



Diogo do Nascimento Dias Lameiras Mendes

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Impressão 3D de Estruturas Adsorventes Híbridas de Zeólito 13X/Carvão Ativado e Zeólito 13X/Grafite

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

Orientador: Doutor Rui Pedro Pinto Lopes Ribeiro, Investigador, FCT/UNL,
LAQV-Requimte

Coorientadora: Mestre Ana Margarida Martins Gaspar, Investigadora,
FCT/UNL, CENIMAT/I3N

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL;
LAQV/Requimte

Arguentes: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora, FCT-UNL;
LAQV/Requimte

Vogais: Doutor Rui Pedro Pinto Lopes Ribeiro, Investigador, FCT/UNL,
LAQV/Requimte



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019

Impressão 3D de Estruturas Adsorventes Híbridas de Zeólito 13X/Carvão Ativado e Zeólito 13X/Grafite

Copyright © Diogo do Nascimento Dias Lameiras Mendes, 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.

Para os meus avós, Augusta, Isilda e José

Para os meus pais José e Teresa

Para o meu irmão Bernardo

Agradecimentos

Ao Doutor Rui Ribeiro agradeço a oportunidade que me deu de poder trabalhar com ele, todo o conhecimento que me transmitiu ao longo desta jornada, toda a confiança, encorajamento e boa-disposição. Sem ele e a orientação imprescindível que me deu, esta dissertação não teria sido possível.

À Mestre Ana Gaspar pelo apoio, simpatia e a indispensável ajuda que me prestou na realização deste trabalho sem a qual não haveria monólito que se imprimisse.

À Professora Doutora Isabel Ferreira pela simpatia e disponibilização do laboratório e da impressora, sem os quais este trabalho era irrealizável.

Às Doutoras Inês Matos e Maria Bernardo e ao Mestre Miguel Nogueira pela infundável motivação e ajuda prestadas, em particular nos moldes que foram.

Ao Professor Doutor José Paulo Mota pela motivação, boa-disposição e criação de novos desafios tridimensionais.

Aos meus amigos do lab. 513 e dos núcleos de jogos e de rádio pelo companheirismo, bom-humor e ajuda na manutenção da minha sanidade.

Ao Tomás por me ter acompanhado, entre altos e baixos, nesta jornada desde que começou até acabar.

À Teresa pelo apoio inesgotável e por me ajudar a manter a cabeça nos ombros durante os períodos mais atribulados.

À Sofia por ser quem é. Pela dedicação, compreensão, apoio e carinho. Por me deixares ser parte da tua vida. Tens o meu amor.

À minha família e, em particular aos meus pais, agradeço a força e a motivação, o carinho e o amor, os valores e a crença que em mim depositaram. Não era quem sou sem vocês e espero ter-vos deixado orgulhosos.

Agradece-se o financiamento do Laboratório Associado para a Química Verde - LAQV financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (UID/QUI/50006/2019).

Resumo

A queima de combustíveis fósseis liberta enormes quantidades de CO₂ para a atmosfera, prejudicando o ambiente. Várias abordagens são consideradas para combater as emissões antropogênicas de CO₂, incluindo a sua captura para armazenamento ou reutilização (CCS ou CCU). Os processos de *Electric Swing Adsorption* (ESA) constituem uma opção para realizar a captura de CO₂ dos gases de combustão. Nesta dissertação, estuda-se a aplicação de técnicas inovadoras de impressão 3D para preparação de estruturas adsorventes para captura de CO₂. Como a captura de CO₂ por ESA depende da utilização de materiais eletricamente condutores com alta capacidade de adsorção de CO₂, neste trabalho, estruturas de adsorção híbridas compostas por iguais frações de massa de zeólito 13X/carvão (Zeo-AC 3D) e zeólito 13X/ grafite (Zeo-G 3D) foram produzidos. Além disso, monólitos compostos apenas por carvão ativado (CA 3D), zeólito 13X (Zeo 3D) e grafite (G 3D) foram produzidos. Os materiais estruturados obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica, adsorção de azoto a 77 K, porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varrimento. As análises mostraram que os monólitos impressos apresentaram menor volume de poros e área superficial que os pós originais (perdas de 21 a 28% para as amostras Zeo 3D e Zeo-G 3D e 4 a 13% para as amostras CA 3D e Zeo-CA 3D). O equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303 K mostrou que a amostra do Zeo 3D apresenta maior capacidade de adsorção a 0,15 bar, seguida por Zeo-CA 3D, Zeo-G 3D, AC 3D e G 3D. O potencial de Zeo-CA 3D e Zeo-G 3D para aplicação em processos ESA foi avaliado através do estudo da capacidade líquida de adsorção a 0,15 bar, com uma variação de temperatura entre 303 K (adsorção) e 373 K (dessorção). Ambos os materiais apresentaram resultados semelhantes 1,02 (Zeo-G 3D) e 1,03 mol/kg (Zeo-AC 3D). Os resultados do aquecimento de Joule demonstraram que uma amostra Zeo-G 3D (1,12 g) pode ser aquecida rapidamente, a uma taxa de 150 K/min, até aproximadamente 403 K, aplicando uma corrente elétrica de 0,5 A.

Palavras-chave: Impressão 3D; zeólito 13X; Adsorção; Carvão ativado; Dióxido de carbono; ESA; Grafite.

Abstract

The burning of fossil fuels releases enormous CO₂ amounts to the atmosphere, aggravating environmental problems. Several approaches are considered to tackle anthropogenic CO₂ emissions, including carbon capture for storage or utilization (CCS or CCU). Electric Swing Adsorption (ESA) process is an option to perform carbon capture from flue gases. In this dissertation, the application of innovative 3D printing techniques for the preparation of adsorbent structures for CO₂ capture is studied. Since CO₂ capture by ESA is dependent on the use of electrically conductive materials with high CO₂ adsorption capacity, in this work hybrid adsorption structures composed by equal mass fractions of zeolite 13X/carbon (Zeo-AC 3D) and zeolite 13X/graphite (Zeo 3D-G) were produced. Additionally, monoliths composed only by zeolite 13X (Zeo 3D) activated carbon (CA 3D) and graphite (G 3D) were produced. The obtained structured materials were characterized by thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption at 77 K, mercury porosimetry, and scanning electron microscopy. These analyses showed that the printed monoliths presented lower pore volume and surface areas than the original powders (21 to 28% for the Zeo 3D and Zeo-G 3D samples, and between 4 and 13% for the CA 3D e Zeo-CA 3D samples). CO₂ adsorption equilibrium at 303K showed that the Zeo 3D sample had the higher adsorption capacity at 0.15 bar, followed by Zeo-CA 3D, Zeo-G 3D, AC 3D, and G 3D. The Zeo-CA 3D and Zeo-G 3D potential for application in ESA processes was evaluated by studying the net adsorption capacity at 0.15 bar with a temperature swing between 303 K (adsorption) and 373 K (desorption). Both materials presented similar results 1.02 (Zeo-G 3D) and 1.03 mol/kg (Zeo-AC 3D). The Joule heating results showed that a Zeo-G 3D sample (1.12 g) could be heated fast, with 150 K/min, up to approximately 403 K, by applying an electric current of 0.5 A.

Keywords: 3D Printing; zeolite 13X; Adsorption; Activated Carbon; Carbon Dioxide; ESA; Graphite.

Índice

1. MOTIVAÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	1
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	5
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA	7
2.1. ADSORÇÃO.....	7
2.2. TIPOS DE ADSORVENTES.....	10
2.2.1. Carvão Ativado.....	11
2.2.2. Zeólitos.....	11
2.3. PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES.....	12
2.4. IMPRESSÃO 3D.....	15
2.4.1. Impressão 3D na preparação de adsorventes estruturados.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES ESTRUTURADOS POR IMPRESSÃO 3D (<i>DIRECT INK WRITING</i> - DIW).....	26
3.1.1. Materiais.....	26
3.2. FORMULAÇÃO DE PASTAS PARA ENSAIOS DE EXTRUSÃO MANUAL E IMPRESSÃO 3D.....	27
3.2.1. Protocolo de Formulação de Pastas.....	28
3.2.2. Protocolo de Extrusão Manual.....	28
3.2.2.1. Estudo inicial de binders, quantidade de solvente e 13X.....	29
3.2.2.2. Ensaios com 13X e estudo de binders.....	30
3.2.2.3. Ensaios com mistura de 13X e Carvão Ativado.....	31
3.2.2.4. Ensaios com Grafite.....	32
3.2.2.5. Ensaios de HPMC.....	33
3.2.2.6. Composição Final.....	33
3.2.3. Protocolo de Impressão 3D de Pastas.....	34
3.2.4. Preparação da Impressão.....	36
3.2.5. Desenho de Modelos 3D.....	36
3.2.5.1. Parametrização Final.....	39
3.2.6. Tratamento térmico das estruturas impressas.....	40
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS IMPRESSAS.....	40
3.3.1. Análise termogravimétrica - TGA.....	40
3.3.2. Isotérmicas de Azoto a 77K.....	41
3.3.3. Porosimetria de Mercúrio (Hg).....	41
3.3.4. Microscopia eletrónica de varrimento - SEM.....	42
3.3.5. Equilíbrio de Adsorção de Dióxido de Carbono (CO ₂).....	42

3.3.5.1. Alterações à instalação volumétrica para determinação de equilíbrio de adsorção	42
3.3.6. Picnometria de Hélio (He)	47
3.3.7. Equilíbrio de adsorção de CO ₂	48
3.3.8. Testes de Aquecimento por Efeito de Joule	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1. EXTRUSÃO MANUAL.....	51
4.2. IMPRESSÃO.....	54
4.2.1. Modelos de monólitos com canais de tamanho variáveis.....	56
4.2.2. Modelo honeycomb de canais hexagonais	56
4.2.3. Modelo de Monólito em Serpentina.....	59
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS PRODUZIDAS POR IMPRESSÃO 3D	60
4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)	60
4.3.2. Porosimetria de mercúrio.....	61
4.3.3. Picnometria de hélio.....	63
4.3.4. Adsorção de azoto a 77K.....	64
4.3.5. Microscopia eletrónica de varrimento (Scanning Electron Microscopy - SEM)	66
4.3.6. Equilíbrio de adsorção de CO ₂	70
4.3.6.1. Equilíbrio de adsorção de CO ₂ a 303 K	70
4.3.6.2. Equilíbrio de adsorção de CO ₂ a 373 K	72
4.3.7. Testes de Aquecimento por Efeito de Joule	74
5. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO	78
5.1. CONCLUSÕES.....	78
5.2. TRABALHO FUTURO	80
6. BIBLIOGRAFIA	81
A. ANEXO 1.....	89

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 - A) CICLO DE ESA COM 3 PASSOS: 1) ALIMENTAÇÃO; 2) ELETRIFICAÇÃO E 3) ARREFECIMENTO. B) ESQUEMÁTICA DE ISOTÉRMICA A DEMONSTRAR O PERCURSO DE UM PROCESSO DE ESA. ADAPTADO DE: [17].....	10
FIGURA 2.2 - ESTRUTURA DE ZEÓLITO 13X CUJOS CONSTITUÍDA POR: A VERMELHO – DIÓXIDO DE SÍLICA (SiO ₂), A CASTANHO – ÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al ₂ O ₃) E A AZUL – ÓXIDO DE SÓDIO (Na ₂ O), ADAPTADO DE [23].....	12
FIGURA 2.3 - MONÓLITO FAVO-DE-MEL COMERCIAL. FONTE: [59]	14
FIGURA 2.4 – IMPRESSORA 3D COMERCIAL DE FDM. AO CENTRO, EM CIMA DA PEÇA ENCONTRA-SE A CABEÇA DE IMPRESSÃO E À ESQUERDA PODE OBSERVAR-SE O FILAMENTO. FONTE: [72].....	17
FIGURA 2.5 – IMPRESSORA 3D COMERCIAL DE SLA. NA IMAGEM É VISÍVEL A PEÇA IMPRESSA SUPTORTADA NA PLATAFORMA MÓVEL, LOCALIZADA NA PARTE SUPERIOR; EM BAIXO ENCONTRA-SE O TANQUE COM RESINA. FONTE: [74].	19
FIGURA 2.6 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM PROCESSO DE DIW GENÉRICO. IMAGEM ADAPTADA DE:[75].....	20
FIGURA 3.1- ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS CONSTITUINTES DE UMA IMPRESSORA DE DIRECT INK WRITING. FONTE: [52]	35
FIGURA 3.2- MONÓLITOS DESENHADOS NO AUTODESK FUSION 360. A) HONEYCOMB DE CANAIS QUADRADOS; B) DE CANAIS DE DIMENSÃO VARIÁVEL; C) HONEYCOMB HEXAGONAL; D) SERPENTINA.....	37
FIGURA 3.3 - ESQUEMA DA INSTALAÇÃO VOLUMÉTRICA PARA A MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO APÓS A MODIFICAÇÃO. A ÁREA A VERMELHO REPRESENTA O FORNO E OS SEUS CONTEÚDOS ANTES DA ALTERAÇÃO, ENQUANTO QUE A ÁREA A AZUL CORRESPONDE AOS CONTEÚDOS ADICIONADOS AO INTERIOR DO FORNO NA ALTERAÇÃO EFETUADA.	44

FIGURA 3.4 - ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂ EM ZIF-8. APRESENTA-SE TAMBÉM A COMPARAÇÃO COM DADOS PREVIAMENTE OBTIDOS POR RIBEIRO ET AL [89].	47
FIGURA 3.5 - ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂ EM ZIF-8, EM ESCALA LOGARÍTMICA, OBTIDAS EM AMBAS AS LINHAS DA INSTALAÇÃO VOLUMÉTRICA RENOVADA. APRESENTA-SE TAMBÉM A COMPARAÇÃO COM DADOS PREVIAMENTE OBTIDOS POR RIBEIRO ET AL [89].	47
FIGURA 3.6 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS CONEXÕES ELÉTRICAS UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE AQUECIMENTO POR EFEITO DE JOULE E MEDIÇÃO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA.	49
FIGURA 4.1 - ENSAIOS DE EXTRUSÃO COM A) G, B) ZEO, C) ZEO-G, D) ZEO-CA E E) CA.	53
FIGURA 4.2 – DETALHE DO PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D DE UM MONÓLITO DO TIPO HONEYCOMB COM CANAIS QUADRADOS (AMOSTRA CA-3D).	54
FIGURA 4.3 – RESULTADO DA IMPRESSÃO COM CA	55
FIGURA 4.4 – RESULTADO DO ENSAIO DE IMPRESSÃO 2 (COM A PASTA CA).	55
FIGURA 4.5 – RESULTADO DO ENSAIO DE IMPRESSÃO 4 (COM A PASTA CA).	56
FIGURA 4.6 - MONÓLITO DE CANAL DE DIMENSÃO VARIÁVEL (PASTA CA).	56
FIGURA 4.7 – RESULTADO DO ENSAIO DE IMPRESSÃO DO MONÓLITO HONEYCOMB COM CANAIS HEXAGONAIS USANDO A PASTA ZEO CA.	57
FIGURA 4.8 – MONÓLITO HONEYCOMB COM CANAIS QUADRADOS (ZEO-CA 3D).	58
FIGURA 4.9 – MONÓLITOS HONEYCOMB COM CANAIS QUADRADOS. A) ZEO-CA 3D; B) ZEO 3D; C) CA 3D.	58
FIGURA 4.10 – RESULTADO DO ENSAIO DE IMPRESSÃO 19, USANDO A PASTA ZEO-G.	59
FIGURA 4.11 – RESULTADO DO ENSAIO DE IMPRESSÃO 21, COM ZEO-G.	60
FIGURA 4.12 – PERCENTAGEM DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA POR TGA EM ATMOSFERA DE ÁRGON PARA OS MATERIAIS IMPRESSOS ZEO 3D, CA 3D E ZEO-CA 3D.	61
FIGURA 4.13 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PORO DE ZEO-AC POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO.	62
FIGURA 4.14 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PORO DE ZEO-G POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO.	62
FIGURA 4.15 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PORO DE ZEO 3D POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO.	63
FIGURA 4.16- COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PORO DE ZEO 3D, ZEO-AC 3D E ZEO OBTIDA POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO.	63
FIGURA 4.17 - ISOTÉRMICAS DE AZOTO A 77K PARA MATERIAIS IMPRESSOS COM ZEÓLITO 13X (PONTOS CHEIOS – DADOS DE ADSORÇÃO; PONTOS VAZIOS – DADOS DE DESSORÇÃO).	65
FIGURA 4.18 - ISOTÉRMICAS DE AZOTO A 77K DOS MATERIAIS COMPOSTOS POR CARVÃO ATIVADO (PONTOS CHEIOS – DADOS DE ADSORÇÃO; PONTOS VAZIOS – DADOS DE DESSORÇÃO).	66
FIGURA 4.19 - MICROGRAFIAS DE ZEÓLITO 13X EM PÓ, COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X (ESQUERDA) E 1000X (DIREITA).	67

FIGURA 4.20 - MICROGRAFIA DE GRAFITE EM PÓ, COM MAGNIFICAÇÃO DE 200X (ESQUERDA) E 1000X (DIREITA).....	67
FIGURA 4.21 - MICROGRAFIA DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ, COM MAGNIFICAÇÃO 100X (ESQUERDA) E 1000X (DIREITA).....	67
FIGURA 4.22 - MICROGRAFIA DE ZEO-CA 3D, MODELO MONÓLITO TIPO SERPENTINA. MAGNIFICAÇÕES DE 100X (ESQUERDA) E 1000X (DIREITA).	68
FIGURA 4.23 - MICROGRAFIA DE ZEO-CA 3D, EM SERPENTINA. MAGNIFICAÇÃO DE 25X.	68
FIGURA 4.24 - MICROGRAFIAS DE ZEO-G 3D, MODELO SERPENTINA. MAGNIFICAÇÕES DE 1000X (ESQUERDA) E 100X (DIREITA).	69
FIGURA 4.25 - MICROGRAFIA DE ZEO-G 3D, EM SERPENTINA, COM MAGNIFICAÇÃO DE 25X.	69
FIGURA 4.26 – ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂ A 303K NOS MATERIAIS ESTRUTURADOS IMPRESSOS (PONTOS CHEIOS – DADOS DE ADSORÇÃO; PONTOS VAZIOS – DADOS DE DESSORÇÃO).....	70
FIGURA 4.27 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ A 303K E 0 – 2 BAR, NOS MATERIAIS ESTRUTURADOS IMPRESSOS.....	71
FIGURA 4.28 – ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂ A 303K E 373K NA AMOSTRA ZEO-CA 3D. OS PONTOS DENOTAM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS (CHEIO - ADSORÇÃO; VAZIO – DESSORÇÃO) E AS LINHAS O AJUSTE COM O MODELO DE ISOTÉRMICAS DE TOTH	72
FIGURA 4.29 – ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂ A 303K E 373K NA AMOSTRA ZEO-G 3D. OS PONTOS DENOTAM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS (CHEIO - ADSORÇÃO; VAZIO – DESSORÇÃO) E AS LINHAS O AJUSTE COM O MODELO DE ISOTÉRMICAS DE TOTH	72
FIGURA 4.30 - REPRESENTAÇÃO DAS QUANTIDADES ABSOLUTAS DE MASSA LIBERTADAS NA DESSORÇÃO A 3 TEMPERATURAS DIFERENTES.	74
FIGURA 4.31- RESULTADOS DO SEGUNDO ENSAIO DE AQUECIMENTO POR EFEITO DE JOULE.....	76
FIGURA 4.32 - AQUECIMENTO MONOLITO ZEO-G AO LONGO DO TEMPO: A) 0s; B) 5s; C) 10s; D) 15s; E) 20s; F)25s; G) 30s; H) 35s; I) 40s; J) 45s.	77

Lista de Tabelas

TABELA 2.1- PROPRIEDADES DE SISTEMAS DE FISI E QUIMISSORÇÃO (ADAPTADO DE [45], [47])	8
TABELA 2.2 - SUMÁRIO DE RECENTES PUBLICAÇÕES ACERCA DA APLICAÇÃO DE IMPRESSÃO 3D NA PRODUÇÃO DE ADSORVENTES ESTRUTURADOS.....	22
TABELA 3.1 - LISTA DE MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE PASTAS.	27
TABELA 3.2 - COMPOSIÇÃO DAS PASTAS COM DIFERENTES BINDERS UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE EXTRUSÃO MANUAL.....	29
TABELA 3.3 - COMPOSIÇÃO DAS PASTAS DE ZEÓLITO 13X COM DIFERENTES BINDERS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE EXTRUSÃO MANUAL.....	30
TABELA 3.4 – COMPOSIÇÕES DAS PASTAS DE ZEÓLITO 13X E/OU CARVÃO COM BENTONITE UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE EXTRUSÃO MANUAL.	31
TABELA 3.5 - COMPOSIÇÕES DAS PASTAS DE ZEÓLITO 13X E/OU GRAFITE COM BENTONITE PARA ENSAIOS DE EXTRUSÃO MANUAL.....	32
TABELA 3.6 - COMPOSIÇÕES DAS PASTAS DE ZEÓLITO 13X, CARVÃO ATIVADO, HPMC E BENTONITE PARA ENSAIOS DE EXTRUSÃO MANUAL.....	33
TABELA 3.7 - COMPOSIÇÕES DAS PASTAS SELECIONADAS PARA IMPRESSÃO EM 3D POR DIW.	34
TABELA 3.8 - PARÂMETROS DE IMPRESSÃO UTILIZADOS NOS PRIMEIROS TESTES.	36
TABELA 3.9 - RESUMO DAS MUDANÇAS DE PARAMETRIZAÇÃO POR ENSAIO DE IMPRESSÃO	38
TABELA 3.10 – PARÂMETROS DE IMPRESSÃO DAS ESTRUTURAS IMPRESSAS SELECIONADAS PARA CARACTERIZAÇÃO.	39
TABELA 3.11 - VOLUMES DE REFERÊNCIA E DE CÉLULA OBTIDOS NA CALIBRAÇÃO DA INSTALAÇÃO.	46
TABELA 4.1 – COMPOSIÇÕES DAS PASTAS SELECIONADAS PARA IMPRESSÃO 3D.	52
TABELA 4.2 - PARAMETRIZAÇÃO UTILIZADA NA IMPRESSÃO DAS AMOSTRAS CA-3D, ZEO-3D E ZEO- CA 3D.....	58
TABELA 4.3 - RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO.	61

