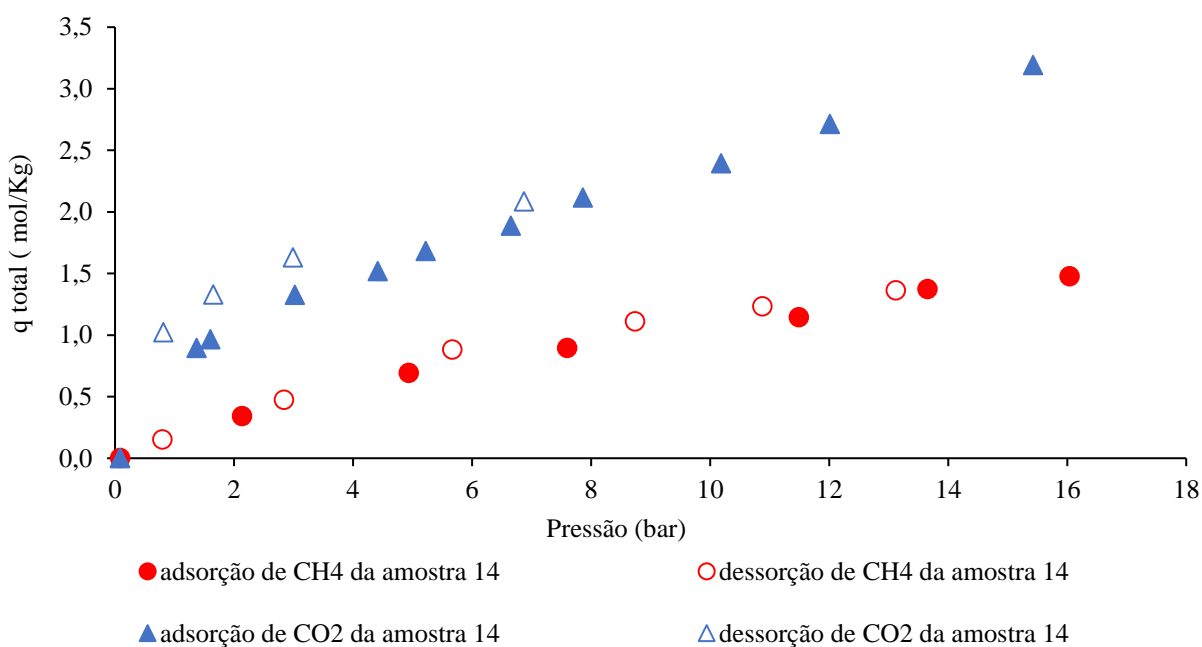


Figura 3.21- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CH₄ e CO₂ da amostra 14 expressas em forma de q_{total}.

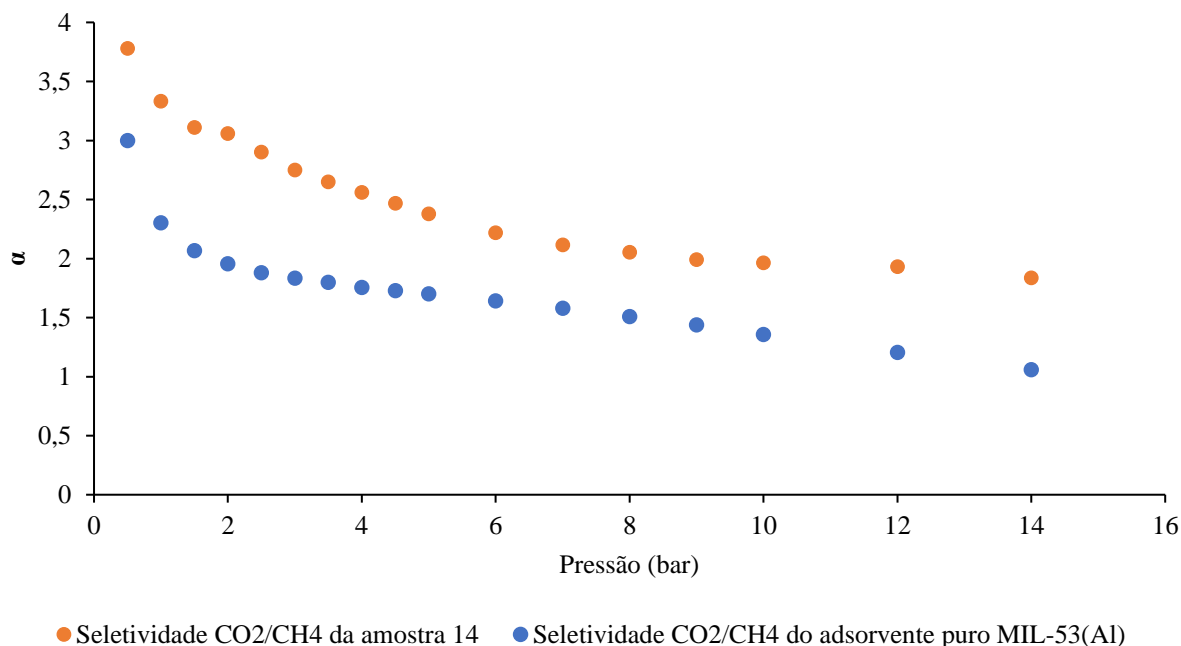


Figura 3.22 - seletividade de CO₂/CH₄ da amostra 14 e de adsorvente puro.

Os resultados das isotérmicas de equilíbrio da amostra 14 estão presentes nas figuras 3.23,3.24 e 3.25. Também estão presentes os resultados do pó de adsorvente MIL-53(Al), medidos anteriormente [50].

Os valores da capacidade de adsorção da peça da amostra 14 à pressão de equilíbrio de 16 bar representados nas figuras 3.23,3.24 e 3.25 são: 0.878 mol/Kg (*q_{net}*), 1.281 mol/Kg (*q_{ex}*) e 1.477 mol/Kg (*q_{total}*). A capacidades de adsorção em CH₄ somente do pó do adsorvente de MIL-53(Al) a uma pressão de 15,07 bar são: 3.1 mol/Kg (*q_{net}*), 3.388 mol/Kg (*q_{ex}*) e 3.733 mol/Kg (*q_{total}*).

À pressão 2.13 bar os valores da capacidade de adsorção da amostra 14 são: 0.266 mol/Kg (*q_{net}*), 0.317 mol/Kg (*q_{exc}*) e 0.342 mol/Kg (*q_{total}*). As capacidades de adsorção do adsorvente puro a 1.83 bares são: 0.968 mol/Kg (*q_{net}*), 1.002 mol/Kg (*q_{exc}*) e 1,043 mol/Kg (*q_{total}*).

As perdas de capacidade totais de adsorção no caso do metano são cerca de 60,86% (à pressão de 16 bar) e 71,68% (a 2,13 bar).

As percentagens de perdas de capacidade total de adsorção em CH₄ da peça da amostra 14 (MIL-53(Al) mais aditivos) em relação ao pó de MI-53(Al) mostram que a perda de capacidade é efetivamente maior para o CH₄ do que para o CO₂.