TABELA 4.4 – DENSIDADE DA MATRIZ SOLIDA OBTIDA POR PICNOMETRIA DE HE PARA OS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO E ZEÓLITO 13X EM PÓ.....	64
TABELA 4.5 - RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL OBTIDOS DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO DE AZOTO A 77 K.	64
TABELA 4.6 - PARÂMETROS DO FITTING DO MODELO DE TOTH.	73
TABELA 4.7 - RESISTÊNCIA ELÉTRICA DAS ESTRUTURAS IMPRESSAS EM 3D.....	74
TABELA 4.8 - PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE AQUECIMENTO POR EFEITO DE JOULE.....	75

Lista de Abreviaturas

3D – 3 Dimensões

ABS – Acrilonitrilo Butadieno Estireno

APS – (3-Aminopropil)trietoxisilano

BMD – Deposição de Metal Coberto

CA – Pasta constituída por Carvão Ativado e Bentonite

CA 3D – Estrutura Impressa em 3D constituída por CA

CCS ou CCU – Captura e Armazenamento ou Utilização de Dióxido de Carbono

CLIP – Produção contínua em interface líquida

CNC – Controlo Numérico Computorizado

CO₂ – Dióxido de Carbono

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

DIW – *Direct Ink Writing*

ESA – *Electric Swing Adsorption*

FDM – Modelação por Deposição de Filamento Fundido

G – Pasta constituída por Grafite e Bentonite

G 3D – Estrutura Impressa em 3D constituída por G
HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose
MOF – Redes Organometálicas
NMP – N-metil-2-pyrrolidona
PEI – Polietilenoimina
PLA –Ácido Poliláctico
PSA – Adsorção com Modelação de Pressão
PVA – Acetato de Polivinilo
PVP – Polivinilpirrolidona
SEM – Microscopia eletrónica de varrimento
SLA – Estereolitografia
SLS – Sinterização por Laser Seletivo
TEPA – Tetraetenopentamina
TGA – Análise Termogravimétrica
TSA – Adsorção por modelação de Temperatura
Zeo – Pasta constituída por Zeólito e Bentonite
Zeo 3D – Estrutura Impressa em 3D constituída por Zeo
Zeo-AC – Pasta constituída por Zeólito, Carvão Ativado e Bentonite
Zeo-AC 3D – Estrutura Impressa em 3D constituída por Zeo-AC
Zeo-G – Pasta constituída por Zeólito, Grafite e Bentonite
Zeo-G 3D – Estrutura Impressa em 3D constituída por Zeo-G



1. Motivação

1.1. Motivação

A produção de energia e a sua utilização, desempenham um papel fulcral naquilo em que consistem as regulares atividades humanas, tendo o seu consumo sofrido um crescimento bastante considerável devido à cada vez maior acessibilidade da generalidade das populações às mais diversas comodidades [1]. De modo a colmatar a crescente necessidade energética foi necessária a procura de fontes passíveis de serem utilizadas para a sua produção. A primeira escolha, intensamente utilizada desde a Revolução Industrial, passou pela utilização de combustíveis fósseis enquanto recurso primário. A escolha deveu-se aos custos relativamente reduzidos, elevada disponibilidade, e apresentarem uma capacidade calorífica tipicamente elevada.

No entanto, os combustíveis fósseis são fontes de energia não-renováveis e apresentam sérios impactes ambientais. Em particular as elevadas emissões de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, resultantes da queima dos combustíveis fósseis, e a consequente contribuição para a problemática do efeito de estufa, é um dos mais graves problemas ambientais dos nossos dias. Desta forma, nas últimas décadas, a diminuição das emissões de CO_2 devido à produção de energia tem vindo a ser um importante foco de investigação e desenvolvimento. O portfólio de opções para este fim inclui a utilização de combustíveis renováveis

e verdes, melhorias na eficiência de processos e também a captura de CO₂ para armazenamento ou utilização (CCS ou CCU – *carbon capture and storage or utilization*) [2].

Entre as referidas opções, a captura de CO₂ de gases de combustão originados na combustão de combustíveis fósseis tem elevada importância, visto que atualmente a energia proveniente da utilização de combustíveis fósseis representa aproximadamente 70% da energia produzida a nível mundial [3]. Desta forma, a captura de CO₂ tem elevada importância pois é a opção que permite diminuir as suas emissões, garantindo que as necessidades energéticas serão supridas no período de transição da economia para uma realidade baseada em fontes de energia verdes e renováveis.

O processo mais convencional para a captura de CO₂ é o tratamento dos gases de combustão com aminas. Este processo é caracterizado pela absorção dos componentes-alvo (neste caso CO₂) do efluente gasoso numa fase líquida, contendo um ou mais tipos de aminas. No entanto, esta tecnologia apresenta alguns problemas, nomeadamente: as elevadas necessidades energéticas e a formação de sais corrosivos que, além de diminuírem a capacidade do processo de absorção, têm de ser removidos do sistema para que este se mantenha utilizável, o que muitas vezes implica a substituição periódica da fase líquida, originando custos operacionais adicionais.

Como alternativa à absorção de CO₂ com aminas, e com elevado potencial de alta-performance, existem os processos baseados no fenómeno de adsorção [4]. Neste tipo de processos, tipicamente, a diferença de afinidade entre CO₂ e os outros componentes da corrente gasosa com uma fase sólida (adsorvente) é explorada. Normalmente, os processos utilizados operam ciclicamente, i.e., o adsorvente é usado para remover CO₂ e posteriormente regenerado para que possa ser novamente utilizado [5]. A regeneração do adsorvente é normalmente efetuada por diminuição da pressão (processo de modelação de pressão; *pressure swing adsorption* - PSA) ou aumento de temperatura (modelação de temperatura; *temperature swing adsorption* - TSA). Vários adsorventes têm vindo a ser estudados para

aplicação na captura de CO₂, dos quais se destacam carvões ativados, zeólitos, e redes organometálicas (*metal-organic frameworks* - MOFs). Um dos obstáculos encontrados é que alguns destes materiais são preparados na forma de pó, o que impede a sua utilização em processos como PSA e TSA, devido à elevada queda de pressão no sistema que a sua utilização originaria. Para colmatar este problema, o material adsorvente utilizado pode ser estruturado sob a forma de *pellets*, extrudados cilíndricos ou monólitos com canais (do tipo favo-de-mel ou *honeycomb*). Este último tipo de estrutura apresenta vantagens sobre as demais na medida em que, à semelhança dos outros, apresenta porosidade e área superficial elevadas, mas permite induzir menores quedas de pressão no sistema quando comparado com os restantes tipos de enchimento. De modo a ser possível tirar total proveito deste género de enchimento de leitos de adsorção, as suas estruturas devem apresentar elevada área superficial externa; o monólito deve apresentar um máximo número de canais com menos espessura possível. A estrutura dos monólitos *honeycomb*, por se tratar de corpos singulares, coloca-os como o tipo de materiais de eleição para utilização num processo específico de TSA, denominado *electric swing adsorption* (ESA). Neste tipo de processos, o adsorvente, que deverá ser condutor elétrico, é regenerado por um aumento da sua temperatura através da passagem de uma corrente elétrica – efeito de Joule. Este tipo de aquecimento é potencialmente muito rápido, o que permite melhorar a produtividade do processo, obtendo ciclos mais curtos e unidades mais pequenas [6]–[22].

A produção de monólitos é tradicionalmente efetuada com recurso a técnicas de extrusão[23]. No entanto, metodologias alternativas, tais como a utilização de tecnologias de fabrico aditivo, têm vindo a ganhar destaque e relevância científica. A principal vantagem é a maior diversidade de estruturas que pode ser produzida em relação à utilização de extrusão tradicional. As tecnologias de fabrico aditivo assentam na criação de objetos por deposição do material-base camada a camada, até perfazer o objeto pretendido [24], [25]. A principal representante desta gama de técnicas – Impressão 3D – tem tido um rápido aumento do em termos do seu impacto comercial, já que permite a produção de objetos personalizados, bem como protótipos a um baixo custo. Adicionalmente, este tipo

de tecnologias revelam uma considerável margem para crescimento e desenvolvimento. Em engenharia química este conjunto de técnicas apresenta um elevado potencial para investigação e otimização da formulação de diferentes tipos de estruturas de adsorventes[15], [26]–[37]. Devido à forma como os objetos são produzidos, é possível obter estruturas que não seriam passíveis de ser obtidas via extrusão tradicional. No entanto, e embora o estudo deste género de aplicações tenha registado resultados promissores, existe ainda uma margem de aperfeiçoamento considerável relativamente aos materiais a imprimir, bem como às estruturas impressas e à sua aplicação.

O principal objetivo deste trabalho visa uma exploração da possibilidade de produção de estruturas (e.g. monólitos) que sejam capazes de combinar boa capacidade de adsorção de CO₂ e baixa resistência elétrica, para potencial aplicação em ESA[8], [15]–[19]. Para este fim foram impressas em 3D estruturas constituídas por uma mistura de material adsorvente, neste caso zeólito 13X, com um outro material (adsorvente ou não) que possibilitasse condução elétrica. Para esse efeito usou-se carvão ativado ou grafite. A escolha destes materiais é fundamentada em dois fatores principais, nomeadamente, por um lado a elevada capacidade de adsorção de CO₂ que o zeólito 13X apresenta para baixas pressões parciais do mesmo, e que é determinante para processos de captura de CO₂ em pós-combustão [38], [39]; por outro lado, a condutividade elétrica caracteristicamente apresentada por materiais carbonáceos [5], [40]. Adicionalmente, é também testada a produção de estruturas utilizando cada um dos sólidos referidos, i.e., zeólito 13X, carvão ativado ou grafite.

Em suma, os principais focos desta dissertação passam por, numa primeira instância, desenvolver e estabelecer uma formulação que permita a impressão de estruturas monolíticas não extrudíveis. Para além deste objetivo, é também de elevada importância que as mesmas estruturas apresentem elevada capacidade de adsorção de CO₂ e condutividade elétrica.

1.2. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos, sucintamente descritos em seguida:

Capítulo 1 – Motivação

Neste capítulo é descrita a força motriz por detrás desta dissertação. É brevemente descrito o contexto e motivação que justificam a necessidade e interesse do trabalho desenvolvido.

Capítulo 2 – Introdução Teórica

Neste capítulo realiza-se uma revisão do enquadramento teórico relativo ao fenómeno de adsorção e processos de separação associados. Nesse sentido, descrevem-se os principais adsorventes adequados à aplicação em causa, em particular, zeólito 13X. Este capítulo inclui uma revisão sobre técnicas de produção de adsorventes estruturados, em particular, a técnica de fabrico aditivo.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são elencados os diversos materiais e equipamentos usados para a realização do trabalho. Este capítulo encontra-se dividido em quatro partes distintas: Formulação de Pastas; Ensaio de Impressão, de Caracterização de Materiais, de Equilíbrio de Adsorção e Aquecimento por Efeito de Joule.

Capítulo 4 – Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os principais resultados obtidos para as três partes constituintes do capítulo anterior. Foram impressos monólitos de diversas composições e com diferentes desenhos, os quais foram sujeitos a análises texturais, de equilíbrio de adsorção de CO₂, e é avaliada a possibilidade de aplicação em processos de captura de CO₂.

Capítulo 5 – Conclusões e Trabalho Futuro

Este capítulo apresenta um sumário das principais conclusões obtidas, bem como sugestões de potencial trabalho futuro que podem ser desenvolvidas como continuação deste trabalho.

2

2. Introdução Teórica

2.1. Adsorção

Os processos de adsorção são já utilizados e estudados desde a antiguidade, altura na qual a argila, por exemplo, era utilizada como agente secante e lixiviante [41]. Embora as primeiras isotérmicas tenham sido medidas no fim do século XIX, os processos baseados no fenómeno de adsorção só começaram a ser usados em larga escala na segunda metade do século XX [12], [42]. Atualmente, processos baseados no fenómeno de adsorção são amplamente utilizados a nível industrial, nomeadamente na purificação do ar e hidrogénio, *upgrading* de biogás, desumidificação de gases, entre outras aplicações [12], [37], [43]–[45]. A utilização deste tipo de tecnologias permitiu desenvolver processos alternativos às tecnologias estabelecidas e usadas industrialmente, tais como a absorção e destilação [12], [43].

Conceptualmente, a adsorção consiste na adesão, por via de estabelecimento de ligações químicas (covalentes) ou através da intervenção de forças físicas (van der Waals), de partículas de um fluído gasoso ou líquido – adsorbato – à superfície de um sólido – adsorvente – formando uma fase adsorvida [12], [43], [46]. Aos processos supramencionados, cujas características estão descritas na Tabela 2.1, denominam-se, respetivamente, fisissorção e quimissorção.

Tabela 2.1- Propriedades de sistemas de fisi e quimissorção (adaptado de [45], [47])

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Elevado calor de adsorção
Pouco específica	Específica
Mono ou multicamada	Monocamada
Não dissocia da espécie adsorvida	Pode envolver dissociação
Rápida, reversível.	Pode ser lenta e irreversível.
Não há transferência de eletrões apesar da possível polarização do sorbato.	Transferência de eletrões leva à formação de ligações entre o sorbato e a superfície.

Para além da capacidade de adsorção de cada material, destas características, aquela que se revela mais importante do ponto de vista industrial é a reversibilidade ou regeneração do adsorvente. Este facto deve-se a que comumente, em aplicações industriais, existem vantagens na reutilização do material adsorvente, i.e., na sua utilização cíclica. Desta forma, um processo de separação pode operar continuamente sem que seja necessário substituir o material adsorvente a cada ciclo, aumentando a sua eficiência e diminuindo o seu impacto económico e ambiental [12], [47], [48].

A regeneração do material adsorvente (i.e., a dessorção das espécies retidas) é, portanto, uma parte fulcral daquilo em que consistem os diferentes processos industriais que tiram proveito do fenómeno de adsorção para efetuar a separação ou purificação de diferentes correntes líquidas ou gasosas, sendo que neste trabalho o foco será no segundo tipo. Desta forma, os processos de separação podem

ser classificados quanto à forma como a regeneração do adsorvente é efetuada. [5], [12], [44], [46], [48]:

- Adsorção com modulação de pressão, ou em inglês *Pressure Swing Adsorption* (PSA), que é um processo caracterizado pela regeneração do adsorvente a uma pressão inferior à de adsorção;
- Adsorção com modulação de temperatura, ou *Thermal Swing Adsorption* (TSA), que se caracteriza por uma variação de temperatura por forma a promover a dessorção das espécies retidas, mantendo a pressão constante;
- *Purge Gas Stripping* e *Displacement Desorption* – caracterizados por uma dessorção a temperatura e pressão total constantes, purgando o sistema com um gás inerte, no caso da primeira, ou uma espécie adsorvível competitiva, no caso da segunda.

Dentro desta classificação dos processos de adsorção existem alguns subtipos, tais como, por exemplo, o processo denominado *Electric Swing Adsorption* (ESA), que consiste num caso especial de TSA, no qual o adsorvente é regenerado através de um aquecimento promovido pela passagem de corrente elétrica através do mesmo. Desta forma, material é aquecido devido ao efeito de Joule, o que vai causar a dessorção das espécies adsorvidas [8], [11], [17], [49], [50].

O processo de ESA foi originalmente proposto no início dos anos de 1970 por Fabuss e Dubois [51]. Desde então vários estudos foram desenvolvidos, tendo a maior parte das publicações incidido na remoção e recuperação de compostos orgânicos voláteis (COVs) de diferentes correntes gasosas [7], [13], [20], [21], [50]. Mais recentemente, foram publicados vários estudos acerca da aplicação de ESA na captura de CO₂ [6], [8]–[11], [16], [22], [52].

O processo de ESA apresenta diversas vantagens quando comparado com TSA tradicional, nomeadamente o facto de apresentar uma maior eficiência energética. Desta forma, é possível também obter um aquecimento muito mais rápido, aumentando produtividade do processo, e diminuindo o tamanho das unidades de separação.

O ciclo de ESA mais simples é composto por 3 passos: adsorção, eletrificação e arrefecimento, tal como ilustrado na Figura 2.1. No passo de adsorção, a mistura a separar é alimentada na coluna contendo o adsorvente, à temperatura mais baixa do ciclo. Em seguida, é fornecida energia elétrica ao adsorvente fixando a corrente elétrica ou a voltagem, e o mesmo aumenta de temperatura, desorvendo as espécies adsorvidas, que podem ser recuperadas neste passo. Finalmente, há um passo de arrefecimento efetuado tipicamente pela passagem de uma corrente de purga através da coluna.

Qualquer processo baseado em adsorção depende fortemente do material adsorvente utilizado. Este facto, é especialmente importante em processos de ESA, já que para além das típicas propriedades de adsorção necessárias, é também necessário que o material tenha propriedades de condução elétrica adequadas.

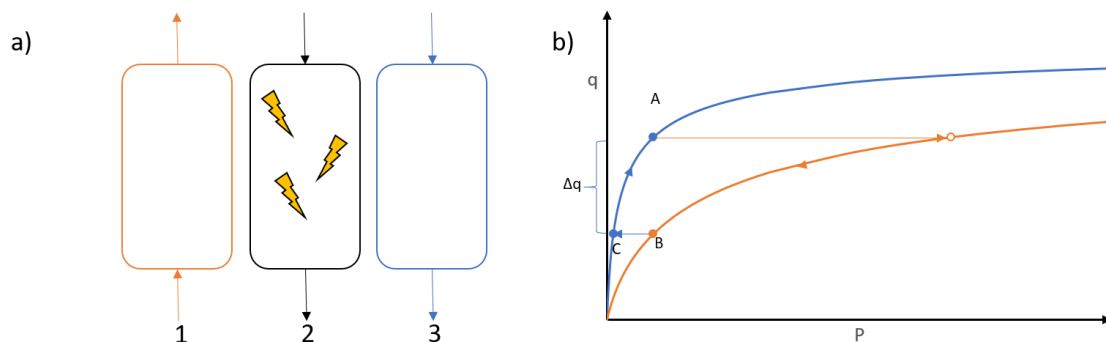


Figura 2.1 - a) ciclo de ESA com 3 passos: 1) Alimentação; 2) Eletrificação e 3) Arrefecimento. b) Esquemática de isotérmica a demonstrar o percurso de um processo de ESA. Adaptado de: [17].

2.2. Tipos de adsorventes

Um adsorvente é, tipicamente, um material com porosidade e área superficial elevadas, para que tenha uma grande capacidade de adsorção. Adicionalmente, para aplicação em processos de adsorção, os adsorventes devem ser materiais com características mecânicas adequadas ao processo de desorção a que será submetido, i.e., variações de pressão e/ou temperatura consideráveis.

Diversos materiais adsorventes têm vindo a ser aplicados em aplicações industriais bem como em estudos científicos. Serão de destacar materiais como carvões ativados, zeólitos, sílicas, aluminas, e as redes porosas organometálicas (em inglês, metal-organic frameworks – MOFs). Nas secções seguintes será dada especial atenção aos carvões ativados e zeólitos, visto serem os materiais utilizados neste trabalho.

2.2.1. Carvão Ativado

Utilizado desde o Egito antigo (3750 A.C.), o carvão ativado ainda é um dos mais prevalentes adsorventes a nível industrial[12], [43]. O seu custo de produção reduzido, capacidade de adsorção de CO₂ e outras espécies, elevada porosidade e área superficial justificam a sua larga utilização[40]. Este adsorvente é, normalmente, produzido a partir da decomposição térmica de matérias ricas em carbono e seguido de uma ativação física, com vapor ou CO₂ a elevada temperatura (971–1371K) [12], ou química, com utilização de hidróxidos a temperaturas menos elevadas (1021-1086K)[53]. O processo de ativação tem como intuito fundamental a remoção de resíduos provenientes da pirólise que se encontrem nos poros do carvão, permitindo o acesso aos mesmos. Existem carvões ativados com características muito variáveis, podendo ser obtido um intervalo bastante variável de diâmetros e volumes de poro. Este facto está associado aos diferentes tipos de percursos utilizados e ao procedimento de pirólise e de ativação destes carvões[12], [40], [54]. A superfície deste género de materiais é essencialmente apolar (provindo alguma eventual polaridade da possível existência de óxidos ou de grupos funcionais orgânicos, como grupos ácidos, em algumas partes da superfície), o que se traduz num material hidrofóbico e organofílico. Estas características são benéficas para processos relacionados com adsorção de materiais orgânicos[12], [40], [43].

2.2.2. Zeólitos

Zeólitos são materiais de uso comum na indústria, apresentando um variado leque de funções, que vai desde o *cracking* catalítico, a alquilações, a armazenamento de energia [44], [45], [55], [56]. Estes materiais são fundamentalmente

aluminossilicatos cristalinos muito porosos. A estrutura típica de um zeólito consiste numa rede de moléculas de SiO_4 e AlO_4 formada a partir da partilha de átomos de oxigénio [23]. Esta estrutura rígida determina a estrutura e tamanho dos microporos, que apresentam uma distribuição de tamanho de poro praticamente inexistente.

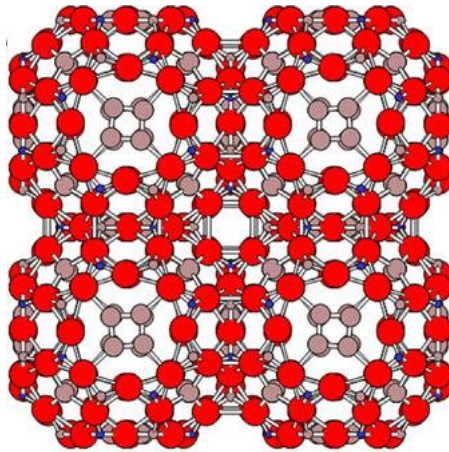


Figura 2.2 - Estrutura de zeólito 13X cuja estrutura é constituída por: a vermelho – Dióxido de Sílica (SiO_2), a castanho – Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e a azul – Óxido de Sódio (Na_2O), Adaptado de [23]

Os zeólitos são tipicamente estáveis até temperaturas superiores a 600-971K. Existem múltiplos tipos de zeólito (X, Y, A, etc.) cujas diferenças residem na sua conformação estrutural. Neste trabalho irá ser usado um zeólito do tipo X, em particular, o zeólito 13X cuja estrutura se apresenta na Figura 2.1. Este zeólito apresenta uma muito elevada capacidade de adsorção de CO_2 e boa resistência mecânica e térmica [23], [33], [43], [46], [57].

2.3. Preparação de adsorventes

Os zeólitos, bem como outros tipos de adsorventes, não são adequados para o seu uso em processo tal como os sintetizados, devido às típicas dimensões diminutas (e.g. 1-10 μm) dos seus cristais. A utilização de partículas de adsorvente com dimensões tão reduzidas em leitos de adsorção origina quedas de pressão demasiado elevadas, impossibilitando a mesma. De forma a garantir quedas de pressão suficientemente baixas, é necessária a formação de partículas

à escala milimétrica - por exemplo *pellets* – com resistência mecânica e porosidade adequadas. Existem dois processos principais para a preparação de partículas milimétricas de adsorventes[12], [23], [43]:

- Extrusão para formação de *pellets* cilíndricas;
- Granulação para a formação de partículas esféricas;

Destes métodos, o primeiro é o mais usual pela sua simplicidade processual. Uma *pellet* preparada desta forma requer, para além do adsorvente, um agente agregador (*binder*) que permita ligar as suas várias partículas. Na preparação de *pellets* de diferentes zeólitos utilizam-se frequentemente materiais como bentonite, com ou sem a adição de sílica coloidal, ou alumina [33]–[35], [58]. A inclusão do(s) *binder*(s) nas partículas de adsorvente influencia a capacidade de adsorção dos mesmos, visto que os *binders* terão uma capacidade de adsorção negligível, ou pelo menos diferente, quando comparados com a fase ativa da partícula (adsorvente). Adicionalmente, o *binder* pode também obstruir parte da porosidade original do adsorvente.

Alternativamente à formação de *pellets*, através de processos de extrusão é possível preparar adsorventes estruturados como são exemplo os monólitos com canais do tipo favo-de-mel (*honeycomb*), tal como ilustrado na Figura 2.3

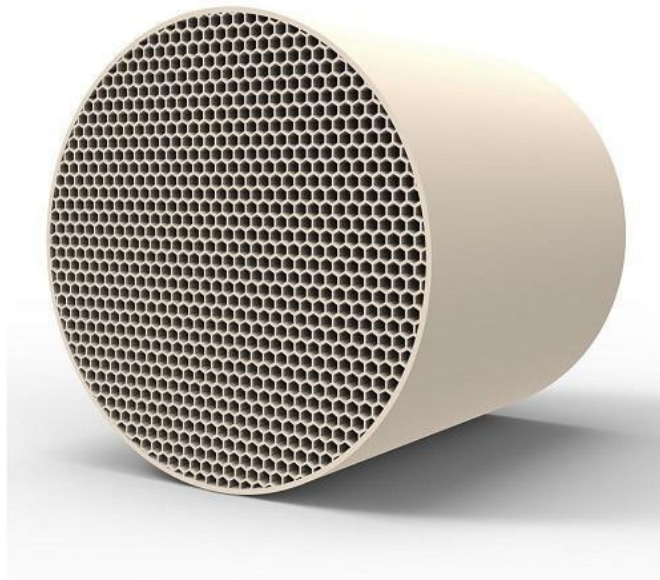


Figura 2.3 - Monólito favo-de-mel comercial. Fonte: [59]

Este tipo de estruturas conserva características de equilíbrio de adsorção semelhantes às de *pellets* com a mesma composição, mas origina quedas de pressão significativamente menores nos leitos de adsorção [60]. Esta vantagem permite que o processo seja menos intensivo energeticamente e também potencialmente mais produtivo [36], [57]. Embora o estado da arte desta metodologia permita obter canais e paredes finos e muito homogêneos, existem bastantes limitações em relação às formas e à conformação dos monólitos obteníveis. Em particular, por extrusão, os canais têm de percorrer toda a altura do monólito uniformemente. Com outros métodos, em particular impressão 3D, é possível obter estruturas não constantes ao longo do comprimento da peça. Desta forma, diversas estruturas podem ser produzidas, com potencial impacto no tempo de residência de um fluido, influenciar o seu regime de escoamento, etc. Desta forma, as tecnologias de impressão 3D apresentam um elevado potencial na produção de leitos de adsorção para separação gasosa, bem como em outras aplicações em engenharia química, tais como a produção de reatores, distribuidores de fluxo, catalisadores, membranas, etc. [27], [61], [62].

2.4. Impressão 3D

Também denominada por fabrico aditivo, a história da impressão a 3D remonta a 1981, quando foi publicado, por Hideo Kodama, um artigo no qual reporta que desenvolveu um sistema de prototipagem rápida que utilizava fotopolímeros. Três anos depois, em 1984, Charles Hull inventa e patenteia a estereolitografia, mas, só em 1992 é que a primeira máquina que utiliza essa metodologia é criada. No mesmo ano é também produzida a primeira máquina de sinterização por laser seletivo (*Selective Layer Sintering* – SLS), que aplica um processo no qual um laser é apontado a um pó, sinterizando-o num corpo singular, camada a camada [63]. Até à data atual, os processos de fabrico aditivo têm vindo a diversificar tantos o propósito das suas máquinas como os materiais com as quais é possível trabalhar – desde metais a polímeros ou cerâmicos. Desse crescimento surgiram diversas empresas que se especializaram e comercializaram esta família de processos de manufatura. Dessas companhias, 6 ultrapassam um valor comercial de 1000 M€ [64]. Os processos que as levaram a alcançar este sucesso financeiro são variados: Produção contínua em interface líquida ou *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP), é um método utilizado pela Carbon 3D e que é, até certo ponto, análogo à estereolitografia [65]; estereolitografia, por parte da Formlabs, um notório caso de sucesso de uma companhia fundada através de “crowdfunding” [66], e da 3D Systems; FDM, no caso da Stratasys; deposição de metal coberto (*Bound Metal Deposition* – BMD), que é semelhante a *Direct Ink Writing* no sentido em que é extrudido um filamento termoplástico que contém metal e, após este filamento ser impresso, é sinterizado e obtém-se o objeto metálico pretendido [67]; e, finalmente, um processo de SLS, por parte da EOS.

Os processos de impressão a três dimensões consistem na deposição, camada sobre camada, de um material que, aditivamente, se traduzirá num novo objeto que tenha sido previamente criado num software de desenho digital. Este género de processos tem vindo a demonstrar a sua utilidade em variados ramos, tanto industriais e comerciais, como domésticos. A automação inerente a estes

processos, em adição à realização de um desenho com dimensões planeadas, torna o processo de criação de objetos únicos e protótipos mais fácil e barato. Desta forma, vários autores afirmam que o fabrico de vários tipos de objetos tal como o conhecemos hoje irá mudar radicalmente devido à utilização de técnicas de fabrico aditivo. [24].

Desta forma, a impressão a 3D leva vantagem sobre os processos de extrusão tradicionais sob vários aspetos. Se, por um lado, existe uma maior facilidade em transitar de escala nos processos de extrusão, por outro lado, a impressão em 3D apresenta uma maior versatilidade e facilidade de adaptação. Outro fator determinante, é que através de tecnologias de impressão 3D é possível imprimir formas e estruturas que não podem ser obtidas por processos tradicionais de extrusão. Não menos importante é o facto de que os processos de impressão em 3D acabam por consumir muito menos material por peça dado que, para a produção da mesma, apenas é necessário o volume de matéria-prima da peça a imprimir e de eventuais suportes que sejam necessários, enquanto nos métodos tradicionais, quer requeiram molde, máquinas CNC (*Computer Numerical Control*) ou outro, acabam por requerer mais material do que o estritamente necessário ao produto final. Uns porque são métodos pouco meticolosos de fabrico, outros porque todo o método assenta no desbaste de um pedaço de matéria prima maior. Ainda que as aparas possam ser parcialmente reaproveitadas, existem sempre perdas de material inerentes.

De entre os vários tipos distintos de fabrico aditivo quais se destacam comercialmente dois [68]: *Fused Deposition Modeling* (FDM) e *Stereolithography* (SLA).

FDM, que significa literalmente modelação por deposição de material fundido, apresenta menor definição quando comparado com SLA e é caracterizado por quatro passos distintos:

- O modelo 3D a imprimir é importado para um programa (*slicer*), que o traduz em camadas, criando o código de formato .stl, no qual estão contidos os parâmetros da impressão, tais como temperatura e velocidade de impressão;

- O código mencionado é enviado para a impressora num ficheiro de formato .gcode;
- O procedimento de impressão tridimensional tem início: a ponta de impressão aquece, derretendo o filamento, que é impresso através da mesma
- O objeto é construído, camada a camada, com cada delas a fundir-se no topo da anterior até se terminar o processo de impressão do objeto esteja acabado.

Este processo é a mais popular forma de impressão em 3D para fins pessoais e domésticos, com aplicação na produção de diversos objetos utilitários. Apresenta mecanismos simples o que se traduz em preços mais acessíveis para o público – podem ser encontradas impressoras 3D operando com tecnologia FDM entre 140 e mais de 5000€ [69], [70]. A principal limitação da técnica FDM é a sua resolução (50 – 300 μ) bem como um elevado tempo de impressão, em particular se o objetivo for a criação de geometrias com elevado grau de complexidade [71]. Tipicamente os materiais de impressão utilizados incluem Ácido Poliláctico (PLA), Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), entre outros termoplásticos.



Figura 2.4 – Impressora 3D comercial de FDM. Ao centro, em cima da peça encontra-se a cabeça de impressão e à esquerda pode observar-se o filamento. Fonte: [72]

SLA, que significa Estereolitografia, é um processo de fabricação aditivo que tem como princípio a incidência de uma fonte de luz (tipicamente ultravioleta) num material fotopolimerizável – tipicamente uma resina. Os passos tipicamente necessários à realização de uma impressão 3D usando tecnologia SLA são:

- Importar o modelo 3D para um *slicer* (e.g. PreForm™ da Formlabs™);
- Encher o tanque da impressora 3D com resina foto-polimérica líquida;
- A plataforma de suporte, tipicamente localizada na parte superior da impressora, desce, ficando parcialmente imersa na resina, fazendo entre a sua superfície e a base do tanque uma distância igual à espessura de cada camada. Em seguida, o laser incide nas posições desejadas com o auxílio de um sistema compacto de lentes e espelhos;
- A resina líquida reticula, criando uma singular camada do objeto a imprimir. Estes dois últimos passos são repetidos um número de vezes igual ao número de camadas necessário à conclusão da impressão do objeto pretendido.

SLA é atualmente um dos métodos de impressão 3D com maior resolução. Este processo, por fazer com que cada camada esteja quimicamente ligada à anterior, cria objetos com elevada resistência mecânica e apresenta maior definição. Devido à maior complexidade da tecnologia SLA, quando comparada com FDM, as impressoras 3D em SLA, são consideravelmente mais caras do que no caso da técnica FDM. Para além da impressora, enquanto que os filamentos comerciais genéricos usados em FDM podem custar cerca de 20€/kg, as resinas usadas em SLA tem preços aproximados de 130€/L [73]. Uma atual desvantagem deste método é a falta de informação rigorosa acerca da composição das resinas comerciais disponíveis para impressão. Tipicamente utilizam-se resinas epóxi e/ou baseadas em acrilatos combinadas com fotoiniciadores [71]. Esta técnica é ainda mais morosa que a de FDM [25].

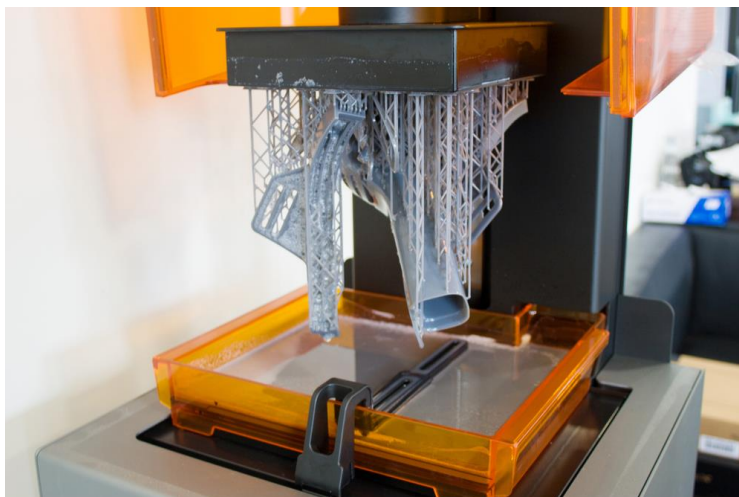


Figura 2.5 – Impressora 3D comercial de SLA. Na imagem é visível a peça impressa suportada na plataforma móvel, localizada na parte superior; em baixo encontra-se o tanque com resina. Fonte: [74].

Contudo, e apesar de serem as técnicas mais utilizadas comercialmente, FDM e SLA, a sua aplicação na produção de estruturas adsorventes não é possível, pelo menos utilizando os materiais comerciais disponíveis para impressão.

Desta forma, neste trabalho utiliza-se um outro método de impressão 3D, denominado *Direct Ink Writing* – DIW [75], [76]. Apesar de ter menos resolução que FDM (30-500 μ), esta metodologia é mais adequada à aplicação em causa já que neste caso a principal vantagem da técnica é uma elevada flexibilidade na escolha dos materiais a imprimir [24], [71]. Esta técnica é semelhante à de FDM, mas ao invés de se utilizar a fusão de filamentos termoplásticos, utilizam-se pastas que são extrudidas (tipicamente através de uma seringa). Assim, é possível utilizar pastas com inúmeras composições desde que as mesmas apresentem as propriedades reológicas adequadas. As pastas têm de fluir através da ponta de extrusão e após saírem da mesma manter a forma desejada. Para realizar uma impressão 3D por DIW é necessário efetuar os seguintes:

- Preparação da pasta de interesse, com as propriedades reológicas adequadas;
- Importação de um modelo 3D para um ficheiro .stl, que o traduz em camadas e gera código no qual estão contidos os parâmetros da impressão, tais como temperatura de cama e velocidade de impressão;

- O objeto desejado é impresso por extrusão da pasta, de acordo com a parametrização anterior. A impressão faz-se camada a camada, até finalizar a impressão desejada.

Os fatores limitantes desse método são o tamanho da ponta da cabeça de extrusão e a pasta [24], [75]. É relevante mencionar também, que, apesar de incluir extrusão no processo, este tipo de impressão permite obter peças que não são possíveis de obter por extrusão tradicional, visto que neste caso existe um movimento translacional da ponta de extrusão. As principais desvantagens incidem na baixa resolução das peças obtíveis e no facto de existir reduzida informação sobre a preparação de pastas passíveis de ser impressas, sendo atualmente este procedimento realizado através de testes por tentativa e erro, o que leva a uma demorada definição da composição da pasta a imprimir e o associado gasto de materiais necessários[24], [71].

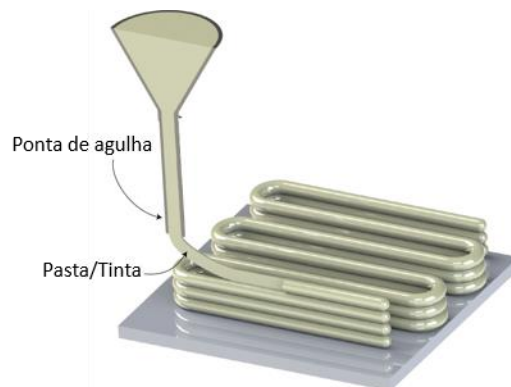


Figura 2.6 - Esquema representativo de um processo de DIW genérico. Imagem adaptada de:[75]

2.4.1. Impressão 3D na preparação de adsorventes estruturados

Recentemente, diversos estudos têm aparecido na literatura acerca da aplicação de tecnologias de impressão 3D para resolução de problemas de engenharia química. Estes estudos incluem a produção de reatores, distribuidores de fluxo, membranas, etc. [26], [61], [62], [71].

Uma outra área em que a tecnologia de impressão 3D tem vindo a ser testada é a produção de adsorventes estruturados. Foi estudada a existência ou não de vantagens sobre a estruturação de adsorventes por Middelkoop et. al [36].

Lefevere et al. [34], no respetivo trabalho, aborda a problemática da escolha de ligantes para efeitos de impressão 3D. Neste trabalho, após testar a estruturação de H-ZSM-5 utilizando variadas combinações de ligantes, concluiu que, dos utilizados, a melhor combinação em termos de extrusão e definição do resultado final foi a de bentonite - AIPO3.

Nos estudos realizados relativamente a esta temática é possível verificar a existência de uma correlação entre o abaixamento da capacidade de adsorção do monólito com a sua constituição. Esta diminuição de capacidade é, em vários casos, superior à diminuição de material adsorvente no monólito impresso [28]–[31], [33]. Thakkar et. al [31], ao realizar o seu estudo sobre estruturação de monólitos estruturados com polímero, afirma conseguir mitigar esta diminuição através da personalização do polímero ligante utilizado.

Dois estudos abordaram a impregnação pré e pós-impressão de monólitos estruturados de aminosílica [35] e MIL-101 [37], respetivamente. Para ambos, a funcionalização com PEI e TEPA em pré-estruturação apresentou resultados melhores do que após. Thakkar et al. [35], no entanto, explorou adicionalmente outro aditivo – APS – que se revelou mais eficiente pós-estruturação.

Wang et al. [32], por outro lado, testou aquilo a que denominou “Impressão 3D e posterior solda de zeólitos”. Neste trabalho, os autores empregaram, enquanto aditivos à impressão, nanotubos de halloyite (HNT). Estes nanotubos serviram como materiais de reforço mecânico e geradores de melhor contacto interfacial após a realização da “soldagem” (processo de tratamento hidrotérmico). Wang et al. reporta neste trabalho que o monólito resultante apresenta uma resistência à compressão de 5,24 MPa e uma capacidade de adsorção de CO₂ de 5,58 mmol.g⁻¹, ambos superiores à média dos restantes materiais adsorventes estruturados por outras metodologias.

No decorrer deste trabalho, foi publicado um trabalho por Regufe et. al (2019) [15], no qual foi estruturado um de monólito constituído por zeólito 13X (70 wt%) e carvão ativado (30 wt%) utilizando uma impressora DIW. Este trabalho é o único estudo no qual se produziram monólitos adsorventes e condutores elétricos (condutância 0,28 Ω .m) por impressão 3D. A capacidade de adsorção de CO₂ do obtido apresentou uma diferença de 15% em relação ao esperado.

Na Tabela 2.2 encontram-se sumarizados os materiais utilizados em alguns dos principais estudos publicados recentemente.

Tabela 2.2 - Sumário de recentes publicações acerca da aplicação de impressão 3D na produção de adsorventes estruturados

Adsorventes	Binders	Solvente	Ano	Referência
Zeólitos 13 X e 5A	Bentonite	Água destilada	2016	[33]
Zeólito ZSM-5	Bentonite; Sílica coloidal	Água destilada	2016	[28]
Aminosílica	Bentonite Metilcelulose	Água destilada; metanol	2017	[35]
SAPO-34	Metilcelulose	Ácido poliacrílico	2017	[29]
MOF-74(Ni)	Bentonite	Água destilada	2017	[30]
UTSA-16(Co)	PVA	Etanol		
H-ZSM-5	Bentonite Sílica AlPO ₃ Metilcelulose	Água destilada	2017	[34]
Zeólitos 13X e 5A	Torlon	Água destilada	2018	[31]

	PVP		
	NMP		
MIL-101	Bentonite	Água destilada	2019 [37]
	PVA	metanol	
Zeólito 13X	Bentonite	Água destilada	
carvão ativado	metilcelulose		2019 [36]
	sílica coloidal		
Zeólito NaX	HPMC	Água destilada	2019 [32]
	Sílica coloidal		
Zeólito 13X	Carboximetilcelulose	Água destilada	2019 [15]
carvão ativado			

3

3. Materiais e Métodos

Este estudo consistiu, numa primeira fase, na formulação de pastas contendo materiais adsorventes, com o intuito de serem utilizadas num processo de impressão 3D, nomeadamente Direct Ink Writing (DIW), para a produção de materiais adsorventes estruturados. Foi também estudada a influência dos parâmetros de impressão 3D na definição e resistência mecânica das estruturas impressas. Seguidamente, os materiais adsorventes estruturados por impressão 3D foram caracterizados relativamente às suas propriedades texturais e capacidade de adsorção de CO₂. A capacidade de aquecimento por efeito de Joule foi avaliada para a amostra com menor resistência elétrica.