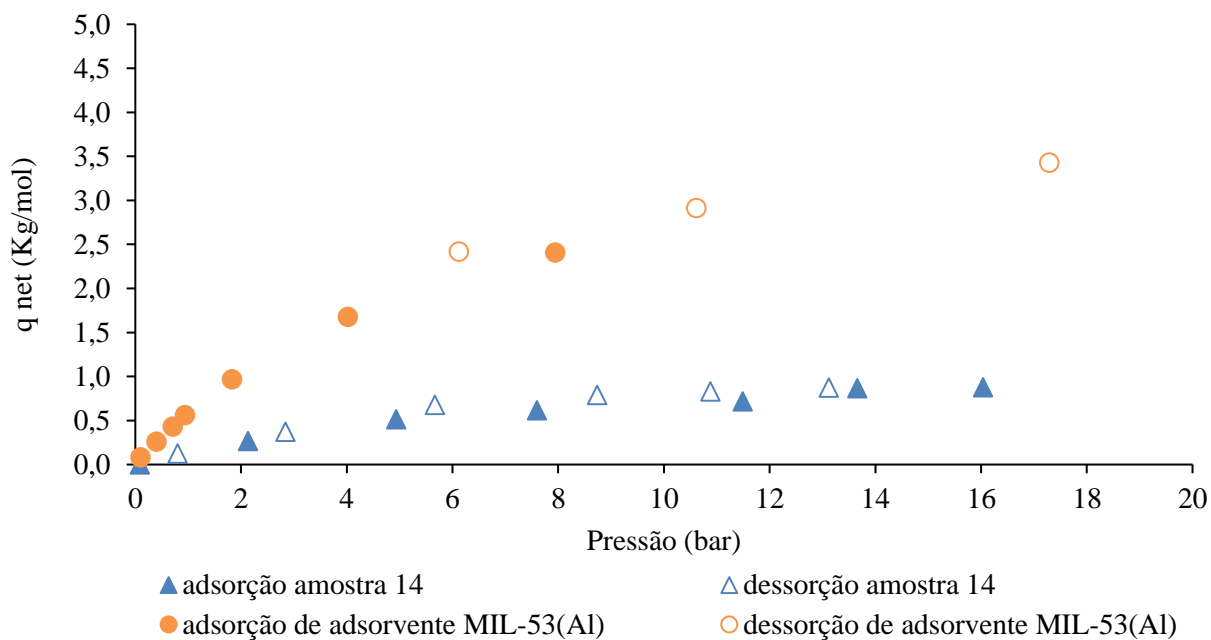


Figura 3.23 – Resultados do equilíbrio de adsorção de CH_4 da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(Al) expresso em forma de q_{net} .

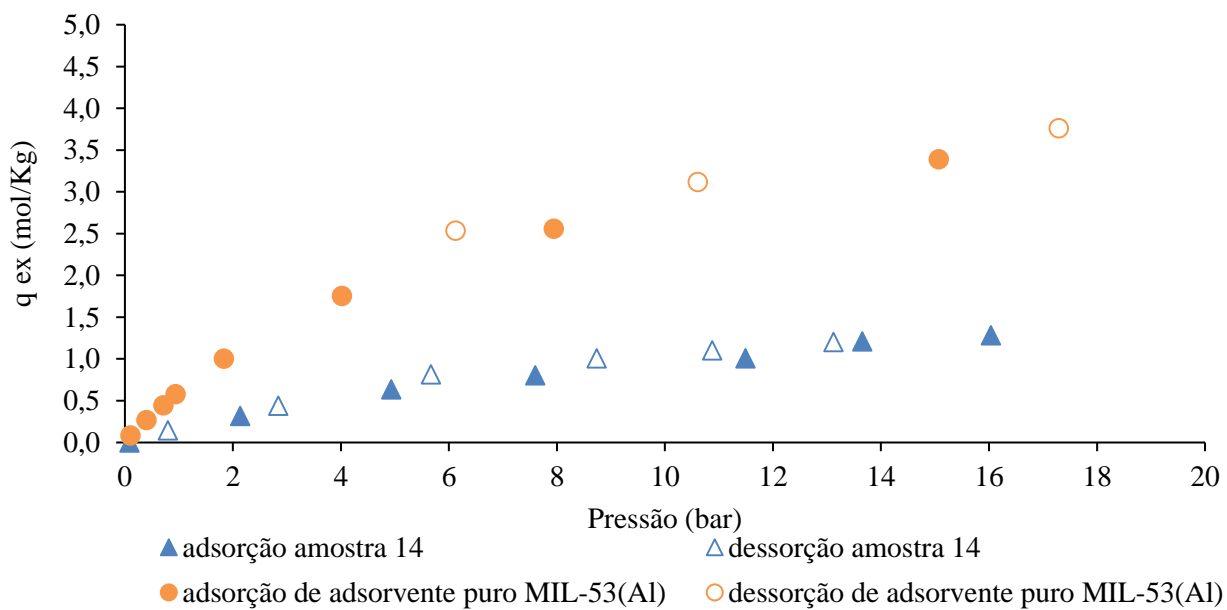


Figura 3.24 – Resultados do equilíbrio de adsorção de CH_4 da amostra 14 e do adsorvente puro MIL-53(Al) expressos em forma de $q_{excesso}$.

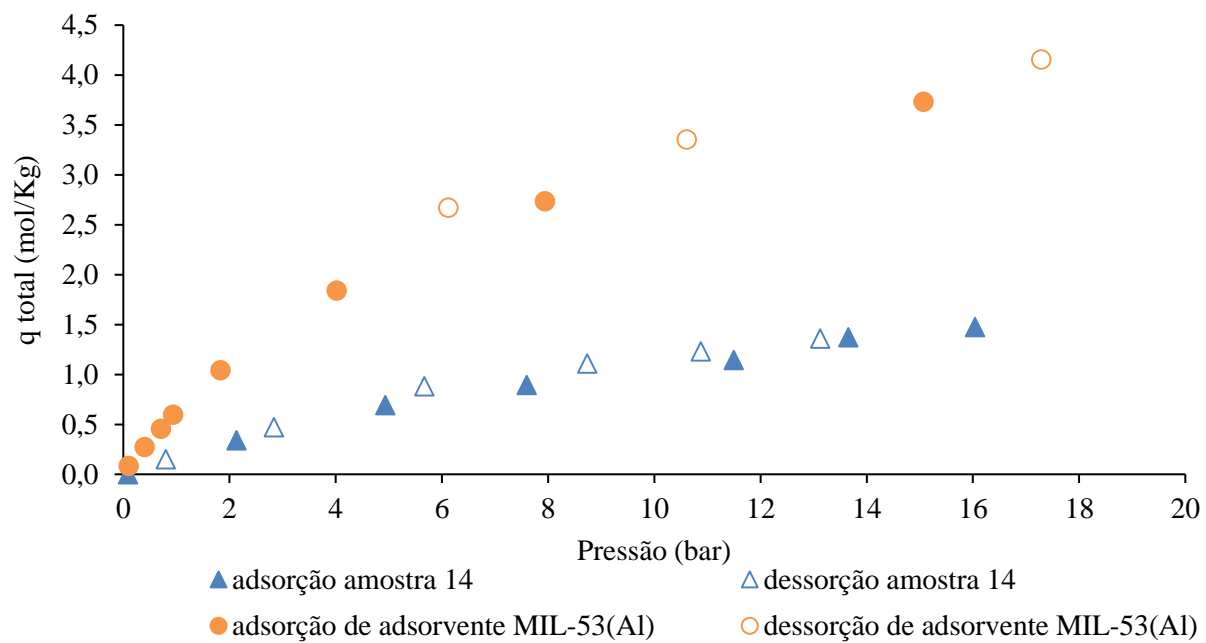


Figura 3.25 – Resultados de equilíbrio de adsorção em CH₄ da amostra 14 e do adsorbente puro MIL-53(Al) expressos em forma de q_{total}.