Finalmente, foram feitos estudos preliminares de um método alternativo para a produção de adsorventes estruturados. Neste caso foram utilizados moldes sacrificiais, criados por impressão 3D (estereolitografia, SLA), que foram preenchidos com um precursor de carvão ativado. Posteriormente, efetuou-se um processo de carbonização do enchimento, com concomitante degradação do molde, obtendo-se no final um monólito de carvão. Os detalhes acerca deste estudo preliminar encontram-se no Anexo 1.

3.1. Preparação de adsorventes estruturados por impressão 3D

(*Direct Ink Writing* - DIW)

3.1.1. Materiais

As pastas formuladas, eram constituídas por três componentes essenciais: adsorvente, ligante e solvente. Por se tratar de um trabalho com o propósito de estudar o potencial dos materiais para aplicação em processos de ESA, foi também utilizado como componente das pastas material condutor elétrico, podendo ou não ser um material adsorvente.

A escolha dos materiais a usar neste estudo adveio do prévio conhecimento das características dos materiais. O zeólito 13X é um adsorvente amplamente estudado, com elevada capacidade para reter CO₂ a baixas pressões parciais. Por outro lado, o carvão ativado e a grafite escolhidos, foram-no por serem reconhecidamente condutores de eletricidade. Em relação aos *binders* necessários para a formulação de pastas, a escolha foi suportada por resultados publicados na literatura [23], [28], [33], [34], [36], [58], [77], [78]. Estes dados constituíram o referencial a partir do qual se definiram os rácios dos componentes inicialmente testados nas formulações

Tendo em conta que o material adsorvente tem como função maximizar a quantidade de CO₂ adsorvido por massa de adsorvente estruturado produzido, pelo que o seu rácio na mistura deve ser o mais elevado possível. Neste estudo utilizou-se zeólito 13X como material adsorvente de alta capacidade de CO₂.

A função do material eletricamente condutor é, tal como o nome indica, facilitar a passagem de corrente elétrica através do monólito. Embora desempenhe um papel de relevo na hipótese de aplicação dos materiais em processos de ESA (como referido em 1.1), é preferível que o seu rácio na mistura seja o menor possível já que o objetivo principal passa por obter materiais capazes de adsorver a maior quantidade de CO₂ possível. Existem, no entanto, materiais com caracte-

rísticas que lhes permitem realizam ambas as tarefas (adsorção e condução elétrica), como é o caso do carvão ativado, apesar de que, para a gama de pressões relevante para este estudo o zeólito 13X apresentar capacidade de adsorção de CO₂ significativamente mais alta [8], [11], [15], [17], [79]. Por esse motivo, foram testados como materiais eletricamente condutores tanto carvão ativado como grafite, que apesar de não adsorver CO₂, apresenta significativas vantagens no que à condutividade diz respeito [29], [80].

O material ligante tem como função a manutenção da coesão da pasta impressa, tendo também elevado impacto nas características reológicas da pasta. Neste trabalho foram testados como ligantes bentonite, atapulgite e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), tal como reportado na da literatura [28], [34], [58]. Visto este tipo de ligantes não contribuir para a adsorção nem condução elétrica, a sua quantidade utilizada foi minimizada tanto quanto possível. Adicionalmente utilizou-se água destilada como solvente.

Tabela 3.1 - Lista de materiais e reagentes utilizados na preparação de pastas.

Nome	Fornecedor	CAS
Zeólito 13X	Sigma-Aldrich	63231-69-6
Carvão ativado 1240	NORIT	7440-44-0
(Hidroxipropil)metilcelulose	Sigma-Aldrich	9004-65-3
Bentonite	Sigma-Aldrich	
Atapulgite	Cons Emp	

3.2. Formulação de Pastas para Ensaios de Extrusão Manual e Impressão 3D

Neste segmento encontra-se uma descrição do trabalho realizado com intuito de criar uma fórmula de pastas que fossem passíveis de ser impressas. Para tal, foram realizados vários testes preliminares de extrusão manual das pastas

preparadas de modo a avaliar o potencial de sucesso quando aplicadas no procedimento de impressão 3D.

3.2.1. Protocolo de Formulação de Pastas

A formulação de pastas (à exceção das pastas contendo HPMC) efetuou-se seguindo o procedimento seguinte.:

A massa pretendida de cada componente foi medida, sendo todos os componentes misturados por agitação magnética, com posterior adição de um determinado volume de água V_{H_2O} .

No caso das pastas com continham HPMC, foi preparada uma solução aquosa do mesmo, devido à maior dificuldade na solubilização deste polímero. Neste caso foi medida a massa dos demais componentes, sendo, em seguida, misturados a seco, e, finalmente, adicionados à solução de HPMC.

Embora tenham sido testados vários rácios, a quantidade-objetivo de ligante a utilizar neste procedimento foi estabelecida nos 10% de massa seca (m_{seca}) com o intuito de minimizar o seu impacto nas propriedades de adsorção dos materiais produzidos.

3.2.2. Protocolo de Extrusão Manual

O propósito destes testes foi averiguar se a composição da pasta testada é adequada para aplicação em impressão em 3D. Para tal, as pastas testadas têm de apresentar algumas características em termos de viscosidade e fluidez que lhes permitam fluir através da seringa durante a extrusão e posteriormente formar uma estrutura autossustentada e rígida.

Nos testes preliminares de extrusão manual utilizaram-se seringas B. Braun de 1 ml com agulhas de aço inoxidável de diâmetros internos de 0,8 mm e de 0,84 mm

Após a preparação da pasta, remove-se o êmbolo da seringa, sendo a mesma preenchida com a pasta usando uma espátula. De seguida, coloca-se a ponta de agulha pretendida e o êmbolo, no qual se aplica pressão de modo a retirar o ar que esteja dentro da seringa.

As extrusões são efetuadas em cima de um pedaço de folha de alumínio, perto da superfície da qual é colocada a ponta da agulha. Isto tem como propósito simular as condições de impressão 3D por DIW. Exerce-se apenas a força suficiente para se efetuar extrusão, evitando variação da força ao longo do processo de extrusão. Os testes de extrusão manual incluem também a sobreposição de várias camadas para observar a capacidade de autossustentação que o material apresenta. Estes testes foram todos realizados às condições de temperatura e humidade ambiente.

3.2.2.1. Estudo inicial de binders, quantidade de solvente e 13X

Os ensaios de extrusão manual começaram pela tentativa de otimização da quantidade de solvente requerida para a mesma. Nos cinco primeiros ensaios, averiguou-se que a quantidade de água utilizada era excessiva dado que a pasta era demasiado fluída e o material extrudido não mantinha a forma pretendida. A diferença fundamental entre o 2º e 3º ensaios reside no tempo de mistura das pastas, respetivamente, 6 e 10 minutos. Esta diferença não apresentou alterações significativas no resultado final. Existiu, apesar de se tentar homogeneizar a pasta através de agitação, nos 4 ensaios iniciais uma deposição do binder (bentonite ou atapulgite) no fundo do copo onde se efetuou a mistura. Contrariamente aos anteriores, as misturas de zeólito e bentonite eram homogéneas.

Tabela 3.2 - Composição das pastas com diferentes binders utilizadas nos ensaios de extrusão manual.

Ensaio	Bentonite		Atapulgite		Zeólito 13X		Água V _{H2O} (ml)
	m (g)	m/m _{seca} (%)	m (g)	m/m _{seca} (%)	m (g)	m/m _{seca} (%)	
1	0,3000	100	-	-	-	-	3,0
2	1,0025	100	-	-	-	-	5,0
3	1,0630	100	-	-	-	-	5,0
4	-	-	1,0026	100	-	-	5,0
5	0,1005	10	-	-	0,9009	90	5,0
6	0,1005	10	-	-	0,9015	90	2,0
11	-	-	1,0022		-	-	2,0

Com o objetivo de melhorar a homogeneidade das misturas, inicialmente era utilizado um copo no qual a era adicionado o solvente à mistura seca e estes eram misturados com utilização de um agitador magnético, numa placa. A partir do sétimo ensaio, a mistura de sólidos passou a realizar-se com recurso a um almofariz e um pilão. A mudança no procedimento permitiu aumentar a rapidez e homogeneidade aparente das misturas.

3.2.2.2. Ensaio com 13X e estudo de binders

Tabela 3.3 - Composição das pastas de zeólito 13X com diferentes binders utilizados nos ensaios de extrusão manual.

Ensaio	Bentonite		Atapulgitite		Zeólito 13X		Água
	<i>m</i> (g)	<i>m</i> / <i>m</i> _{seca} (%)	<i>m</i> (g)	<i>m</i> / <i>m</i> _{seca} (%)	<i>m</i> (g)	<i>m</i> / <i>m</i> _{seca} (%)	V _{H₂O} (ml)
7	0,1350	23	-	-	0,9028	77	2,0
8	0,1003	10	-	-	0,9000	90	1,0
9	0,4988	50	-	-	0,5037	50	2,0
10	0,0503	5	-	-	0,9576	95	1,0
12	-	-	0,1062	10	0,9005	90	1,0
13	0,0510	5	-	-	0,9524	95	1,0
14	0,1089	10	-	-	0,9052	90	1,0
15	0,1002	10	-	-	0,9005	90	1,0
16	-	-	0,2001	10	1,8002	90	1,0
17	-	-	0,2012	10	1,7989	90	1,4

Os ensaios seguintes – do 7º ao 17º - permitiram avaliar quais as percentagens adequadas de zeólito e ligante para as pastas a preparar, bem como a quantidade de água necessária. Aferiu-se que, para as misturas de zeólito e bentonite, o rácio de água adequado é cerca de 1 ml de água por grama de mistura seca (zeólito 13X e ligante). Todos os ensaios de extrusão de misturas contendo bentonite e zeólito 13X foram possíveis embora, inicialmente, tivessem resultados

ligeiramente dispare. Com as sucessivas réplicas que foram realizadas foi possível observar a influência da mistura seca, ou seja, uma melhor mistura produzia melhores resultados no processo de extrusão.

Em relação aos ensaios nos quais foi utilizada a atapulgite, verificaram-se resultados de extrusão negativos em ambos os espectros de viscosidade. O 12º ensaio resultou numa pasta extremamente fluída, que não formou paredes quando extrudida. Dos ensaios 16º e 17º obtiveram-se pastas demasiado viscosas, quase impossíveis de extrudir. Destes três, o melhor resultado foi, indubitavelmente, o 17º, que, inicialmente, apresentou uma extrusão razoável, mas acabaria por ocorrer uma separação das fases líquida e sólida no decorrer da extrusão. Em consequência dos maus resultados obtidos com atapulgite, optou-se pela sua não utilização nos restantes ensaios.

Destes ensaios aferiu-se que a pasta 15, com conteúdo de massa seca de 90% de 13X (para a qual será adotada a nomenclatura de pasta Zeo) era a mais adequada para os ensaios de impressão em 3D.

3.2.2.3. Ensaios com mistura de 13X e Carvão Ativado

Tabela 3.4 – Composições das pastas de zeólito 13X e/ou carvão com bentonite utilizadas nos ensaios de extrusão manual.

Ensaio	Bentonite		Zeólito 13X		Carvão Ativado		Água V _{H2O} (ml)
	m (g)	m/m _{seca} (%)	m (g)	m/m _{seca} (%)	m (g)	m/m _{seca} (%)	
18	0,1016	10	-	-	0,9002	90	2,0
19	0,0501	5	0,8510	94	-	-	1,0
20	0,1012	5	1,9001	95	-	-	1,4
21	0,1026	10	-	-	0,9011	90	1,5
22	0,1006	10	0,4508	45	0,4505	45	1,0
23	0,1010	10	0,6883	67	0,2247	23	1,0
27	0,1007	10	0,4505	45	0,4508	45	1,1

Nos ensaios seguintes procurou introduzir-se um terceiro componente – carvão ativado (CA) – nas pastas formuladas. O 18º ensaio resultou numa pasta que aparentava ter as propriedades reológicas para uma extrusão com sucesso, o que não se confirmou, pois ocorreu separação de fases, entupimento da ponta e quebra do êmbolo, impedindo a extrusão. Por forma a tentar evitar esta situação se repetisse, nos ensaios seguintes o carvão ativado utilizado foi previamente peneirado, sendo selecionadas partículas com tamanhos inferiores a 106 µm.

Os ensaios 19 e 20 serviram exclusivamente para verificar a reprodutibilidade e tentar melhorar os rácios de água necessários para a extrusão de 13X.

Os ensaios 22-23 visaram o estudo das quantidades de água necessárias para a formulação adequada de pastas com mistura zeólito 13X-carvão. Estas pastas apresentaram resultados de extrusão adequados para impressão.

O ensaio 21 (90% carvão, 10% bentonite), por ter sido o único ensaio só com carvão e bentonite a produzir os resultados de extrusão pretendidos, foi adotado como o ensaio com a composição mais adequada para imprimir. Adotou-se pasta CA como nomenclatura relativa a esta pasta.

3.2.2.4. Ensaios com Grafite

Tabela 3.5 - Composições das pastas de zeólito 13X e/ou grafite com bentonite para ensaios de extrusão manual

Ensaio	Bentonite		Zeólito 13X		Grafite		Água
	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>V_{H2O}</i> (ml)
24	0,1007	-	0,45	45	0,4513	45	1,0
25	0,1014	10	0,6758	68	0,2247	22	1,0
26	0,1027	10	-	-	0,8981	90	1,0

Nos ensaios 24-26 (Tabela 3.5) o carvão ativado foi substituído por grafite, originando pastas mais fluídas do que usando carvão ativado, devido à ausência de porosidade na grafite. Todas as pastas resultantes deste conjunto de ensaios

permitiram facilidade de extrusão, apresentando extrudados com muito boa definição.

3.2.2.5. Ensaios de HPMC

Tabela 3.6 - Composições das pastas de zeólito 13X, carvão ativado, HPMC e bentonite para ensaios de extrusão manual

Ensaio	Bentonite		Zeólito 13X		Carvão Ativado		HPMC		Água
	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>m</i> (g)	<i>m/m_{seca}</i> (%)	<i>V_{H2O}</i> (ml)
28	0,1007	8	0,6757	58	0,325	27	0,0785	7	1,5
29	0,1007	9	-	-	0,9005	83	0,079	8	1,5
30			0,5015	50	-	-	0,506	50	2,0
31	0,1023	10	0,4547	45	-	-	0,452	45	1,8
32	0,7775	46	0,6773	40	-	-	0,23	14	1,3

As pastas nas quais foi incluída a solução de HPMC, com baixa concentração, não apresentaram problemas relativamente à extrusão, porém não demonstraram melhorias em relação às pastas idênticas sem HPMC. As pastas com maior percentagem de HPMC – 30, 31, 32 (Tabela 3.6) – apresentavam elevada elasticidade no processo de extrusão, o que dificultou a obtenção de camadas perfeitamente sobrepostas.

Deste conjunto de ensaios escolheu-se para impressão as pastas 24 (45% de grafite, 45% de zeólito 13X e 10% de bentonite), 26 (90% de grafite e 10% de bentonite) e 27 (45% de carvão ativado, 45% de zeólito 13X e 10% de bentonite). Atribuíram-se a estas pastas as nomenclaturas Zeo-G, G e Zeo-CA, respetivamente.

3.2.2.6. Composição Final

No total foram selecionadas 5 pastas para imprimir em 3D por DIW, cujas composições estão presentes na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Composições das pastas selecionadas para impressão em 3D por DIW.

Ensaio	Nomenclatura	Bento-	Zeólito 13X	Carvão	Grafite	Água
		nite		Ati-		
		m/m_{seca}	m/m_{seca}	m/m_{seca}	m/m_{seca}	V_{H_2O}
		(%)	(%)	(%)	(%)	(ml/g _{mistura} seca)
15	Zeo	10%	90%	-	-	1
21	CA	10%	-	90%	-	1,5
24	Zeo-G	10%	45%	-	45%	1
26	G	10%	-	-	90%	1
27	Zeo-CA	10%	45%	45%	-	1,1

3.2.3. Protocolo de Impressão 3D de Pastas

A produção de monólitos constituídos pelas pastas selecionadas através dos testes preliminares de extrusão manual foi efetuada com recurso a um aparelho de *robocasting/direct ink writing* – um tipo particular de impressora 3D que permite imprimir pastas com diferentes componentes [24], [27], [31], [33], [57], [75], [76], [81]. A impressora utilizada, esquematicamente representada na Figura 3.1, foi desenvolvida no Departamento de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Neste tipo de impressoras a matéria-prima a ser impressa é carregada numa seringa cujo êmbolo é comprimido mecanicamente através da rotação de um motor. Adicionalmente, esta impressora tem a capacidade de aquecer a placa móvel até 333K.

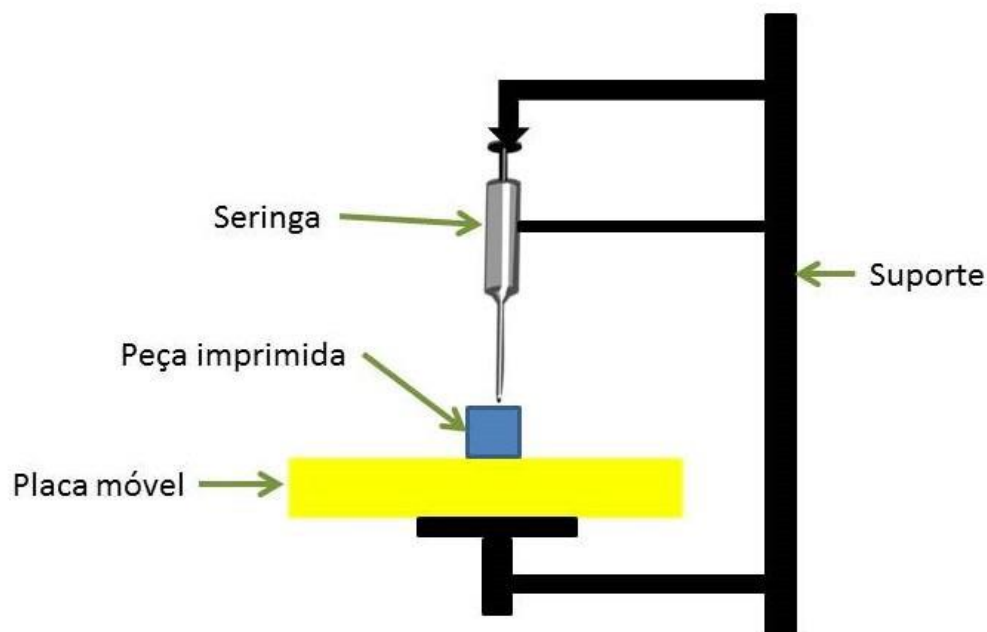


Figura 3.1- Esquema representativo dos constituintes de uma impressora de *Direct Ink Writing*. Fonte: [52]

Este aparelho, como todas as impressoras 3D, requer um input digital para poder imprimir as peças pretendidas. Este tipo de ficheiros – ficheiros .gcode - são criados através do *slicing* de modelos 3D – normalmente ficheiros .stl ou .obj. Neste trabalho, foram criados modelos 3D com o software Autodesk Fusion 360™. Os ficheiros STL foram posteriormente convertidos em GCODE através da utilização de um outro software (Cura v.2.5.0) gera as instruções que a impressora seguirá durante o processo de impressão. Estas instruções são, principalmente, a definição dos tamanhos do modelo, movimentos translacionais, de extrusão e respetivas velocidades. Estas instruções provêm dos algoritmos existentes no programa e que definem o caminho ótimo a percorrer para produzir uma determinada impressão.

Os parâmetros inicialmente definidos para a impressão das primeiras peças foram baseados nos parâmetros reportados na Dissertação de Mestrado de Olga Sulim (2016), que foi o primeiro trabalho de impressão 3D realizado no grupo [77] e encontram-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Parâmetros de impressão utilizados nos primeiros testes.

Altura de camada	0,3 mm
Densidade	100%
Espessura de parede	0,8 mm
Temperatura inicial da placa	318 K
Velocidade de impressão	20 mm.s ⁻¹
Velocidade de extrusão	2000 rph
Velocidade de translação	120 mm.s ⁻¹

3.2.4. Preparação da Impressão

Antes da impressão, é necessário carregar o material a imprimir na máquina, i.e., é necessário o enchimento de seringas descartáveis de 3 ml com as pastas produzidas. Frequentemente, as pastas, ou por serem preparadas com muita antecedência ou porque as condições de trabalho assim o favoreciam, secavam consideravelmente. Para colmatar esta situação, todas as pastas foram hidratadas com 1 ml de água destilada – no caso das pastas sem carvão - ou com 1,5 a 2 ml – no caso das pastas com carvão. Adicionalmente, após o enchimento da seringa foi necessário prevenir a existência de bolhas de ar através de um processo de centrifugação e posterior compressão do êmbolo. Em seguida, colocou-se a ponta de agulha de 0,8 mm na seringa e, finalmente, esta é colocada no suporte da impressora.