4. Conclusões

Neste trabalho foram preparadas 15 amostras para a formulação de pastas com o adsorvente Mil-53(Al) e foram divididas em séries consoante o tipo de aditivo/s principal/ais usado/s. Na totalidade usaram-se as seguintes combinações de aditivos com os seus respetivos intervalos de percentagens mássica sem relação à massa seca:

- 1 amostra somente com PVA (5%);
- 1 amostra com PVA (5%) e ácido cítrico (1,5 %);
- 3 amostras com PVA (entre 5,2 e 8%), ácido cítrico (entre 1,3 e 2 %) e atapulgite argilosa (entre 5 e 10 %);
- 1 amostra com PVA (5%), ácido cítrico (1,5 %) e bentonite argilosa (10%);
- 1 amostra com hidroxilo propil metilo celulose (5%) e atapulgite argilosa (13,3 %);
- 1 amostra com hidroxilo propil metilo celulose (5%), ácido cítrico (1,7%) e atapulgite argilosa (13,3%);
- 1 amostra com hidroxilo propil metilo celulose (4%) ácido cítrico (1,5%) e bentonite argilosa (10%);
- 1 amostra com poli etileno glicol (5%), ácido cítrico (2%) e bentonite argilosa (10%);
- 5 amostras com PVA (entre 4 e 5%), hidroxilo propil metilo celulose (entre 2 e 3% e bentonite argilosa (entre 2 e 5%).

Todas as amostras foram submetidas a testes iniciais de extrusão manual com o fim de aferir a capacidade de cada amostra para a formulação de pastas e escolher as amostras com melhores resultados para imprimir em 3D. A escolha das amostras foi baseada em 3 critérios, sendo eles a consistência, resistência mecânica e percentagem mássica de aditivos.

Das 15 amostras analisadas, uma grande parte cumpriu 2 dos 3 critérios mencionados, no entanto, a maioria destas amostras falhou no 3º critério, já que tinham mais de 10% em massa de aditivos. Por este motivo foram apenas escolhidas 4 das 15 amostras, visto que foram estas que satisfizeram os 3 requisitos. As amostras escolhidas para o método de impressão em 3D por adição de camadas foram as amostras 12, 13, 14 e 15.

Nos testes de impressão foram feitos 2 ensaios em cada tipo de geometria de desenho, cilíndrica e monolítica. Os ensaios da geometria cilíndrica tiveram como objetivos o teste de parâmetros e a escolha da melhor amostra para o ensaio da geometria monolítica.

No ensaio I da geometria cilíndrica, testaram-se dois parâmetros, a temperatura e rotação nas 4 amostras. Os testes que obtiveram melhores resultados foram os testes 6 e 7 (referentes à amostra 14), que foram feitos a uma temperatura entre 60 e 70°C e a uma rotação entre 1200 e 1500 rph. O ensaio II foi apenas aplicado à amostra 14 e teve como objetivo único o teste do parâmetro da velocidade, em que o que obteve melhores resultados foi o teste 2, com a velocidade de 3mm/s.

Os ensaios da geometria monolítica foram apenas testados com a amostra que se concluiu ser a melhor, a amostra 14, que contém cerca de 10% de aditivos, em que 4% são de PVA, 3% são de hidropropil metil celulose e os restantes 3% são de bentonite.

Os ensaios I e II da geometria monolítica foram aplicados a monólitos com geometria primária (com 4 e 6 canais) e otimizada (9 e 16 canais) respectivamente, e tiveram como objetivos a aplicação dos parâmetros já testados no cilindro, o melhoramento desses parâmetros e o teste de um novo parâmetro, a altura da camada. Deste modo, concluiu-se que os melhores parâmetros para o monólito por ordem de importância foram a velocidade de impressão entre 4 e 5 mm/s, a temperatura da placa de aquecimento entre 30 e 40°C, a espessura da parede de 0.4mm e a rotação entre 600 e 700 rph.

Ao longo dos vários ensaios das duas geometrias existiram alguns problemas menores que dificultaram a impressão completa das peças como o entupimento de agulhas, presença de bolhas de ar e preenchimento do centro dos canais. No entanto, foi nos ensaios da geometria monolítica que ocorreram os problemas mais graves que impossibilitaram a impressão completa em altura das peças. Esses problemas foram erros de software da impressora que faziam com que a agulha de impressão se desviasse da trajetória, ou com que o parafuso da impressora parasse de rodar em determinados desenhos. Por esse motivo não foi possível a impressão completa de nenhum dos monólitos do ensaio II.

Tendo em consideração que o objetivo desta tese é a estruturação de adsorventes através da técnica de impressão 3D para a adsorção de gases de efeito estufa como CO_2 e CH_4 , fizeram-se vários testes na amostra 14 para caracterizar e testar a eficiência do material como adsorvente. Esses testes foram o equilíbrio de adsorção em CO_2 e CH_4 , adsorção de azoto a 77 K, TGA, SEM, picnometria de hélio e FTIR.

Os ensaios de equilíbrio revelaram que o material continua a separar a mistura de CO_2 e CH_4 , mas a capacidade de adsorção da peça é menor do que o do adsorvente.

A comparação dos vários tipos de valores de quantidades de adsorção (q_{net} , q_{exc} e q_{total}) entre a amostra 14 e o pó adsorvente MIL-53(Al) mostrou que existe uma perda significativa na capacidade de adsorção do metano, e uma perda menor (ainda assim alta) da capacidade de adsorção de dióxido de carbono.

As restantes análises permitiram concluir que existem diferenças relevantes em algumas propriedades na estrutura microporosa da amostra 14. A adsorção de azoto a 77 K mostrou que a área BET é bastante menor que a do pó de adsorvente, a TGA demonstrou que é seguro fazer a desgaseificação da amostra 14 a 150°C, pois não existe perda de massa a essa temperatura, e as análises de SEM e FTIR permitiram concluir que existem algumas mudanças a nível molecular e de morfologia na amostra 14 comparando com o pó adsorvente puro, MIL-53(Al). Porém, a picnometria de hélio mostrou que a densidade do sólido da amostra 14 e do pó de adsorvente é praticamente igual.

Em suma, pode concluir-se que apesar da técnica de impressão 3D ser uma técnica inovadora e com numerosas vantagens, a sua aplicação na formulação de adsorventes em geometrias monolíticas com o adsorvente MIL-53(Al) é limitada tanto pelos vários problemas encontrados nos ensaios de impressão, como pela considerável perda de capacidade de adsorção devido à presença de aditivos. No entanto, foram impressos com sucesso cilindros compósitos de MIL-53(Al)-aditivos com potencial para empacotar uma coluna de adsorção num processo de separação como o PSA, apesar da formulação encontrada perder capacidade de adsorção relativamente ao adsorvente original. Uma vez que os adsorventes em pó são impraticáveis em processo, a necessidade de formulação destes materiais mantém-se e pode afirmar-se que a impressão 3D tem ainda muito potencial para ser desenvolvida como técnica de formulação de estruturas adsorventes de complexidade variável e, portanto, capaz de maximizar a sua área superficial específica disponível para adsorção.

Referências bibliográficas

- [1] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergström, “Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 7, pp. 1643–1666, 2014.
- [2] R. Yang, *Adsorbents Fundamentals and Applications*, vol. 8, 2003.
- [3] K. Mohanty and M. K. Purkait, “Membrane Technologies and Applications ” 2008.
- [4] S. A. Peter, G. V. Baron, J. Gascon, F. Kapteijn, and J. F. M. Denayer, “Dynamic desorption of CO₂ and CH₄ from amino-MIL-53(Al) adsorbent,” *Adsorption*, vol. 19, no. 6, pp. 1235–1244, 2013.
- [5] J. Thomas and B. Crittenden, *adsorption technology & design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [6] J. Kietzmann, L. Pitt, and P. Berthon, “Disruptions, decisions, and destinations: Enter the age of 3-D printing and additive manufacturing,” *Bus. Horiz.*, vol. 58, no. 2, pp. 209–215, 2015.
- [7] O. E. Sulim, “Formulation of New 3D Printed Porous Media for Gas Adsorption Application,” 2016.
- [8] M. I. Nandasiri, S. R. Jambovane, B. P. McGrail, H. T. Schaef, and S. K. Nune, “Adsorption, separation, and catalytic properties of densified metal-organic frameworks,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 311, no. December 2015, pp. 38–52, 2016.
- [9] H. Hauggaard, “3D Printing of Zeolite-Cellulose Nanofibril Composites,” 2014.
- [10] W. Y. Hong, S. P. Perera, and A. D. Burrows, “Manufacturing of metal-organic framework monoliths and their application in CO₂ adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 214, no. 0, pp. 149–155, 2015.
- [11] F. Rezaei *et al.*, “MOF-74 and UTSA-16 film growth on monolithic structures and their CO₂ adsorption performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 3, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.058>, 2016.
- [12] S. Muley, T. Nandgude, and S. Poddar, “Extrusion spherulization a promising pelletization technique: In-depth review,” *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 684–699, 2016.
- [13] “3D printing history: from rapid prototyping to additive fabrication.” [Online]. Available: <https://www.sculpteo.com/blog/2017/03/01/whos-behind-the-three-main-3d-printing-technologies/?&&&&>. [Accessed: 15-Sep-2017].
- [14] “The History of 3D Printing: From the 80s to Today,” 2016. [Online]. Available: <https://www.sculpteo.com/blog/2016/12/14/the-history-of-3d-printing-3d-printing-technologies-from-the-80s-to-today/>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [15] “3D Printing Industry.” [Online]. Available: <https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/history/>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [16] T. McCue, “Wohlers Report 2016: 3D Printing Industry Surpassed \$5.1 Billion,” 2016. [Online]. Available: <https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2016/04/25/wohlers-report-2016-3d-printer->

- industry-surpassed-5-1-billion/#6e8ba0ca19a0. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [17] A. Wheeler, “Senvol Database Adds Pricing - 3D Printing Industry,” 2015. [Online]. Available: <https://3dprintingindustry.com/news/how-much-does-every-industrial-3d-printer-cost-ask-the-senvol-database-46265/>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [18] W. Gao *et al.*, “The status challenges and future of additive manufacturing in engineering.pdf,” 2015.
- [19] “Application of AutoCAD | Style2Designer.” [Online]. Available: <https://style2designer.com/pattern-cutting-cad-cam/application-of-autocad/>. [Accessed: 15-Sep-2017].
- [20] S. Ha, “3D Printing / Process Parameters,” 2016. .
- [21] “Categories of 3D printing technologies and processes.” [Online]. Available: <http://www.aniwaa.com/3d-printing-technologies-and-the-3d-printing-process/>. [Accessed: 25-Jul-2017].
- [22] “SLS, The Method Behind the Printer.” [Online]. Available: http://www.3d-print.today/SLS_The_Method_Behind_the_Printer. [Accessed: 25-Jul-2017].
- [23] “Oshup - advantages and disadvantages of 3d printing technology.” [Online]. Available: <http://oshup.com/advantages-and-disadvantages-of-3d-printing-technology/>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [24] M. Baumers, P. Dickens, C. Tuck, and R. Hague, “The cost of additive manufacturing: Machine productivity, economies of scale and technology-push,” *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 102, pp. 193–201, 2016.
- [25] C. J. Tuck *et al.*, “Rapid manufacturing facilitated customization,” vol. 3052, no. June, 2008.
- [26] C. Weller, R. Kleer, and F. Piller, “Economic implications of 3d printing.” pp. 1–6, 2015.
- [27] P. A. Webley and F. Rezaei, “Optimum structured adsorbents for gas separation processes,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 24, pp. 5182–5191, 2009.
- [28] B. Crittenden, A. Patton, C. Jouin, S. Perera, S. Tennison, and J. Echievarria, “Carbon Monoliths : A Comparison with Granular Materials,” pp. 537–541, 2005.
- [29] A. Mosca, J. Hedlund, P. A. Webley, M. Grahn, and F. Rezaei, “Structured zeolite NaX coatings on ceramic cordierite monolith supports for PSA applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 130, no. 1–3, pp. 38–48, 2009.
- [30] T. Lee, J. Cho, and S. Chi, “Carbon dioxide removal using carbon monolith as electric swing adsorption to improve indoor air quality,” *Build. Environ.*, vol. 92, no. May, pp. 209–221, 2015.
- [31] C. Moreno-Castilla and A. F. Pérez-Cadenas, “Carbon-based honeycomb monoliths for environmental gas-phase applications,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 2, pp. 1203–1227, 2010.
- [32] R. P. P. L. Ribeiro, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, “Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 104, pp. 304–318, 2013.
- [33] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption By Powders & Porous Solids*. 1999.
- [34] “Adsorption and its Types | Chemistry Learning.” [Online]. Available: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/>. [Accessed: 22-Jul-2017].

- [35] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. 1984.
- [36] “Difference Between Physical Adsorption and Chemical Adsorption | Major Differences.” [Online]. Available: <http://www.majordifferences.com/2013/02/difference-between-physical-adsorption.html#.WLITddLyjIU>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [37] P. A. Webb, “Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis,” no. January, 2003.
- [38] A. W. Paul, “An Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Methods,” *Micromeritics*, 2016.
- [39] “Absorbents and Adsorbents Information | Engineering360.” [Online]. Available: http://www.globalspec.com/learnmore/materials_chemicals_adhesives/chemicals_raw_materials/desiccants_absorbents. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [40] A. L. Myers, *Thermodynamics of Adsorption*. 2004.
- [41] S. Kulkarni and J. Kaware, “Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review,” *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol.*, vol. 1, no. 8, pp. 61–64, 2014.
- [42] Q. Lu and G. A. Sorial, “The role of adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 15, pp. 3133–3142, 2004.
- [43] D. D. Do, *ADSORPTION ANALYSIS : EQUILIBRIA AND KINETICS*, vol. 2. 1998.
- [44] A. D. Rouquerol J and E. D. Fairbridge W, “Recommendations for the characterization of porous solids,” vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994.
- [45] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, “Metal-organic frameworks: A new class of porous materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–14, 2004.
- [46] D. M. D’Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, “Carbon dioxide capture: prospects for new materials,” *Angewandte Chemie*, vol. 49, no. 35, pp. 6058–82, 2010.
- [47] J. Nakhla, “Metal Organic Frameworks (MOFs),” *Sigmaaldrich.Com*, vol. 300, pp. 9–10, 2012.
- [48] H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, and Q. Xu, “Metal-Organic Frameworks for Energy Applications,” *Chem*, vol. 2, no. 1, pp. 52–80, 2017.
- [49] Y. Zhao, “Emerging Applications of Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 8079–8081, Nov. 2016.
- [50] A. Lyubchik, I. A. A. C. Esteves, F. J. A. L. Cruz, and J. P. B. Mota, “Experimental and Theoretical Studies of Supercritical Methane Adsorption in the MIL-53(Al) Metal Organic Framework,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 42, pp. 20628–20638, 2011.
- [51] L. Bastin, P. S. Ba, E. J. Hurtado, A. C. Silva, A. E. Rodrigues, and B. Chen, “An amine-functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. Figure 1, pp. 1575–1581, 2008.
- [52] U. Miiller, C. Kiener, and P. E. M. Lawrence, “Method for the separation of carbon dioxide using a porous metal-organic framework material,” vol. 2, no. 12, 2009.
- [53] P. Nageswaran, “Adhesion of Aggregate-Binder Systems,” 2016.
- [54] M. Gabb, C. Eichholz, M. Kostur, and S. Maurer, “Metal-organic framework extrudates with high packing density and tunable pore volume,” 2014.