3.2.5. Desenho de Modelos 3D

Foram desenhados 5 tipos diferentes de estruturas para a realização dos ensaios de impressão 3D:

- a) Monólito *Honeycomb* de canais quadrados– 20 mm de diâmetro, 10 mm de altura, 4 mm de largura de canal, 2 mm de parede exterior;

- b) Monólitos com canais de tamanho variável – 20 mm de diâmetro, 10 mm de altura, canais circulares com diâmetros entre 0,5 mm e 1,25 mm, canais quadrados de largura de canal entre 1 mm e 2 mm;
- c) Monólito *Honeycomb* de canais hexagonais – 20 mm de diâmetro, 10 mm de altura, 2 mm de parede externa, 2 mm de largura dos canais, 1,5 mm de espessura das paredes internas;
- d) Monólito Serpentina – 11,8 mm de comprimento e largura, 3,2 mm de altura, 0,8 mm de espessura de parede;

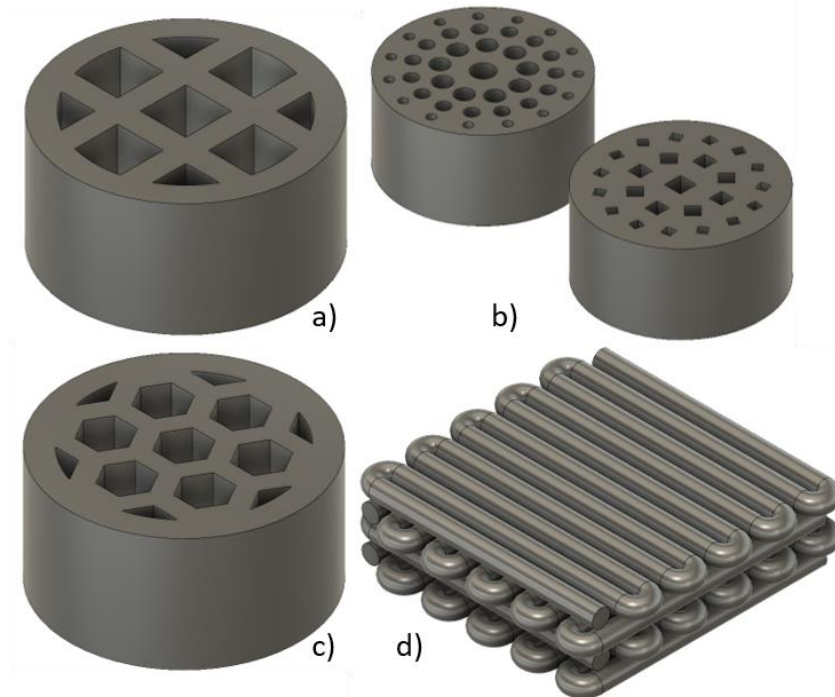


Figura 3.2- Monólitos desenhados no Autodesk Fusion 360. a) Honeycomb de canais quadrados; b) De Canais de Dimensão Variável; c) Honeycomb Hexagonal; d) Serpentina

Foram realizados 21 ensaios de impressão diferentes, utilizando os diferentes desenhos representados na Figura 3.2.

Os primeiros 3 utilizaram as pastas CA e Zeo-CA para tentar produzir monólitos do tipo a). A pasta CA apresentou problemas de extrusão, entupindo frequentemente a agulha durante a impressão; por outro lado, a pasta Zeo-CA permitiu realizar a impressão. Com estes ensaios iniciais de impressão foi possível observar que, quando se aplicavam maiores temperaturas na placa onde era efetuada a impressão, as camadas inferiores mantinham a forma pretendida com

mais consistência. Desta forma, a temperatura da placa foi mantida a 333 K (limite do equipamento) nas impressões seguintes.

O 4º ensaio manteve o modelo a) como objetivo e a pasta 27 como matéria-prima, mas serviu para testar diferentes parametrizações. Em particular, para testar o impacto das alterações das velocidades de translação e extrusão na qualidade da impressão.

Procedeu-se de forma análoga para os restantes ensaios, estando os valores de cada parâmetro utilizados resumidos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Resumo das mudanças de parametrização por ensaio de impressão

Ensaio	Pasta	Design	Vel. Extrusão (rph)	Vel. Impressão (mm.s-1)	Vel. Translação (mm.s-1)	H. Camada (mm)	T. Placa (K)
1	CA	-	2000	20	120	0,3	ambiente
2	CA	a)	2000	20	120	0,3	313
3	Zeo-CA	a)	2000	20	120	0,3	313
4	CA	a)	2000	20	100	0,4	313
5	CA	b)	2000	20	100	0,4	333
6	Zeo-CA	b)	2500	20	100	0,4	333
7	Zeo-CA	c)	3000	20	100	0,4	308
8	CA	a)	1200	20	100	0,4	313
9	Zeo-CA	a)	1200	20	100	0,4	313
10	Zeo-CA	a)	600	15	15	0,4	313
11	Zeo	a)	600	15	15	0,4	313
12	Zeo	a)	900	15	15	0,4	313
13	Zeo	a)	900	15	15	0,4	333

14	Zeo-CA	a)	600	15	15	0,4	313
15	Zeo-CA	a)	600	15	15	0,4	313
16	Zeo	a)	900	15	15	0,4	333
17	Zeo	a)	900	15	15	0,4	333
18	Zeo-CA	a)	600	15	15	0,4	313
19	G	a)	1200	15	15	0,4	318
20	Zeo-CA	d)	600	15	15	0,4	328
21	Zeo-G	d)	600	15	15	0,4	328
22	Zeo-G	a), d)	600	15	15	0,4	328

3.2.5.1. Parametrização Final

No total, das 5 composições que foram selecionadas anteriormente, imprimiram-se 7 estruturas que foram sujeitas a processos de caracterização, cujas parametrizações se encontram na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Parâmetros de impressão das estruturas impressas selecionadas para caracterização.

Ensaio	Pasta	Design	Vel. Extrusão (rph)	Vel. Impressão (mm.s-1)	Vel. Translação (mm.s-1)	H. Camada (mm)	T. Placa (K)
8	CA	a)	1200	20	100	0,4	313
17	Zeo	a)	900	15	15	0,4	333
18	Zeo-CA	a)	600	15	15	0,4	313
19	G	a)	1200	15	15	0,4	318
20	Zeo-CA	d)	600	15	15	0,4	328
22	Zeo-G	a), d)	600	15	15	0,4	328

3.2.6. Tratamento térmico das estruturas impressas

Posteriormente à impressão dos materiais desenhados, procedeu-se ao tratamento térmico dos mesmos. Este processo consiste no aquecimento de um material com o intuito de melhorar as suas propriedades mecânicas. Em matérias-primas metálicas, plásticas ou cerâmicas, pode dar-se, durante o processo de calcinação, uma sinterização tornando-as numa singular peça [82].

O tratamento térmico foi efetuado, colocando as amostras num reator de quartzo, com um *frit* poroso a sustentar a amostra. Em seguida, as amostras foram aquecidas, com curva de aquecimento de 1.15 K/min até 823K, mantidas durante 3 horas num patamar de 823 K, ao que seguiu um arrefecimento durante a noite. Durante o tratamento térmico as amostras são mantidas em atmosfera inerte, através da passagem de um fluxo de azoto (N₂) de 100 ml/min. Foram submetidas a este procedimento todas as estruturas impressas.

3.3. Caracterização das estruturas impressas

Após o desenho, impressão 3D e tratamento térmico das amostras, as mesmas foram detalhadamente caracterizadas utilizando diversas técnicas, tais como análise termogravimétrica, adsorção de azoto a 77 K, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio e microscopia eletrónica de varrimento “(*scanning electron microscopy* – SEM).

3.3.1. Análise termogravimétrica - TGA

Esta análise consiste na medição da massa de um material, ao longo do tempo, enquanto a sua temperatura é aumentada a uma determinada taxa e numa determinada atmosfera. O principal objetivo da utilização desta técnica neste trabalho foi a análise da estabilidade térmica dos materiais preparados, i.e. quais as temperaturas de degradação dos mesmos [83]. As análises de TGA foram

efetuadas utilizando um sistema Labsys Evo DTA/DSC da SETARAM Instrumentation.

Foram sujeitas a caracterização por TGA seis amostras: três correspondem às amostras de bentonite, carvão e zeólito em pó, e as demais correspondem às estruturas impressas com Zeo 3D, CA 3D e Zeo-CA 3D, depois submetidas a calcinação. A temperatura máxima utilizada nestes testes foi de 1273 K e a taxa de aquecimento de 3 K/min numa atmosfera inerte de Árgon.

3.3.2. Isotérmicas de Azoto a 77K

Foram medidas isotérmicas de azoto (N_2) à temperatura de 77 K, com o objetivo determinar a área superficial, volume total de poros e dimensões médias dos poros das amostras preparadas por impressão 3D, bem como dos seus pós precursores [84].

Realizaram-se ensaios desta metodologia para sete materiais distintos –zeólito 13X em pó, carvão ativado em pó, material estruturado com composição igual à das pastas Zeo, CA, Zeo-CA, G, Zeo-G. As análises foram realizadas num sistema ASAP 2000 (Micromeritics) e software Micro Active 3.0 para tratamento de dados. Previamente à medição das isotérmicas as amostras foram desgaseificadas a 573 K em vácuo durante 6 h.

3.3.3. Porosimetria de Mercúrio (Hg)

Realizaram-se ensaios de porosimetria de mercúrio às 3 estruturas impressas em 3D contendo zeólito 13X na sua constituição – Zeo 3D, Zeo-AC 3D e Zeo-G, utilizando um sistema Autopore IV 9500 (Micromeritics). Antes da realização dos ensaios de intrusão de mercúrio as amostras foram desgaseificadas a 573 K em vácuo durante 6 h.

3.3.4. Microscopia eletrónica de varrimento - SEM

Foram submetidas a esta análise os materiais estruturados Zeo 3D, Zeo-AC 3D (serpentina) e Zeo-G 3D (serpentina) e bentonite em pó, carvão ativado em pó, grafite em pó e zeólito 13X em pó foram analisados através de SEM, utilizando um equipamento Zeiss Auriga CrossBeam FIB/SEM workstation com aplicação de 5.0 kV de voltagem, disponível no Cenimat/i3N (FCT-UNL). Esta técnica permite a obtenção de imagens das amostras com elevada resolução e magnificação, permitindo uma análise da sua morfologia.

3.3.5. Equilíbrio de Adsorção de Dióxido de Carbono (CO₂)

3.3.5.1. Alterações à instalação volumétrica para determinação de equilíbrio de adsorção

Para se realizar o estudo das propriedades de equilíbrio de adsorção de CO₂ dos materiais foi utilizada uma instalação experimental volumétrica/manométrica desenhada e contruída no grupo de investigação [85]. A unidade é composta por duas células de adsorção, o que permite a medição simultânea do equilíbrio de adsorção em duas amostras distintas de adsorvente, que podem ser pré-tratadas ou desgaseificadas *in situ*, em vácuo e geralmente até 573 K de temperatura.

A instalação experimental volumétrica, originalmente possuía os volumes de referência colocados fora do forno onde a temperatura das células que contêm o adsorvente é controlada (ver Figura 3.3). Este facto fez com que as necessárias medições de pressão fossem afetadas por variações da temperatura ambiente do laboratório, o que dificultava a determinação do momento em que o estado de equilíbrio se atingia. Por este motivo, foi efetuada uma alteração da configuração da instalação experimental, que consistiu na colocação dos referidos volumes de referência (que representam a maior percentagem do volume utilizado para medições na instalação) dentro do forno responsável pelo controlo de temperatura da instalação experimental. Desta forma, apenas um volume muito reduzido (~5%), constituído por alguma tubagem, ligações e válvulas, se encontra fora da zona de temperatura controlada (representada esquematicamente na Figura 3.3).

Assim, a influência da temperatura ambiente do laboratório nas medições experimentais de pressão é desprezável, facilitando a determinação dos patamares de pressão constante que correspondem à obtenção de um estado de equilíbrio.

A medição experimental das isotérmicas de equilíbrio de adsorção foi efetuada segundo a metodologia típica aplicada numa unidade volumétrica de adsorção.

O procedimento experimental usado nesta instalação encontra-se descrito por Ribeiro et al (2015) consistindo em três passos principais de operação [85]:

- i) Alimentação do gás em estudo a uma dada pressão nos volumes de referência (V_{ref1} e V_{ref2}).
- ii) Após a estabilização da temperatura e pressão no sistema, o gás é expandido para as células contendo os adsorventes, $V_{cél1}$ e $V_{cél2}$. Finalizada a expansão do gás, a pressão é monitorizada até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Nesse momento, a taxa de variação da pressão aproxima-se de zero em condições isotérmicas; nomeadamente, assume-se que o equilíbrio é atingido quando a variação da pressão é inferior a 0,01 bar - precisão dos transdutores de pressão da unidade experimental - durante um período de tempo mínimo de 45-60 minutos.
- iii) Após atingir o estado de equilíbrio, as células de adsorção são isoladas dos volumes de referência, fechando as válvulas V6 e V9 (ver Figura 3.3), e repete-se o procedimento iniciado em i).

O método é repetido até que o número de pontos experimentais seja suficiente para gerar uma isotérmica de adsorção de gás nos adsorventes em estudo. Quando a pressão máxima desejada é atingida, um procedimento semelhante é repetido, mas agora através de passos de despressurização dos volumes de referência e consequente ligação às células de adsorção. Isto permite verificar se existem efeitos de histerese na isotérmica de adsorção/dessorção.

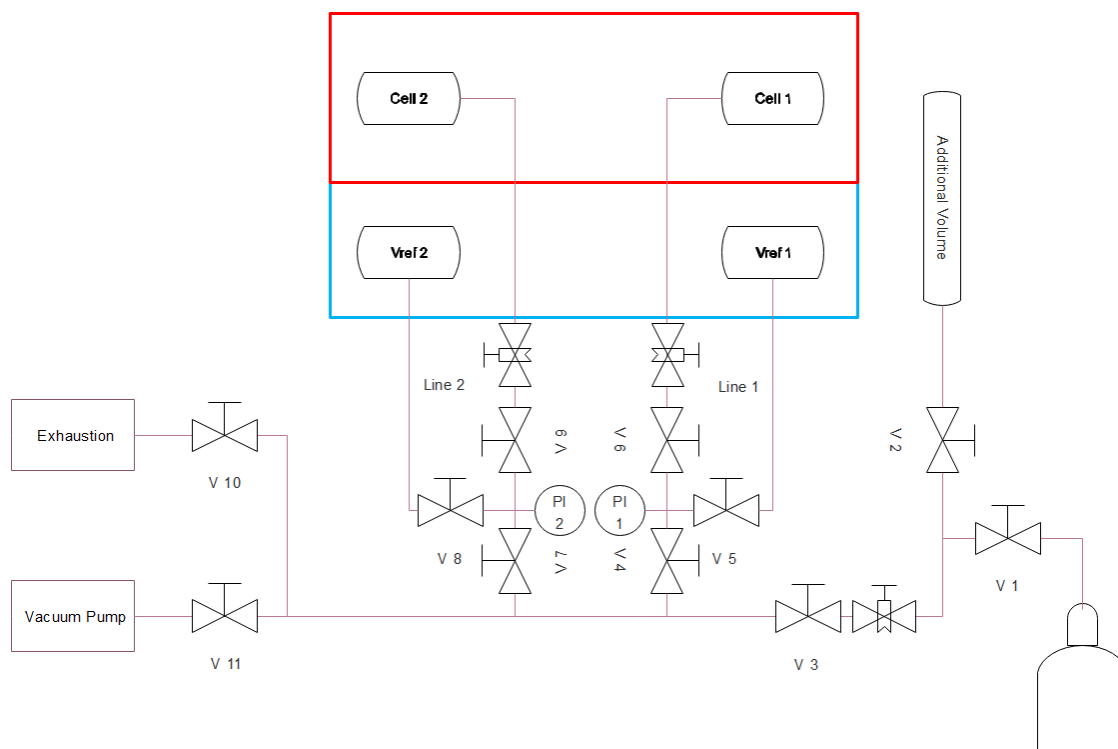


Figura 3.3 - Esquema da instalação volumétrica para a medição de equilíbrio de adsorção após a modificação. A área a vermelho representa o forno e os seus conteúdos antes da alteração, enquanto que a área a azul corresponde aos conteúdos adicionados ao interior do forno na alteração efetuada.

A alteração operada na instalação experimental permite assumir que toda a instalação experimental está à mesma temperatura (T_{forno}), simplificando o balanço de massa utilizado no cálculo das quantidades adsorvidas.

O balanço de massa, em adsorção, pode ser descrito de forma a obter a [85], [86].

quantidade de gás adsorvida em excesso, q_{exc} , que se entende por uma quantidade de gás que, estando presente nos poros da matriz sólida, se encontra em excesso relativamente à quantidade que deveria estar no volume poroso para esta densidade de equilíbrio no gás.

Após a realização das alterações à instalação passa a definir-se como:

$$m_{ex,f} = \rho_{ref,i}V_{ref} + \rho_{cél,i}(V_{cél} - V_{sól}) - \rho_f(V_{ref} + V_{cél} - V_{sól}) + m_{ex,i}$$

onde V_{ref} é o volume de referência, $V_{cél}$ é o volume da célula e $V_{sól}$ é o volume da matriz sólida; $\rho_{ref,i}$ e $\rho_{cél,i}$ são as densidades do gás no volume de referencia e na célula para as respectivas condições de pressão e temperatura da experiência nos volumes de referência e de célula antes da expansão do gás; ρ_f representa a densidade da fase gasosa após atingir o estado de equilíbrio e $m_{ex,i}$ é a massa adsorvida em excesso previamente à medição do ponto em questão .

A massa adsorvida em excesso pode ser convertida em quantidade adsorvida em excesso por massa de adsorvente, q_{ex} , através de,

$$q_{ex} = \frac{m_{ex}}{m_{sól}} \quad (1)$$

onde $m_{sól}$ corresponde à massa de adsorvente utilizada.

Finalmente, a quantidade adsorvida total obtém-se através de

$$q_t = q_{ex} + \rho_f \times v_p \quad (2)$$

onde v_p é o volume dos poros do adsorvente, obtido através da análise das isotérmicas de N_2 a 77K.

Devido às alterações à instalação experimental previamente enunciadas, foi necessário efetuar a recalibração dos diferentes volumes da mesma, cujos valores se encontram descritos na Tabela 3.11. É de referir que foram calibrados os volumes para dois tipos de célula com tamanhos distintos, denominados $V_{cel,g}$ e $V_{cel,p}$ que foram posteriormente utilizados em diferentes medições de equilíbrio de adsorção de CO_2 . O procedimento de calibração da instalação encontra-se descrito com detalhe em várias referências[77], [85], [87], [88].

Em seguida, por forma a validar a correta operação da instalação renovada, foram efetuadas, em ambas as linhas da mesma, medições de equilíbrio de adsorção de CO_2 a 303 K em ZIF-8, para comparação com resultados previamente obtidos [89].

Tabela 3.11 - Volumes de referência e de célula obtidos na calibração da instalação.

	Linha 1	Linha 2
$V_{\text{ref}} \text{ (cm}^3\text{)}$	$41,77 \pm 0,23$	$42 \pm 0,12$
$V_{\text{cél,g}} \text{ (cm}^3\text{)}$	$6,22 \pm 0,11$	$6,26 \pm 0,04$
$V_{\text{cél,p}} \text{ (cm}^3\text{)}$	$3,06 \pm 0,11$	$2,86 \pm 0,01$

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ obtidas na instalação volumétrica renovada estão representadas na Figura 3.4 (na Figura 3.5 encontra-se a representação em escala logarítmica da pressão). Os resultados apresentados nas figuras referidas permitem observar que a nova versão da instalação volumétrica está a operar corretamente, permitindo obter resultados experimentais validados pelas medidas determinadas anteriormente. Pode ver-se que existe uma excelente sobreposição dos dados medidos em ambas as linhas da instalação atual e, também, com os dados medidos anteriormente no sistema gravimétrico (balança de suspensão magnética Rubotherm) de alta precisão disponível no laboratório. Os resultados apresentados na Figura 3.5 permitem também concluir que a sobreposição de dados é excelente em toda a gama de pressão estudada, incluindo na zona de baixa pressão.

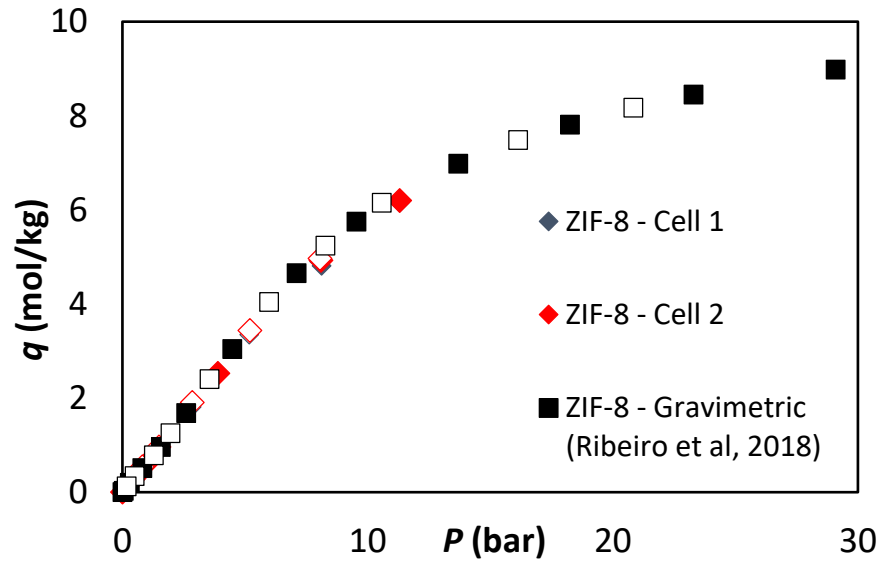


Figura 3.4 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ em ZIF-8. Apresenta-se também a comparação com dados previamente obtidos por Ribeiro et al [89].

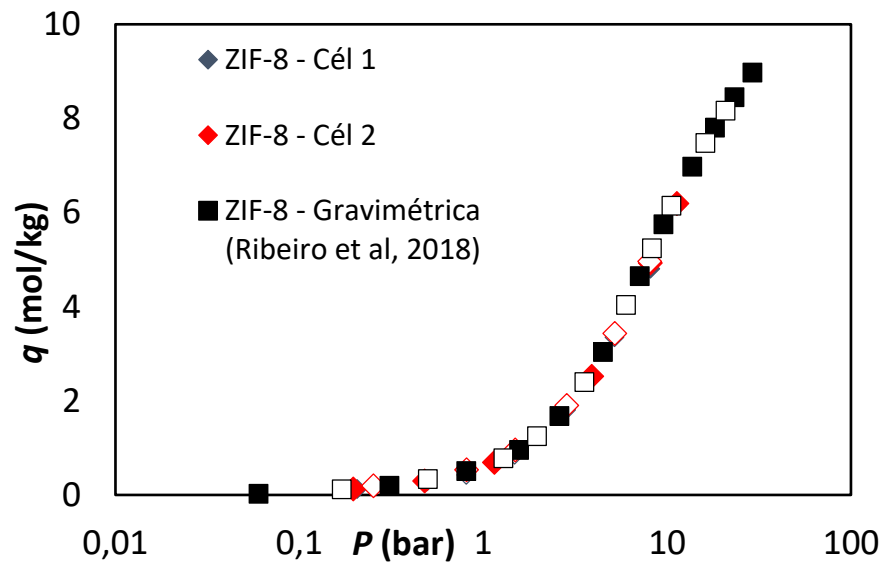


Figura 3.5 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ em ZIF-8, em escala logarítmica, obtidas em ambas as linhas da instalação volumétrica renovada. Apresenta-se também a comparação com dados previamente obtidos por Ribeiro et al [89].

3.3.6. Picnometria de Hélio (He)

Realizaram-se ensaios de picnometria de He para o cálculo da densidade da matriz sólida (ρ_s) das amostras de zeólito 13X em pó e de carvão ativado em

pó. O cálculo referido é efetuado assumindo que o hélio é um gás inerte com adsorção nula nas amostras analisadas.

As experiências de picnometria de He foram efetuadas depois de uma des-gaseificação prévia das amostras efetuada em vácuo e, com um aumento de temperatura das amostras de 2 K/min até atingir o patamar de 593K que é mantido durante 3 h.

Para realizar estes ensaios na unidade volumétrica, realizou-se o protocolo associado à mesma, descrito em 3.3.5. Destes ensaios obtiveram-se valores de densidade de sólidos exclusivamente para dois dos pós que se usaram para a impressão dos monólitos. Todos os outros valores de densidade de sólido necessários foram calculados através de uma média ponderada dependendo do conteúdo destes pós presente nas misturas em causa (i.e. se uma mistura é constituída por 50% carvão ativado e 50% 13X, considera-se a densidade deste sólido $\rho_{s,13X-CA} = 0,5 \times \rho_{s,CA} + 0,5 \times \rho_{s,13X}$).

3.3.7. Equilíbrio de adsorção de CO₂

Foram determinadas 11 isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ nas diferentes amostras em estudo: i) bentonite, carvão ativado, zeólito 13x e grafite em pó; e ii) monólitos preparados por impressão 3D relativos às pastas Zeo, CA, Zeo-CA, G, Zeo-G. No caso das amostras Zeo-CA e Zeo-G para além da medição do equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303K foram também determinadas isotérmicas a 373K para avaliar o efeito de temperatura na capacidade de adsorção dos materiais produzidos. As amostras foram desgaseificadas *in situ* e sob vácuo a temperaturas entre 573 K e 593 K, durante 6 horas (aquecimento à taxa de 3 K/min). A realização destes ensaios deu-se de acordo com o protocolo descrito em 3.4.4.

3.3.8. Testes de Aquecimento por Efeito de Joule

Todos os materiais, no formato monólitos *honeycomb* com canais quadrados foram avaliados quanto à sua resistência elétrica através da medição com um multímetro digital e utilizando contactos do tipo “crocodilo”. Os resultados obtidos permitiram selecionar o material estruturado impresso, contendo zeólito

13X, com menor resistência elétrica, para testes de aquecimento por efeito de Joule.

O material selecionado (Zeo-G 3D) foi sujeito a dois ensaios de aquecimento aplicando diferentes correntes elétricas (1,15 e 0,50 A), utilizando uma fonte de tensão Thurlby Thandar Instruments (30 V; 3 A). A variação de temperatura à superfície do monólito foi determinada através do uso de uma câmara termográfica FLIR® controlada com o software ThermaCam Research Pro 2.10

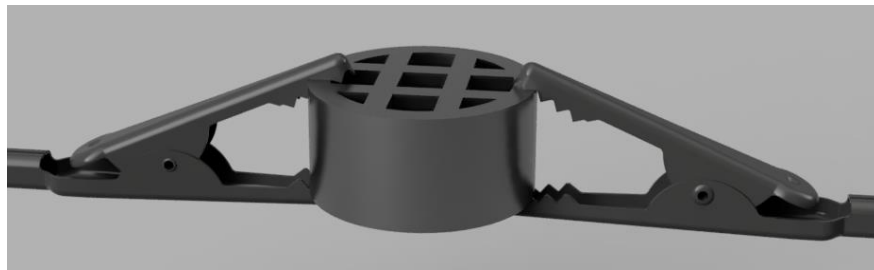


Figura 3.6 - Esquema ilustrativo das conexões elétricas utilizadas nos ensaios de aquecimento por efeito de Joule e medição de resistência elétrica.



4. Resultados e Discussão

Neste capítulo estão presentes os resultados provenientes do desenvolvimento de formulações de pastas e sua aplicação na estruturação de monólitos por impressão 3D. Adicionalmente, reportam-se os resultados de caracterização das peças impressas em 3D e dos materiais utilizados na sua preparação. A extensa caracterização dos materiais produzidos baseia-se em várias técnicas, nomeadamente, análise termogravimétrica, adsorção de azoto a 77 K, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio, microscopia eletrónica de varrimento e determinação do equilíbrio de adsorção de CO₂.

4.1. Extrusão Manual

No decorrer deste estudo, foram formuladas várias pastas, com diferentes composições de adsorventes, ligantes e água. Para se poder aferir quais as composições das pastas mais adequadas para impressão, realizaram-se testes de extrusão manual, utilizando uma seringa. Estes testes auxiliaram não só a otimização da quantidade de ligante a utilizar, bem como a quantidade de água a usar para cada composição seca, de modo a obter sucesso no processo de extrusão. Desta otimização, obtiveram-se as formulações presentes na tabela abaixo:

Tabela 4.1 – Composições das Pastas selecionadas para impressão 3D.

Ensaio	Nomenclatura	m/m_{seca}	m/m_{seca}	m/m_{seca}	m/m_{seca}	V_{H_2O} (mL/g mistura)
15	Zeo	10%	90%	-	-	1,0
21	CA	10%	-	90%	-	1,5
24	Zeo-G	10%	45%	-	45%	1,0
26	G	10%	-	-	90%	1,0
27	Zeo-CA	10%	45%	45%	-	1,1

Para efeitos de simplificação adotou-se a nomenclatura presente Tabela 4.1, i.e. Zeo, CA, Zeo-G, G, e Zeo-CA.

Como é observável na Tabela 4.1, para todas as pastas escolhidas, a quantidade de binder presente na mistura manteve-se inalterada, utilizando-se apenas 10% deste por forma a limitar o seu impacto nas propriedades de adsorção dos materiais impressos. As quantidades de zeólito, carvão ativado, e grafite foram variáveis para cada amostra, representando sempre 90% do total de massa seca. Desta forma a influência dos adsorventes e da grafite nas propriedades texturais, de adsorção, e de condução elétrica pôde ser avaliada. A quantidade de água desionizada utilizada foi ajustada em cada amostra por forma a obter pastas com propriedades reológicas apropriadas à sua impressão 3D.

A escolha das pastas indicadas na Tabela 4.1 foi baseada nos resultados obtidos por extrusão manual, exibidos nas Figuras 4.1 a 4.5, tendo sido selecionadas as composições que permitiram obter melhores resultados em termos de definição e autossustentação das estruturas extrudidas. Todas as pastas selecionadas permitiram obter ensaios de extrusão bem-sucedidos, com pouca variação da definição de extrusão, com autossustentação e permitindo deposição de várias camadas.

Das pastas testadas, a pasta CA foi a formulação mais difícil de extrudir adequadamente, observando-se, por vezes, separação das fases líquida e sólida, que tinha como consequência o entupimento da ponta da seringa.

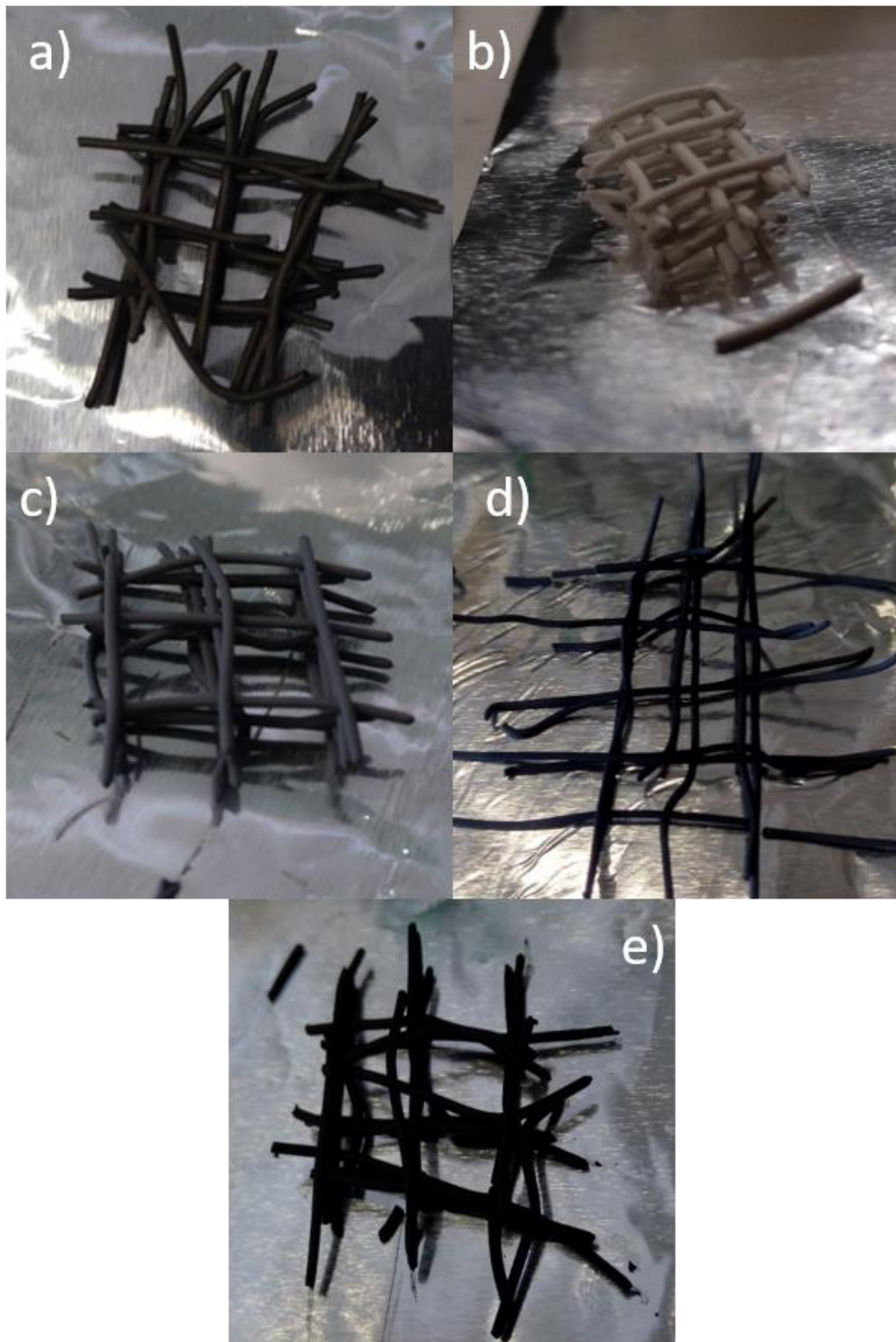


Figura 4.1 - Ensaio de extrusão com a) G, b) Zeo, c) Zeo-G, d) Zeo-CA e e) CA.

4.2. Impressão

Nesta secção apresentam-se os resultados da impressão de cinco desenhos distintos: um monólito *honeycomb* com canais quadrados; monólitos de canais circulares ou quadrados de tamanho variável; monólito *honeycomb* com canais hexagonais e monólito em serpentina.

Para efeitos de nomenclatura, as estruturas impressas em 3D foram denominadas adicionando o termo “3D” à pasta utilizada; por exemplo, as peças impressas com a pasta Zeo-CA, denominam-se por Zeo-CA 3D.

Todas as amostras selecionadas na secção 4.1 foram submetidas ao processo de impressão em 3D de pastas – *Direct Ink Writing* (DIW), exemplificado na Figura 4.2. Para todas as pastas testadas existiu a necessidade de adição de água referida em 3.2.4. dado que as pastas secavam no período de espera entre a sua manufatura e impressão.

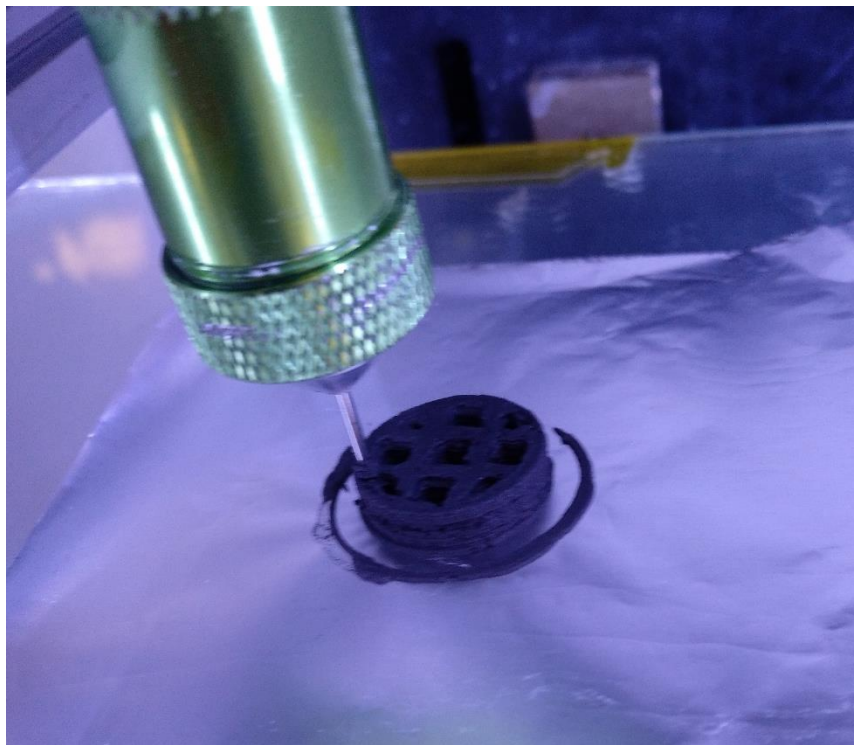


Figura 4.2 – Detalhe do processo de impressão 3D de um monólito do tipo *honeycomb* com canais quadrados (amostra CA-3D).

No primeiro ensaio de impressão 3D utilizou-se a pasta CA para produção de uma peça a partir de um modelo genérico disponível no *software* da impressora. Deste ensaio inferiu-se que a pasta estava demasiado fluída, o que originou uma

inclinação na parede da peça, como se observa na Figura 4.3, a qual deveria ser vertical. Verificou-se também a existência de bolhas de ar na seringa.



Figura 4.3 – Resultado da impressão com CA

Visto que problema de impressão 3D foi atribuído às propriedades da pasta, os parâmetros de impressão foram mantidos nos ensaios seguintes. Apenas a temperatura da placa onde é efetuada a impressão foi alterada para 313K, para ajudar à secagem das camadas depositadas.

Os dois ensaios seguintes foram realizados com o desenho do monólito *honeycomb* com CA e Zeo-CA, não se tendo boas impressões. O ensaio 2 (Figura 4.4) mostra dois defeitos devido a erros de impressão: no canto superior esquerdo – devido a uma bolha de ar; no canto inferior esquerdo - excesso de massa extrudada, seguido de separação de fases e conseqüente entupimento.



Figura 4.4 – Resultado do ensaio de impressão 2 (com a pasta CA).

Para o 4º ensaio alterou-se o valor da velocidade de translação, obtendo-se uma melhoria nos resultados de impressão (Figura 4.5). Os valores utilizados, e mantidos nos ensaios seguintes, são: velocidade de translação = 100 mm.s⁻¹; velocidade de impressão = 20 mm.s⁻¹ e altura de camada = 0,4 mm.



Figura 4.5 – Resultado do ensaio de impressão 4 (com a pasta CA).

4.2.1. Modelos de monólitos com canais de tamanho variáveis

Aplicados apenas num ensaio de impressão cada (5^o e 6^o), estes modelos apresentavam canais com arestas de, no máximo 1 mm, no caso dos canais quadrados, e diâmetros de 0,5 mm, no caso dos canais circulares. De referir que a impressão destes desenhos foi efetuada por forma a testar os limites de definição da impressora 3D. Estas dimensões, em conjugação com o facto de, nos ensaios iniciais, a pasta CA usada estar excessivamente diluída, fruto de um excesso de reidratação originou resultados negativos. O excesso de solvente traduziu-se na incapacidade de a pasta manter a forma pretendida, originando canais menores dimensões ocluídos e canais de maiores dimensões deformados.



Figura 4.6 - Monólito de canal de dimensão variável (pasta CA).

4.2.2. Modelo *honeycomb* de canais hexagonais

De modo a impedir que se repetissem os erros de impressão obtidos com o modelo de canais de dimensão variável, diminuiu-se de 2 ml para 1 ml a quantidade de água a aplicar na reidratação e aumentou-se a velocidade de extrusão de 2000

rph para 3000 rph. Os ensaios foram efetuados usando, a pasta Zeo-CA, mas verificou-se que a mesma secava dentro da seringa, entupindo-a (separação de fases e entupimento da seringa). Desta forma, não foi possível obter resultados de impressão 3D satisfatórios. Foram testadas várias alterações à velocidade de extrusão e temperatura da placa onde é efetuada a impressão, mas os erros críticos durante a impressão mantiveram-se, originando o resultado presente na Figura 4.7.

Por não se ter conseguido imprimir nenhuma peça com esta geometria, optou-se nesta fase por testar desenhos mais simples, com paredes mais grossas, consequentemente menos sensíveis a erros de impressão.



Figura 4.7 – Resultado do ensaio de impressão do monólito honeycomb com canais hexagonais usando a pasta Zeo CA

Retornou-se à parametrização e modelo do ensaio 5 para os ensaios 8 e 9. Nestes ensaios, nos quais foi usado CA e Zeo-CA, respetivamente, obtiveram-se os primeiros monólitos *honeycomb* (com canais quadrangulares) que apresentavam várias camadas de altura. Apesar da ocorrência de erros de impressão (Figura 4.8), neste caso não se afiguraram tão significativos como nos ensaios anteriores

Após este ensaio, foram apenas efetuados pequenos ajustes aos parâmetros de impressão, tendo sido o sucesso replicado nos ensaios seguintes (até ao 18º). Desta forma, obteve-se massa suficiente para a posterior caracterização das estruturas impressas (Figura 4.9). Estes ensaios permitiram definir os melhores parâmetros de impressão para as Zeo 3D, CA 3D e Zeo-CA3D que se encontram presentes na Tabela 4.2.~

Tabela 4.2 - Parametrização utilizada na impressão das amostras CA-3D, Zeo-3D e Zeo-CA 3D

Pasta	Vel. Extrusão (rph)	Vel. Impressão (mm.s-1)	Vel. Translação (mm.s-1)	H. Camada (mm)	T. Placa (K)
Zeo	900	15	15	0,4	333
CA	1200	20	100	0,4	313
Zeo-CA	600	15	15	0,4	313

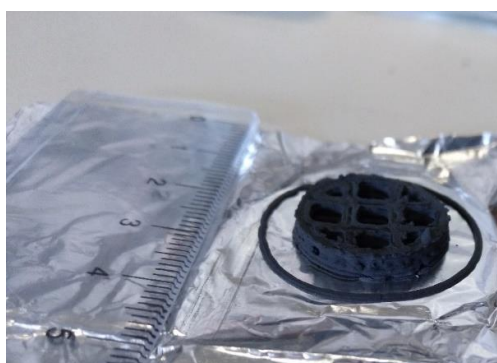


Figura 4.8 – Monólito honeycomb com canais quadrados (Zeo-CA 3D).