- [55] “Possibilities of adjusting the plasticity by using the various action principles of additives,” no. 1, pp. 1–11.
- [56] V. Saini, K. M. Pinto, and J. Pires, “Natural clay binder based extrudates of mesoporous materials : improved materials for selective adsorption of natural and biogas components,” no. February, pp. 1251–1259, 2011.
- [57] V. Finsky, L. Ma, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, and J. F. M. Denayer, “Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 120, no. 3, pp. 221–227, 2009.
- [58] A. Ojuva, “Processing and performance of zeolites for efficient carbon dioxide separation Arto Ojuva,” 2015.
- [59] S. Kaskel, *The chemistry of metal-organic frameworks : synthesis, characterization, and applications*. .
- [60] J. Garcia, T. Bennett, D. Fairen-Jimenez, and T. Tian, “Metal-organic frameworks,” 2015.
- [61] W. Y. Hong, S. P. Perera, and A. D. Burrows, “Manufacturing of metal-organic framework monoliths and their application in CO₂ adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 214, no. 0, pp. 149–155, 2015.
- [62] T. A. Faculty, K. A. Onubogu, and I. P. Fulfillment, “Effect of binder amount and calcination temperature on the physical and mechanical properties of pressed metal organic framework uio-66,” no. May, 2014.
- [63] P. D. A. McCrae, T. Zhang, and D. R. B. Walker, “Method of Making Shaped Activated Carbon,” vol. 2, no. 12, 2003.
- [64] C. Birck, S. Degoutin, N. Tabary, V. Miri, and M. Bacquet, “New crosslinked cast films based on poly (vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties,” vol. 8, no. 12, pp. 941–952, 2014.
- [65] “Preparation of Polyvinyl Alcohol (PVA) Solutions - US.” [Online]. Available: <http://www.silverson.com/us/resource-library/application-reports/preparation-of-polyvinyl-alcohol-pva-solutions/>. [Accessed: 31-Aug-2017].
- [66] “(Hydroxypropyl)methyl cellulose, H₂O: soluble 10 mg/mL, clear to almost clear, colorless | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/56340?lang=pt®ion=PT>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [67] “Poly(ethylene glycol) (PEG) and PEG Solutions - Essential Chemicals | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/programs/research-essentials-products.html?TablePage=102880557>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [68] “Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA) or Thermal Gravimetric Analysis | Anderson Materials Evaluation, Inc.” [Online]. Available: <http://www.andersonmaterials.com/tga.html>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [69] J. Keller and S. Reiner, *Gas Adsorption Equilibria*. 2005.
- [70] Swetha Kotla, “FORMULATION AND EVALUATION OF ATAZANAVIR SULPHATE FLOATING MATRIX TABLETS.”
- [71] “POLYVINYL ALCOHOL.” [Online]. Available:

- [http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/POLYVINYL ALCOHOL.htm](http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/POLYVINYL%20ALCOHOL.htm). [Accessed: 11-Aug-2017].
- [72] "MATERIAL SAFETY DATA SHEET/ Bentonite." [Online]. Available: [http://www.capebentonite.co.za/downloads/BENTONITE MATERIAL SAFETY DATA SHEET.pdf](http://www.capebentonite.co.za/downloads/BENTONITE%20MATERIAL%20SAFETY%20DATA%20SHEET.pdf). [Accessed: 24-Aug-2017].
- [73] R. P. P. L. Ribeiro, R. J. S. Silva, I. A. A. C. Esteves, and J. P. B. Mota, "Development, construction, and operation of a multisample volumetric apparatus for the study of gas adsorption equilibrium," *J. Chem. Educ.*, vol. 92, no. 4, pp. 757–761, 2015.
- [74] B. C. R. Camacho, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, and J. P. B. Mota, "Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 141, pp. 150–159, 2015.
- [75] "FTIR Basics." [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/us/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>[Accessed: 12-Aug-2017].
- [76] "ASAP 2020 Plus Physisorption | Micromeritics." [Online]. Available: <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>. [Accessed: 22-Jul-2017].
- [77] C. L. Antunes, "Adsorbent Particle Design for Application in Gas Adsorption Processes," pp. 1–55, 2016.
- [78] J. M. Salazar, G. Weber, J. M. Simon, I. Bezverkhyy, and J. P. Bellat, "Characterization of adsorbed water in MIL-53(Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 12, 2015.
- [79] "IR Absorption Table." [Online]. Available: <https://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html>. [Accessed: 28-Aug-2017].
- [80] M. Ibrahim, A. Nada, and D. E. Kamal, "Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 43, no. December, pp. 911–917, 2005.
- [81] "interpreting infra-red spectra." [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/analysis/ir/interpret.html>. [Accessed: 28-Aug-2017].
- [82] T. Loiseau *et al.*, "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.," *Chemistry*, vol. 10, no. 6, pp. 1373–1382, 2004.
- [83] "Scanning Electron Microscopy (SEM)." [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.htm. [Accessed: 21-Sep-2017].
- [84] Vera I. Isaeva, A.L. Tarasov, V. V. Chernyshev, and L.M. Kustov, "Control of morphology and size of microporous framework MIL-53(Al) crystals by synthesis procedure" N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russian, 2015.
- [85] H. Ruan, C. Guo, H. Yu, J. Shen, C. Gao, A. Sotito, and B. V. der Bruggen, " Fabrication of a MIL-53(Al) Nanocomposite Membrane and Potencial Application in Desalination of dye solutions." Center for Membrane and Water Science & Technology, Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzou 310014, China, 2016.

Anexos

A. Protocolo de medição da isotérmica de equilíbrio em CH₄ e CO₂

O protocolo de medição da isotérmica de equilíbrio do CO₂ e CH₄ foi feito usando a célula 1 da fig 2.8, através das seguintes etapas:

I. Adsorção

1. Partindo do sistema em vácuo, fecha-se todas as válvulas e passado 10 minutos de estabilização aponta-se as temperaturas de referência assim como as pressões iniciais de referência. Cria-se assim o ponto 0 (neste ponto a temperatura inicial é igual a final assim como a pressão inicial é igual a final).
2. Para aumentar a pressão roda-se a válvula da botija deixando a pressão fluir até a válvula 1 (que permanece fechada até ao momento. Abre-se as válvulas 3 e 4, e de seguida, lentamente, abre-se a válvula 1 até atingir a pressão pretendida. Quando a pressão pretendida é atingida (demora uma questão de segundos) fecha-se as válvulas 1,3 e 4 (por esta ordem).
3. Fecha-se as válvulas 4, 3 e 1 (por esta ordem) e com as válvulas todas fechadas deixa-se o sistema estabilizar durante 10 a 20 minutos. Após esta espera regista-se os valores de temperaturas (controlados pelos sensores de temperatura) e retira-se os dados de pressão de referência do computador.
4. Abre-se a válvula 7 que permite expandir o gás do volume de referência. Deixa-se o sistema a estabilizar desta vez durante mais tempo (normalmente 1 a 2 horas dependendo do gás e das variações de pressão) até atingir o equilíbrio. O equilíbrio é atingido quando a diferença entre a média da pressão de referência e a pressão final é menor que 0,01. Por precaução, considera-se uma variação menor que 0,005.
5. Retira-se os dados do mesmo modo do que no passo 3, e através destes retira-se os valores de densidade do gás através da base de dados do NIST, que por sua vez permitem calcular os diferentes tipos de quantidades adsorvidas (q_{net} , q_{ex} e q_{total}).
6. Fecha-se a válvula 7 e repete-se os passos de 1 a 6 as vezes necessárias consoante o número de pontos que se escolheu.

II. Desorção

1. O protocolo acaba por ser o inverso da adsorção. A pressões altas e com as células todas fechadas, começa-se por abrir a válvula 4. Como se pretende retirar pressão, abre-se lentamente a válvula 12 que permite que o gás a alta pressão saia para o meio ambiente através da exaustão. Quando a pressão pretendida é atingida, fecha-se as válvulas 12 e 4 (por esta ordem).
2. Espera-se 20 minutos (por regra os tempos de espera na desorção são maiores que na adsorção) e retira-se os valores da temperatura e pressão de referência.
3. Expande-se o gás abrindo a válvula 7 e espera-se até o equilíbrio ser atingido, que demora entre 2 a 3 horas. Após esta espera retira-se os dados e compara-se as pressões de referência e finais como já explicado no passo 4 da adsorção.
4. Repete-se os passos de 1 a 3 as vezes que forem necessárias até uma pressão perto da pressão atmosférica.
5. Quando se está perto da pressão atmosférica, fecham-se todas as válvulas e liga-se a bomba de vácuo. Depois abre-se as válvulas 13 e 4, permitindo assim que a bomba de vácuo sugue o gás. É importante referir que apenas se deve usar a bomba com pressões iguais ou menores que 2 bar, caso contrário a bomba estraga-se.
6. Após atingir a pressão pretendida, fecham-se as válvulas 13 e 4. Depois espera-se 20 minutos e retira-se a temperatura e pressão de referência.
7. Abre-se a válvula 7 que permite assim fazer uma expansão a pressão sub-atmosférica. Deixa-se o sistema a estabilizar durante 2 a 3 horas e retira-se os dados. Caso seja preciso medir mais do que 1 ponto á pressão sub-atmosférica, repete-se os passos de 5 a 7 da desorção.

Todas as válvulas e partes referentes ao sistema da célula 1 que não foram mencionadas, não foram usadas. Isso inclui as válvulas 2,5 e 6, assim como o equipamento do volume adicional.

B. Resultados de equilíbrio

Equilíbrio CO₂

Tabela B.1 - Resultado da isotérmica de CO₂ da amostra 14 a).

Point n°	Toven	PVref1, i	TVref1, i	TVref1, f	PVTotal1, f	ρpref1,i	ρpref1,f	ρcell2,f	mnet ₁	qnet1	mex1	qex1	qt ₁
unidades	(K)	(bar)	(K)	(K)	(bar)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g)	(mol/kg)	(g)	(mol/kg)	(mol/kg)
0	303,15	0,080	302,35	302,35	0,080	0,00014	0,00014	0,00014	0	0	0	0	0
1	303,15	0,0835	300,45	300,45	0,0835	0,00010	0,00010	0,00010	0	0	0	0	0,001
2	303,15	1,706	302,15	302,35	1,371	0,00301	0,002417	0,00241	0,017	0,850	0,018	0,039	0,894
3	303,15	1,9697	300,55	300,55	1,6025	0,00350	0,00280	0,00280	0,0185	0,9081	0,019	0,9458	0,965
4	303,15	3,2142	300,35	300,45	3,0209	0,00570	0,00540	0,00530	0,0247	1,2152	0,026	1,2887	1,325
5	303,15	4,789	302,55	302,65	4,413	0,00858	0,00789	0,00787	0,028	1,370	0,030	1,479	1,519
6	303,15	5,4675	300,45	300,45	5,2232	0,00990	0,00940	0,00930	0,0303	1,4874	0,032	1,6174	1,681
7	303,15	6,287	301,25	302,45	6,871	0,01140	0,01244	0,01241	0,038	1,850	0,041	2,023	2,085
8	303,15	8,1617	300,55	300,15	7,8592	0,01490	0,01440	0,01420	0,0371	1,8207	0,041	2,0200	2,117
9	303,15	10,4135	300,15	300,15	10,1859	0,01930	0,01890	0,01870	0,0408	2,0047	0,046	2,2667	2,394
10	303,15	12,2771	300,55	299,15	12,0099	0,02300	0,02260	0,02220	0,0458	2,2495	0,052	2,5619	2,714
11	303,15	13,349	300,35	301,25	12,818	0,02524	0,02407	0,02388	0,043	2,095	0,049	2,430	2,550
12	303,15	15,8313	299,15	298,15	15,4292	0,03050	0,02980	0,02910	0,0526	2,5826	0,060	2,9922	3,191
13	303,15	6,287	301,25	302,45	6,871	0,01139	0,01243	0,01240	0,038	1,850	0,041	2,023	2,085
14	303,15	2,599	302,45	300,85	2,987	0,00460	0,00533	0,00529	0,031	1,530	0,033	1,603	1,629
16	303,15	1,474	300,95	301,35	1,653	0,00261	0,00292	0,00290	0,026	1,275	0,027	1,314	1,328
17	303,15	0,666	301,55	301,85	0,811	0,00117	0,00142	0,00142	0,020	0,998	0,021	1,016	1,023

Equilíbrio CH4

Tabela B.2- Resultado da isotérmica de equilíbrio em CH4 da amostra 14.