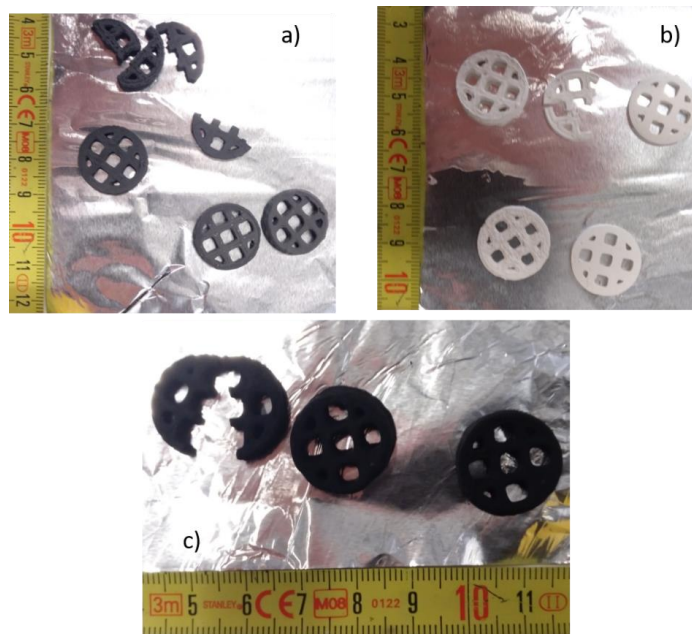


Figura 4.9 – Monólitos honeycomb com canais quadrados. a) Zeo-CA 3D; b) Zeo 3D; c) CA 3D.

No 19º ensaio é utilizada pasta contendo grafite: Zeo-G. Esta pasta apresentava menor teor em água, pelo que durante a impressão 3D, se subiu a temperatura da placa para 318 K; aumentou-se a velocidade de extrusão para 1200 rph devido à elevada fluidez da pasta. A Figura 4.10 apresenta os resultados de impressão obtidos.



Figura 4.10 – Resultado do ensaio de impressão 19, usando a pasta Zeo-G.

4.2.3. Modelo de Monólito em Serpentina

Este modelo, por ser consideravelmente mais complexo de imprimir, foi somente utilizado após garantir a reprodutibilidade da impressão dos modelos de monólito *honeycomb* com canais quadrados com boa qualidade. O principal propósito da criação e utilização deste modelo é a produção por DIW de estruturas que não são passíveis de produção por extrusão tradicional [15], [28], [34]. Ao contrário das estruturas monolíticas *honeycomb* típicas, que possuem canais contínuos na direção de extrusão, nesta estrutura desenhada isso não acontece.

Realizaram-se dois ensaios de impressão tridimensional deste desenho, tendo sido testadas duas composições de pasta distintas: Zeo-G e Zeo-CA, tendo-se obtido estruturas com excelente definição.

Este desenho apresenta paredes de 0,8 mm (valor limite mínimo devido à ponta de extrusão, enquanto que os modelos *honeycomb* com canais quadrados impressos com sucesso anteriormente apresentam paredes de 2 mm. Desta forma, no desenho de monólito em serpentina produzido é possível obter um muito superior número de paredes/canais, aumentando a área superficial por unidade de volume da estrutura, o que beneficiará a transferência de massa.

Devido à elevada definição destes monólitos foi necessário realizar a impressão a baixas velocidades, o que aumenta o tempo de impressão das amostras. A parametrização da impressora 3D para estes ensaios foi a seguinte:

- Velocidade de extrusão – 600 rph;
- Velocidade de impressão – 15 mm.s⁻¹;
- Velocidade de translação – 15 mm.s⁻¹;
- Temperatura de placa – 328K.



Figura 4.11 – Resultado do ensaio de impressão 21, com Zeo-G.

Deve ser referido que após a impressão das estruturas por DIW, as amostras foram sujeitas a um tratamento térmico de modo a melhorar as suas propriedades de resistência mecânica, tal como descrito no capítulo anterior.

4.3. Caracterização das estruturas produzidas por impressão 3D

4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises TGA, em atmosfera de argon, às estruturas impressas Zeo 3D, CA 3D e Zeo-CA 3D, bem como aos pós percursos utilizados. As análises TGA permitiram confirmar a não degradação dos materiais estruturados na gama de temperaturas usada neste trabalho e estabeleceu temperatura de desgasificação das mesmas para as posteriores caracterizações.

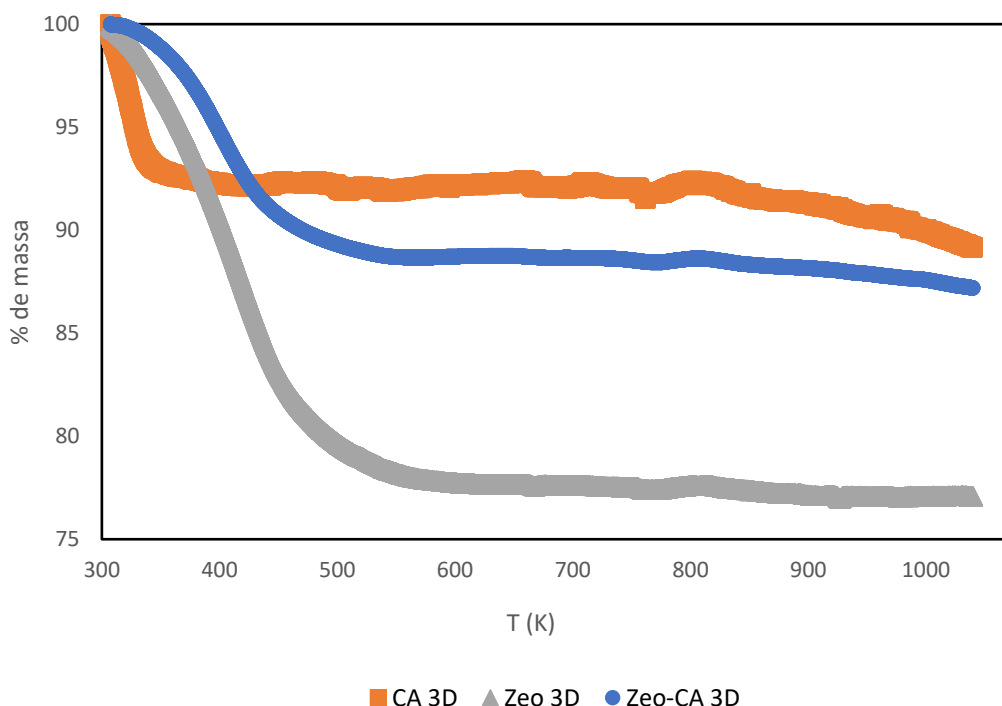


Figura 4.12 – Percentagem de massa em função da temperatura obtida por TGA em atmosfera de argon para os materiais impressos Zeo 3D, CA 3D e Zeo-CA 3D.

Desta forma estabeleceu-se 593 K como a temperatura mínima de desgaseificação das amostras com zeólito e 463 K para as restantes, verificando-se às temperaturas referidas perdas de massa de 22% para o Zeo 3D, 11% para o Zeo-CA 3D e 8% para o CA 3D.

4.3.2. Porosimetria de mercúrio

Foram realizados três ensaios de porosimetria de mercúrio, nomeadamente para todas as estruturas impressas contendo zeólito 13X, i.e., Zeo 3D, Zeo-AC 3D e Zeo-G 3D. Obtiveram-se, para estes materiais, os resultados presentes na tabela abaixo:

Tabela 4.3 - Resultados de caracterização por porosimetria de mercúrio.

Material	Volume de intrusão total (ml/g)	Mediana do diâmetro de poro (Volume) (μm)	Porosidade
Zeo-AC 3D	0,84	1,72	56%
Zeo-G 3D	0,53	1,47	51%
Zeo 3D	0,70	1,94	55%

Da Figura 4.13 à Figura 4.16 apresenta-se a distribuição de tamanho de poros das estruturas estudadas, observando-se resultados muito semelhantes, com a existência de macroporos, para as 3 amostras, que foram preparadas através do mesmo procedimento e a partir de pastas com igual conteúdo de ligante (10% de bentonite). Na Figura 4.16 é possível observar que a porosidade das amostras Zeo 3D e Zeo-AC 3D é praticamente igual, demonstrando que a presença do AC na estrutura não influencia a macroporosidade observada. Por outro lado, a amostra de Zeo-G apresenta uma ligeira diferença relativamente às outras, com poros um pouco menores.

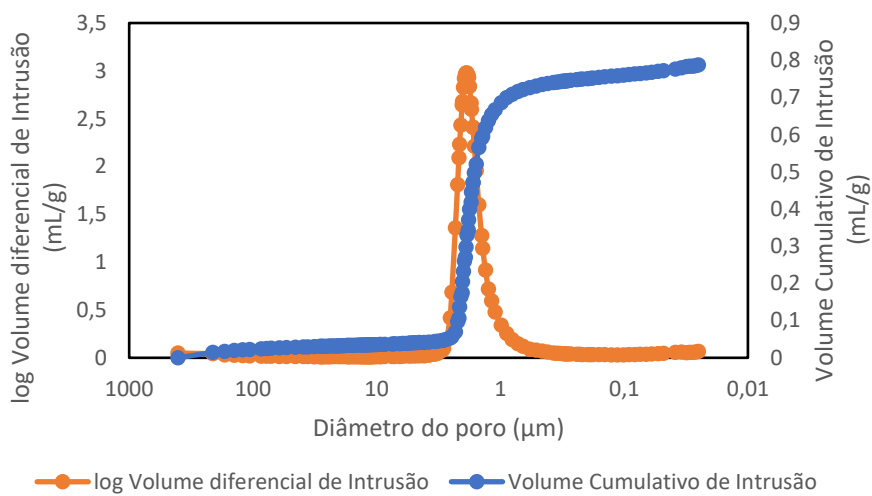


Figura 4.13 - Resultados da determinação do tamanho de poro de Zeo-AC por porosimetria de mercúrio.

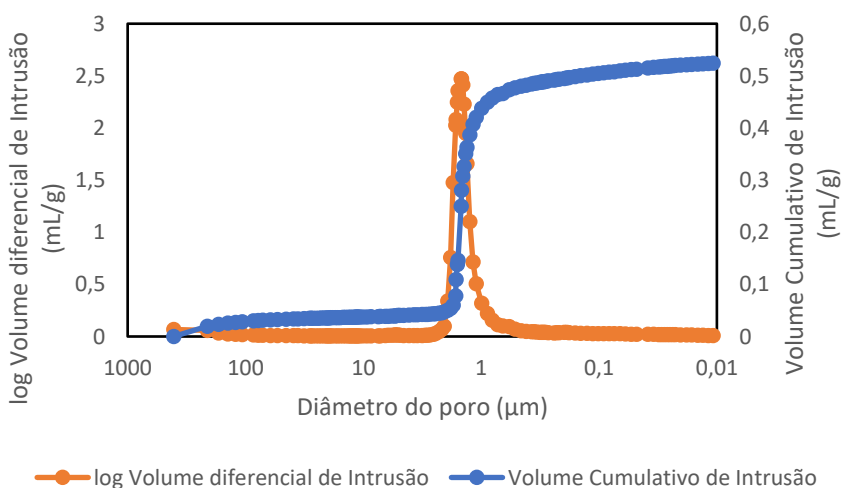


Figura 4.14 - Resultados da determinação do tamanho de poro de Zeo-G por porosimetria de mercúrio.

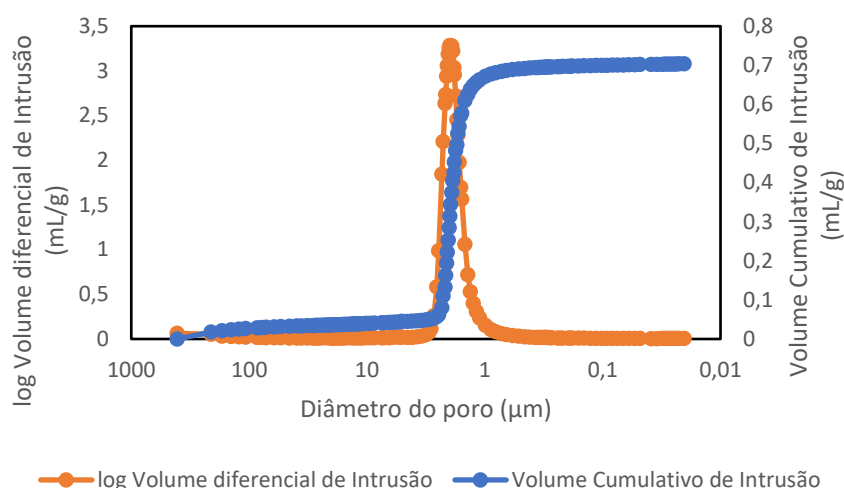


Figura 4.15 - Resultados da determinação do tamanho de poro de Zeo 3D por porosimetria de mercúrio.

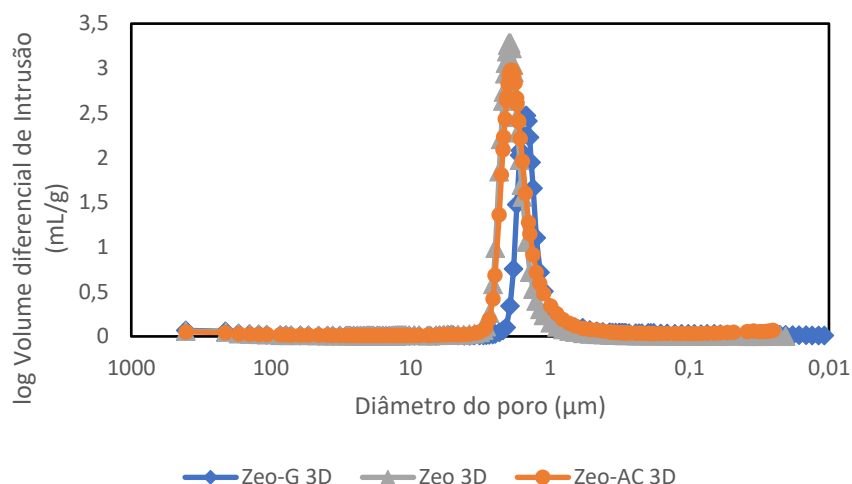


Figura 4.16- Comparação da distribuição de tamanhos de poro de Zeo 3D, Zeo-AC 3D e Zeo obtida por porosimetria de mercúrio.

4.3.3. Picnometria de hélio

Foram realizados ensaios de picnometria de hélio com o propósito de estimar a densidade das matrizes sólidas (ρ_s). Para tal, assume-se que a adsorção de hélio é nula nas condições experimentais utilizadas. As medidas experimentais foram efetuadas na instalação volumétrica descrita no Capítulo 3, a uma temperatura de 303 K. Previamente às medições experimentais, as amostras analisadas foram submetidas a uma degaseificação *in situ* a 593 K para as amostras constituídas por zeólito e 463K para as demais (taxa de aquecimento de 2 K/min), em vácuo.

Foram estudadas as amostras de carvão ativado e zeólito 13X em pó, tendo sido efetuadas seis repetições para cada material. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 4.4

Tabela 4.4 – Densidade da matriz sólida obtida por picnometria de He para os amostras de carvão ativado e zeólito 13X em pó.

Materiais	Carvão Ativado	Zeólito 13X
ρ_s (g.cm ⁻³)	2,39 ± 0,22	2,29 ± 0,11

Os valores obtidos experimentalmente para o zeólito 13X e o carvão ativado estão de acordo com resultados reportados anteriormente na literatura, respectivamente, 2,03 g.cm⁻³ [4] e 2,30 g.cm⁻³ [5].

Os valores de ρ_s foram posteriormente utilizados no cálculo da capacidade de adsorção total de CO₂. Para as amostras de CA e zeólito 13X foram utilizados os valores determinados, enquanto que para a amostra de Zeo-CA 3D e Zeo-G foi utilizado um valor médio.

4.3.4. Adsorção de azoto a 77K

Foram realizadas análises de adsorção de N₂ a 77 K para todas as estruturas obtidas por impressão 3D e para as amostras de CA e zeólito 13X em pó. Os resultados obtidos estão presentes nas Figuras 4.17 e 4.18. As amostras foram previamente degaseificadas em vácuo, a 593K, durante pelo menos 6 h. A Tabela 4.5 apresenta a área superficial (A_{BET} e $A_{Langmuir}$) e o volume poroso (v_p) de cada amostra analisada.

Tabela 4.5 - Resultados de caracterização textural obtidos dos dados experimentais de adsorção de azoto a 77 K.

Material	v_p (cm ³ /g)	Perda de v_p (%)	A_{BET} (m ² /g)	Perda de A_{BET} (%)	$A_{Langmuir}$ (m ² /g)	Perda de $A_{Langmuir}$ (%)
Zeo pó	0,33	-	874	-	890	-
Zeo 3D	0,25	26	632	28	655	26
CA pó	0,50	-	859	-	1003	-
CA 3D	0,48	5	825	4	877	13
Zeo-CA 3D	0,40	6	819	5	874	8
G 3D	0,02	-	10	-	17	-
Zeo-G 3D	0,13	27	316	28	324	29

Pela comparação de volumes de poros e de áreas superficiais obtidos, é possível concluir que a técnica de impressão, tal como esperado, tem impacto nas características dos materiais, ou seja, existe sempre uma diminuição de v_p , A_{BET} e $A_{Langmuir}$ para as estruturas impressas quando comparadas com o pó original. Este facto deve-se à utilização de 10% de um binder (bentonite), cuja presença na mistura diminui a quantidade de materiais porosos por massa de amostra e, por outro lado, pode também bloquear/ocupar parte da porosidade disponível nos materiais adsorventes. Foi este o caso para as amostras de Zeo 3D e Zeo-G 3D que apresentam perdas de volume de poro e área superficial entre 21% e 28%, sugerindo que o efeito de ocupação/bloqueio da porosidade tem uma contribuição significativa. Por outro lado, as amostras impressas contendo CA (CA 3D e Zeo-CA 3D) apresentam perdas de v_p , A_{BET} e $A_{Langmuir}$ entre 4 e 13%, demonstrando um menor impacto negativo do procedimento de estruturação nestes materiais.

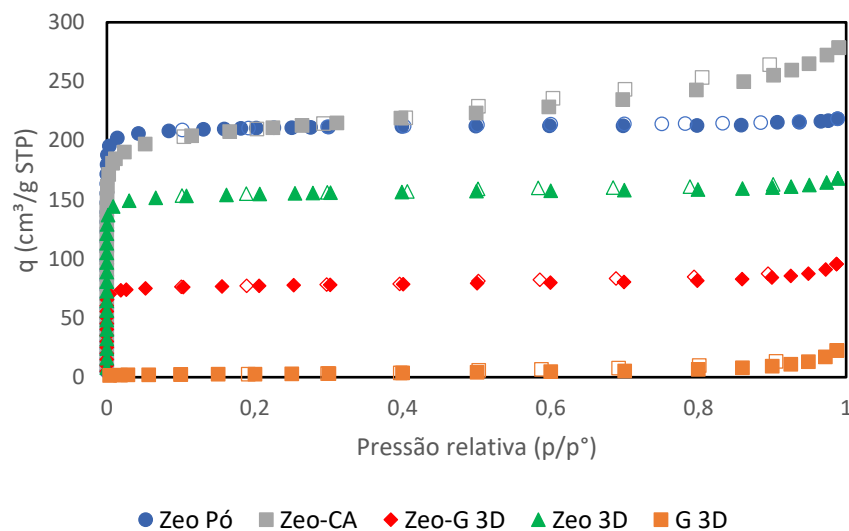


Figura 4.17 - Isotérmicas de azoto a 77K para materiais impressos com zeólito 13X (pontos cheios – dados de adsorção; pontos vazios – dados de dessorção).

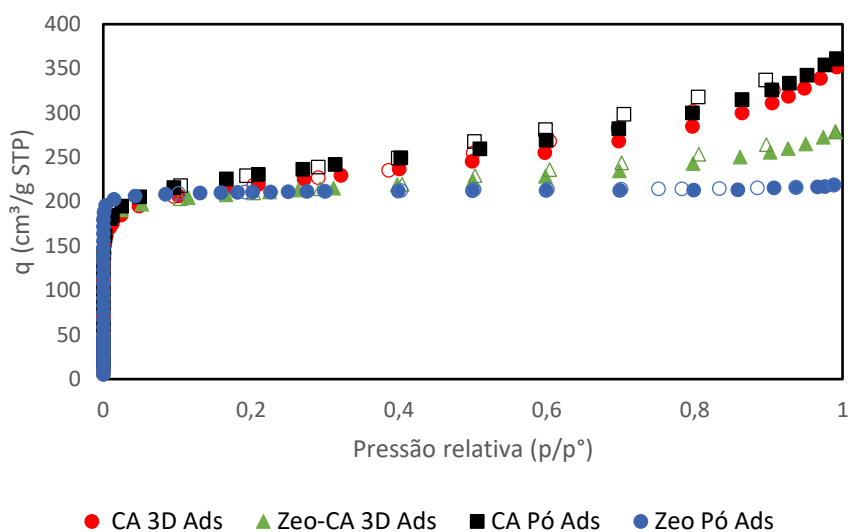


Figura 4.18 - Isotérmicas de azoto a 77K dos materiais compostos por carvão ativado (pontos cheios – dados de adsorção; pontos vazios – dados de dessorção).

4.3.5. Microscopia eletrônica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy - SEM*)

Foram observadas através de microscopia eletrônica de varrimento sete amostras diferentes.

Na Figura 4.19, observam-se os cristais de zeólito que apresentam tamanhos bastante semelhantes entre si (entre 2,6 e 4,2 μm) e formas de partícula homogêneas.

Os materiais carbonáceos apresentam partículas com dimensões (entre 46 e 105 μm) consideravelmente superiores às de zeólito, com grande heterogeneidade de forma, como pode ser observado nas Figura 4.20 e Figura 4.21.