Point nº	Tove n	PVref 1,i	TVref 1,i	TVref 1,f	PVTotal 1,f	pref1, i	pref1, f	pcell2 ,f	mnet 1	qnet 1	qnet1	mex1	qex1	qex1	qt_1	qt_1
unidades	(K)	(bar)	(K)	(K)	(bar)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g)	(g/g)	(mol/kg)	(g)	(g/g)	(mol/kg)	(g/g)	(mol/kg)
0	303,15	0,0858	299,75	299,75	0,0858	5,54E-05	5,54E-05	5,47E-05	0	0	0	0	0	0	0,000	0,0010
1	303,15	2,3638	300,15	300,45	2,1323	0,0015	0,0013	0,0013	0,0019	0,0042	0,2660	0,0023	0,0050	0,3166	0,005	0,3421
2	303,15	5,2204	300,55	300,75	4,9337	0,0033	0,0031	0,0031	0,0038	0,0082	0,5139	0,0047	0,0101	0,6344	0,010	0,6937
3	303,15	7,8374	300,95	300,95	7,5980	0,0050	0,0049	0,0048	0,0045	0,0098	0,6166	0,0059	0,0129	0,8041	0,013	0,8958
4	303,15	11,8213	301,15	301,35	11,4934	0,0077	0,0075	0,0074	0,0053	0,0115	0,7188	0,0074	0,0161	1,0052	0,016	1,145
5	303,15	13,9534	301,75	299,95	13,6546	0,0091	0,0089	0,0088	0,0064	0,0138	0,8653	0,0089	0,0193	1,2073	0,019	1,374
6	303,15	16,2123	300,25	300,55	16,0382	0,0107	0,0105	0,0104	0,0065	0,0140	0,8777	0,0094	0,0205	1,2813	0,021	1,478
7	303,15	12,8867	300,65	300,65	13,1206	0,0084	0,0086	0,0085	0,0064	0,0140	0,8743	0,0089	0,0192	1,2025	0,019	1,362
8	303,15	10,6885	300,65	300,55	10,8760	0,0069	0,0071	0,0070	0,0061	0,0133	0,8298	0,0081	0,0176	1,1005	0,018	1,232
9	303,15	8,5179	300,55	301,75	8,7359	0,0055	0,0056	0,0056	0,0058	0,0126	0,7887	0,0074	0,0161	1,0050	0,016	1,111
10	303,15	5,3779	302,15	302,85	5,6688	0,0034	0,0036	0,0036	0,0050	0,0108	0,6760	0,0060	0,0130	0,8148	0,0138	0,8831
11	303,15	2,5358	302,95	301,85	2,8376	0,0016	0,0018	0,0018	0,0027	0,0059	0,3714	0,0032	0,0070	0,4396	0,0074	0,4736
12	303,15	0,5644	302,05	302,35	0,7967	0,0003	0,0005	0,0005	0,0009	0,0020	0,1252	0,0010	0,0022	0,1427	0,0024	0,1523

C. Resultados Adsorção de azoto a 77k

Tabela C.1 – Adsorção de azoto a 77K.

Pressão relativa (P/P ₀)	Quantidade adsorvida (cm ³ /gSTP)	Pressão adsoluta (KPa)	Elapsed time (min)
			2:42
0.00002	5.2671	0.00235	4:13
0.00016	10.3497	0.01634	7:21
0.00600	17.9734	0.60339	10:02
0.02093	21.3676	2.10432	10:07
0.03802	23.3163	3.82338	10:21
0.05636	24.7584	5.66689	10:32
0.07526	25.9521	7.56702	10:40
0.09441	26.9781	9.49281	10:46
0.11359	27.903	11.42211	10:52
0.12470	28.3911	12.53897	10:58
0.15067	29.272	15.15001	11:02
0.17562	30.1953	17.65877	11:06
0.20064	30.9701	20.17543	11:11
0.24999	32.6013	25.13802	11:15
0.27625	33.4397	27.77838	11:19
0.30137	34.248	30.30488	11:24
0.39811	37.1832	40.03289	11:28
0.49948	40.565	50.22672	11:33
0.59969	44.6233	60.30442	11:38
0.69884	50.2865	70.27579	11:43
0.79705	60.0046	80.15306	11:50
0.85781	71.9927	86.26482	11:59
0.89844	87.4511	90.34609	12:10
0.92460	105.5214	92.96942	12:12
0.94787	133.1905	95.30084	12:27
0.97513	194.1228	98.02192	12:45
0.99565	236.1565	100.11948	13:08
0.89426	107.751	90.14088	13:56
0.78465	63.9492	79.17391	14:21
0.69290	52.7616	69.94130	14:31
0.58716	46.0003	59.28378	15:25
0.48433	41.6211	48.91630	15:48
0.40154	37.4659	40.56360	15:56
0.29742	34.4578	30.05288	16:02
0.20246	31.4764	20.46061	16:09

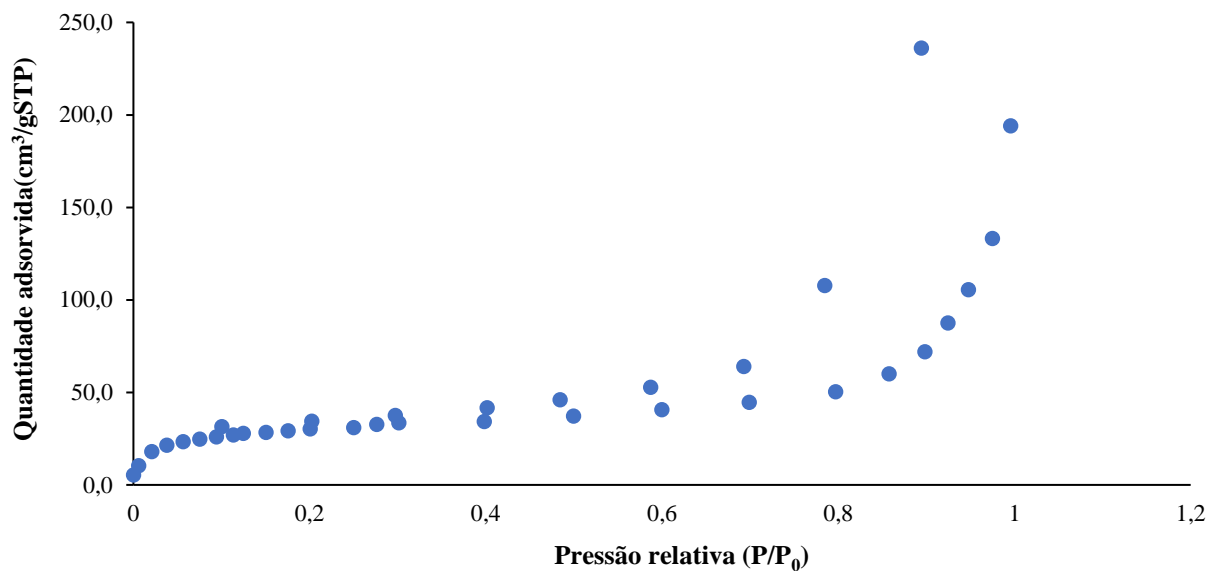


Figura C.1 – Representação gráfica de adsorção de azoto a 77 K.

Tabela C.2 – Resultados obtidos da área de superfície BET

Pressão relativa (bar)	Quantidade adsorvida (cm ³ .g)	1/[Q(p°/p ⁻¹)]
0.02093	21.3676	0.00100
0.03802	23.3163	0.00169
0.05636	24.7584	0.00241
0.07526	25.9521	0.00313
0.09441	26.9781	0.00386
0.11359	27.903	0.00459
0.12470	28.3911	0.00501
0.15067	29.2720	0.00606
0.17562	30.1953	0.00705
0.20064	30.9701	0.00810
0.24999	32.6013	0.01022

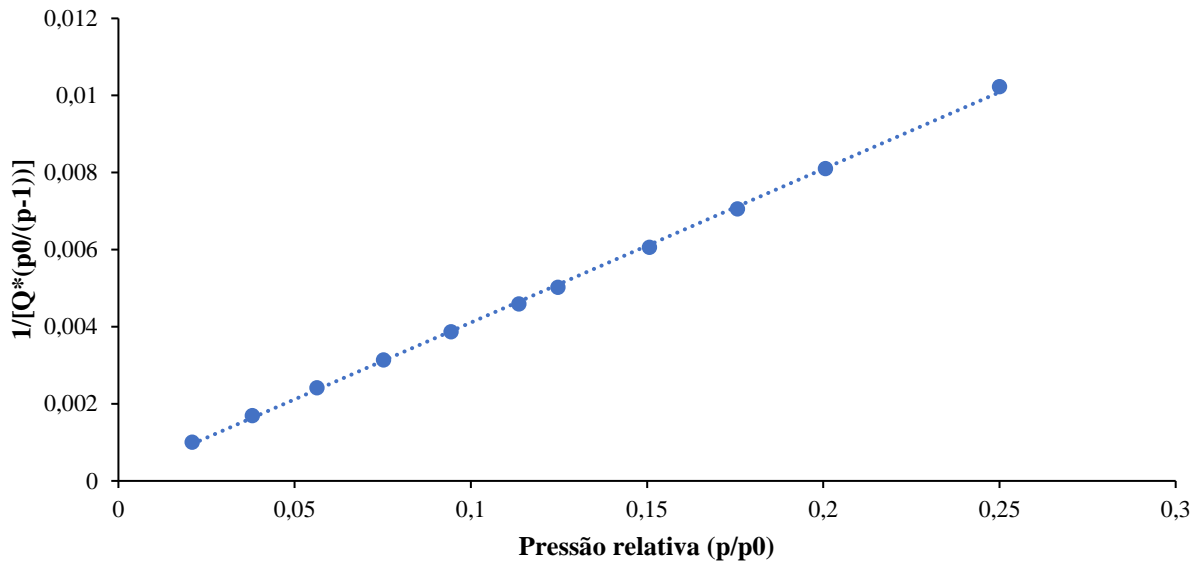


Figura C.2 – Representação gráfica da área de superfície BET.

D. Resultados picnometria de hélio

Tabela D.1- dados da picnometria de hélio

Ponto	T (°C)	Pressão (Bar)	Massa MP1 (g)	ρ densidade (Kg/m ³)
1	59.87	0.0000	5.7047	0
2	60.17	0.5061	5.7046	0.0730
3	60.18	1.4366	5.7045	0.2073
4	60.02	4.6843	5.7041	0.6755
5	60.04	9.3971	5.7035	1.3526
6	60	15.1961	5.7027	2.1824
7	59.95	20.0785	5.7021	2.8786
8	59.97	30.0489	5.7008	4.2901
9	60.03	12.1823	5.7031	1.7516
10	60.01	2.1800	5.7045	0.3147
11	60.03	0.3462	5.7046	0.0500
12	59.99	0.0000	5.7046	0.0000

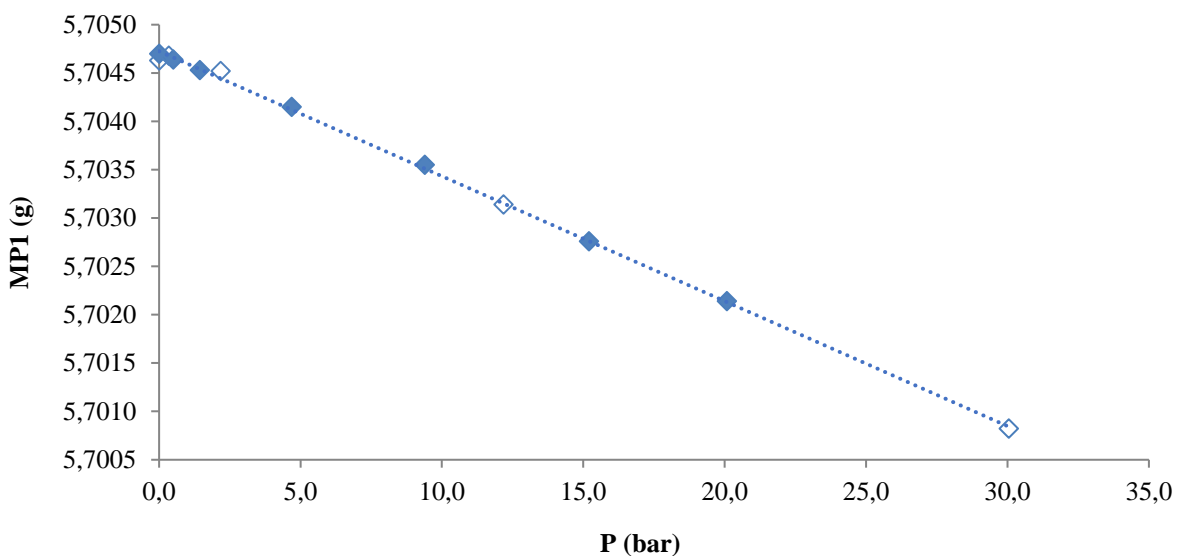


Figura D.1 - Resultados da picnometria de Hélio (MP1 vs Pressão), em que os pontos quadráticos preenchidos representam aumentos de pressão, enquanto os pontos vazios representam diminuições de pressão.

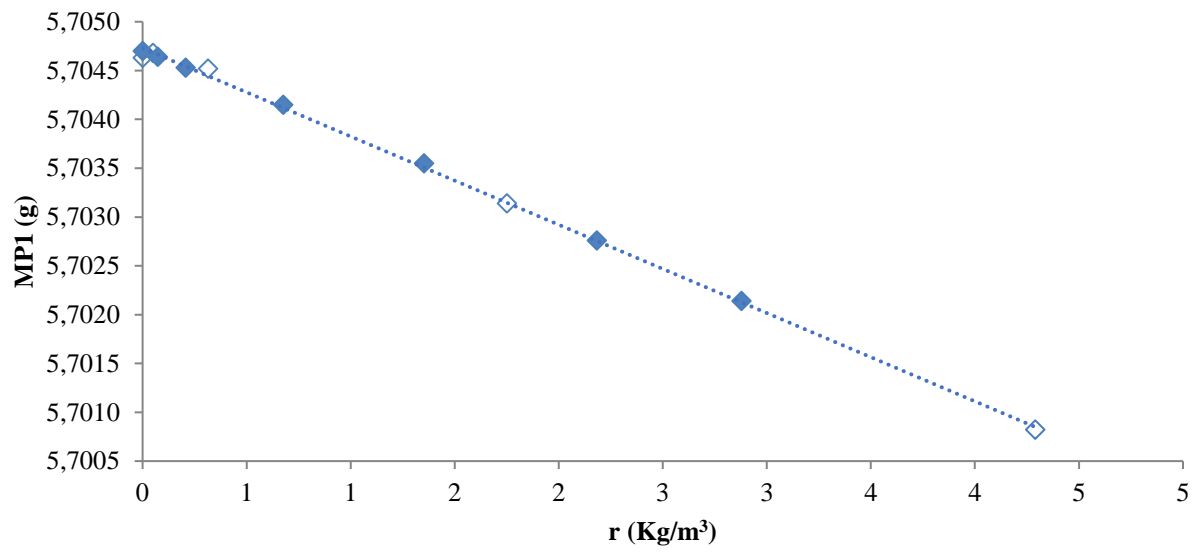


Figura D.2 - Resultados da picnometria de Hélio (MP1 vs densidade), em que os ponto quadráticos preenchidos representam aumentos de pressão, quanto que os pontos vazios representam diminuições de pressão.