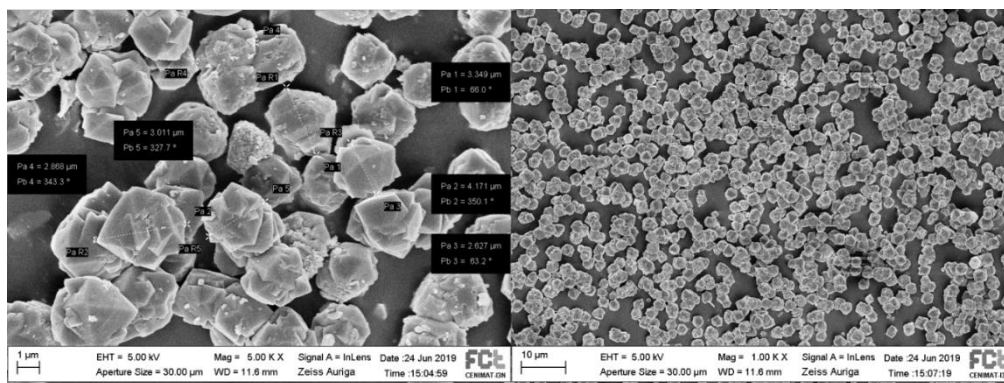


Figura 4.19 - Micrografias de zeólito 13X em pó, com magnificação de 5000X (esquerda) e 1000X (direita).

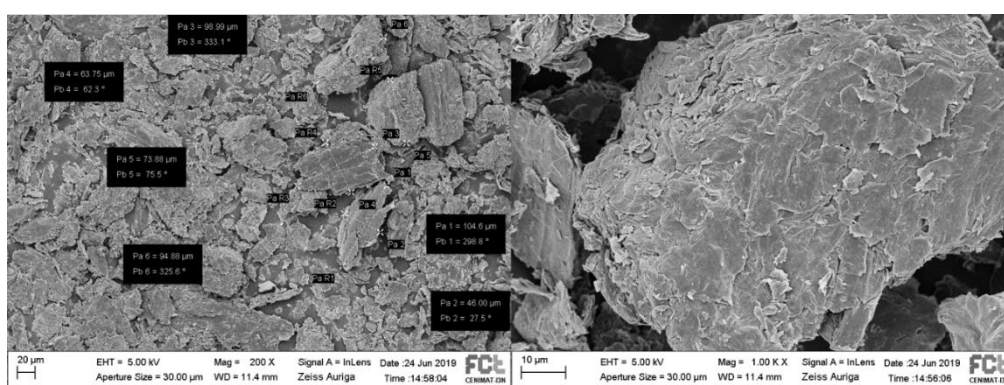


Figura 4.20 - Micrografia de grafite em pó, com magnificação de 200x (esquerda) e 1000x (direita).

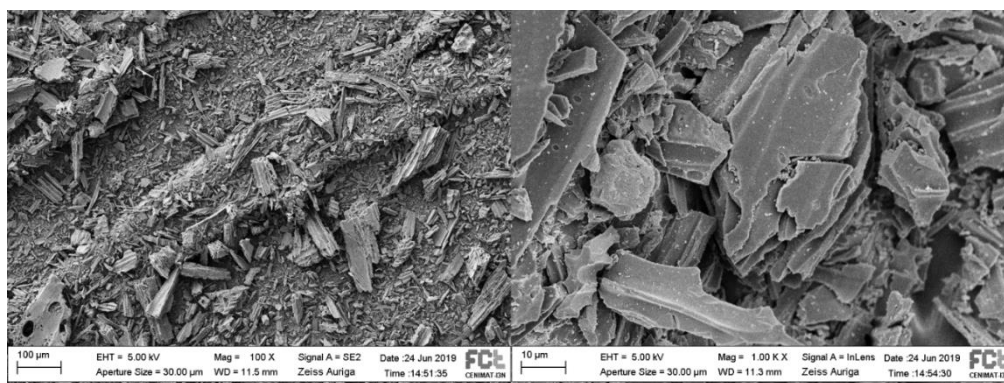


Figura 4.21 - Micrografia de carvão ativado em pó, com magnificação 100x (esquerda) e 1000x (direita).

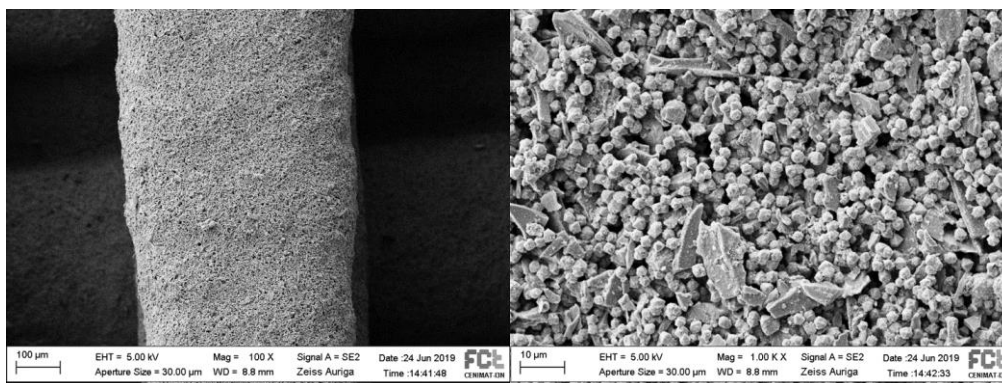


Figura 4.22 - Micrografia de Zeo-CA 3D, modelo Monólito tipo Serpentina. Magnificações de 100x (esquerda) e 1000x (direita).

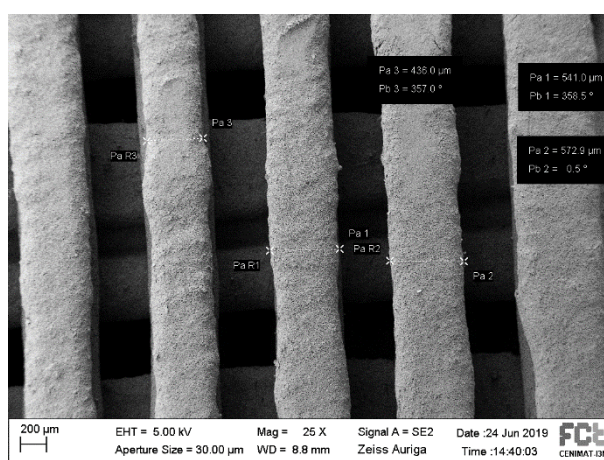


Figura 4.23 - Micrografia de Zeo-CA 3D, em Serpentina. Magnificação de 25x.

A Figura 4.23 mostra a imagem obtida por SEM para a amostra de monólito serpentina Zeo-CA 3D, indicando a medida das paredes da mesma. No desenho original, as paredes de adsorvente têm 800 µm, mas na amostra produzida, as paredes apresentam um valor médio de 517 µm de espessura, o que representa uma diferença na ordem dos 35%. Esta diferença pode ser justificada por perdas de massa através da evaporação de água. Na Figura 4.22 é possível visualizar a heterogeneidade da distribuição dos componentes desta amostra, em particular o afastamento das partículas de material condutor o que prejudica a obtenção de materiais com alta condutividade elétrica.

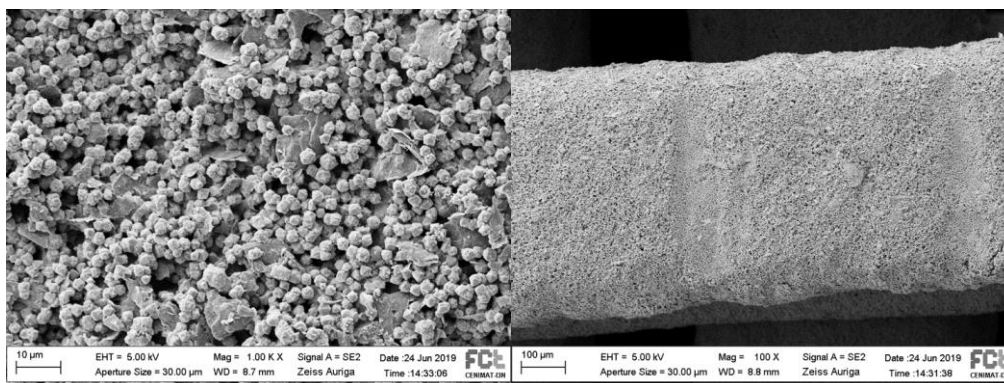


Figura 4.24 - Micrografias de Zeo-G 3D, modelo serpentina. Magnificações de 1000x (esquerda) e 100x (direita).

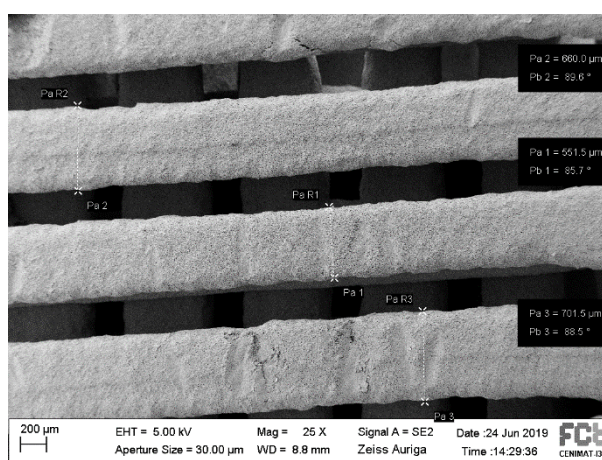


Figura 4.25 - Micrografia de Zeo-G 3D, em Serpentina, com magnificação de 25x.

Na Figura 4.25 observa-se a imagem obtida por SEM para a amostra de monólito serpentina Zeo-G 3D. As paredes da estrutura apresentam uma espessura entre 550µm e 700µm, o que corresponde a uma diferença média de 20% em relação ao valor desenhado originalmente.

Considerando que as estruturas de Zeo-CA 3D e o Zeo-G 3D foram produzidas através do mesmo procedimento de produção de pasta e modelo de impressão 3D, é possível inferir que a diferença na espessura das paredes entre os resultados e o desenho seja devida à perda de água, visto que a peça Zeo-CA 3D requereu mais água na sua preparação.

À semelhança da Figura 4.22, é possível visualizar, na Figura 4.24, que as partículas de grafite se encontram apartadas umas das outras nesta amostra.

4.3.6. Equilíbrio de adsorção de CO₂

Foi determinado o equilíbrio de adsorção de CO₂ nas amostras impressas em 3D, utilizando a instalação volumétrica reportada no Capítulo 3. Foram medidas isotérmicas de equilíbrio de adsorção a 303K, e até 10 bar, para todas as amostras impressas. Adicionalmente foi determinado o equilíbrio de adsorção de CO₂ à temperatura de 373K para as estruturas Zeo-CA 3D e Zeo-G 3D.

4.3.6.1. Equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303 K

O equilíbrio de adsorção de CO₂ à temperatura de 303 K foi determinado para todas as amostras de material estruturado impressas, até uma pressão de 10 bar, como representado na Figura 4.26.

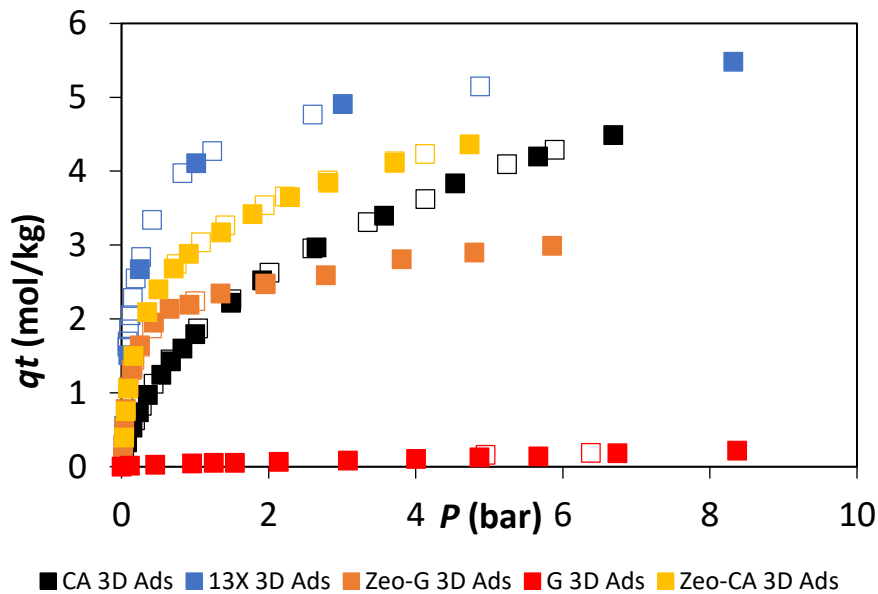


Figura 4.26– Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303K nos materiais estruturados impressos (pontos cheios – dados de adsorção; pontos vazios – dados de dessorção).

Todas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303K são do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC, indicando reversibilidade e ausência de histerese. A amostra de grafite impressa (G 3D) apresenta capacidade de adsorção quase nula, o que está de acordo com a porosidade praticamente inexistente na amostra. Analisando as restantes isotérmicas é possível observar que todos os materiais contendo zeólito 13X – Zeo 3D, Zeo-AC 3D e Zeo-G 3D – apresentam elevada capacidade de adsorção de CO₂ a mais baixas pressões, o que está de acordo com a literatura [11], [33], [38], [39], [79], tal como apresentado na Figura 4.27. Por outro lado, o formato da isotérmica de CO₂ na amostra AC-3D mostra

que para pressões superiores a 10 bar é de esperar que esta amostra consiga adsorver uma maior quantidade de CO₂, do que as amostras contendo zeólito 13X, o que está de acordo com o superior volume de poros do carvão ativado, tal como determinado da análise da isotérmica de N₂ a 77 K.

Tendo em conta a aplicação dos materiais em tecnologias de captura de CO₂ em pós-combustão, é importante que os adsorventes apresentem uma elevada capacidade de adsorção a baixa pressão (pressão parcial de CO₂ em gases de combustão da produção de energia através de carvão é aproximadamente 0.15 bar.) Desta forma, os materiais contendo zeólito 13X permitem atingir uma maior quantidade de CO₂ adsorvida nessas condições de pressão. Adicionalmente, os materiais Zeo-CA 3D e Zeo-G 3D, para além de beneficiarem da alta capacidade de adsorção característica do zeólito 13X, contém carvão ativado e grafite que são materiais eletricamente condutores pelo que poderão exibir baixa resistência elétrica e nesse caso serão passíveis de ser aquecidos por efeito de Joule e, eventualmente, utilizados em processos de ESA [8], [9], [16]–[19], [89]. Para estes materiais adsorventes estruturados híbridos (Zeo-CA 3D e Zeo-G 3D) foram também medidas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção a 373 K, de forma a avaliar a diferença de capacidade de adsorção ao efetuar um swing de temperatura de 303 K e 373 K.

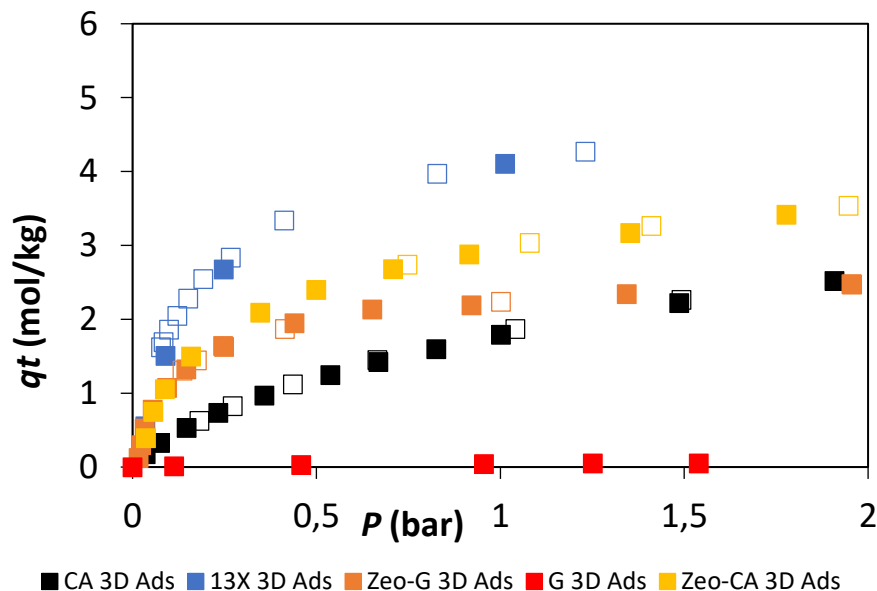


Figura 4.27 - Isotérmicas de adsorção de CO₂ a 303K e 0 – 2 bar, nos materiais estruturados impressos.

4.3.6.2. Equilíbrio de adsorção de CO₂ a 373 K

Foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 373 K. O propósito destes ensaios é o de estudar a quantidade de CO₂ que é possível desorver de cada um dos materiais quando se aumenta a sua temperatura até 373 K, de modo a avaliar o potencial de operação dos materiais em processos de TSA.

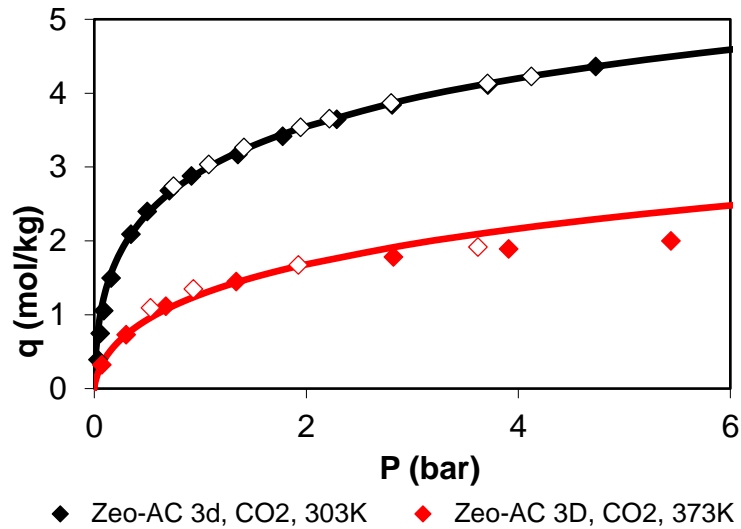


Figura 4.28 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303K e 373K na amostra Zeo-CA 3D. Os pontos denotam os resultados experimentais (cheio - adsorção; vazio – dessorção) e as linhas o ajuste com o modelo de isotérmicas de Toth

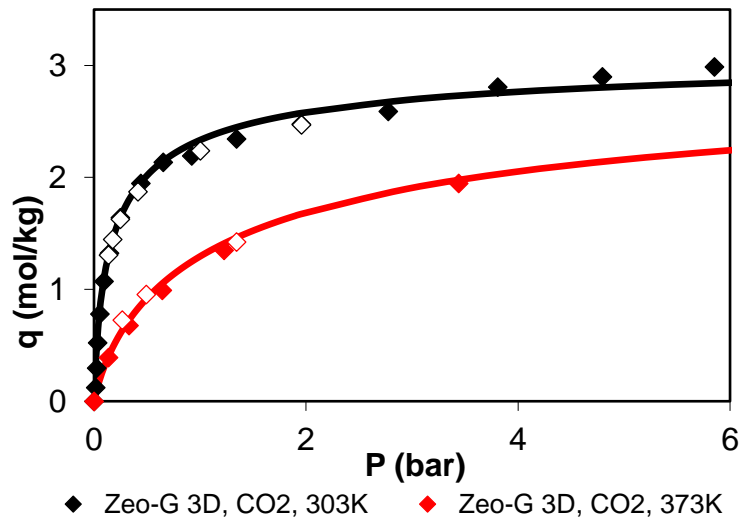


Figura 4.29– Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303K e 373K na amostra Zeo-G 3D. Os pontos denotam os resultados experimentais (cheio - adsorção; vazio – dessorção) e as linhas o ajuste com o modelo de isotérmicas de Toth

Foi efetuado um ajuste às isotérmicas experimentais com o modelo de isotérmica de Toth, que é expresso por:

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot P}{(1 + (b \cdot P)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad (3)$$

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{Q_{ST}}{R \cdot T}} \quad (4)$$

onde q é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), b é a constante de afinidade, t é uma variável da relacionada com heterogeneidade superficial (se $t = 1$ o modelo de Toth reduz-se à isotérmica de Langmuir), Q_{st} é o calor isostérico de adsorção, R é a constante dos gases ideais, P é a pressão e T é a temperatura. Obtiveram-se, para este ajuste, os parâmetros presentes na tabela abaixo:

Tabela 4.6 - Parâmetros do *fitting* do modelo de Toth.

Material	q_m (mol/kg)	b_0 (bar ⁻¹)	Q_{ST} (J/mol)	t
Zeo-AC 3D	11,8	0,00013	31448	0,248
Zeo-G 3D	3,2	0,00025	26966	0,642

O ajuste da isotérmica de Toth permitiu calcular, para as amostras Zeo-AC 3D e Zeo-G 3D, a quantidade adsorvida a 0.15 bar para uma temperatura baixa (303 K) à qual seria feita a alimentação de corrente gasosa num eventual processo de TSA e uma temperatura alta (323, 348, e 373 K) de regeneração. É de referir que os resultados obtidos são apenas baseados nos dados de adsorção de CO₂ puro e não incluem a influência da cinética de adsorção, pelo que representam uma importante simplificação em relação ao cenário real.

Desta forma, apesar de o material Zeo-AC 3D apresentar maior capacidade de adsorção a 303 K (1,53 mol/kg) do que a amostra de Zeo-G 3D (1,36 mol/kg), é o material contendo grafite que apresenta as maiores capacidades líquidas que adsorção, i.e., apresenta maior $\Delta q = q_{T_{baixa}} - q_{T_{alta}}$ para as 3 temperaturas altas avaliadas (Figura 4.30).

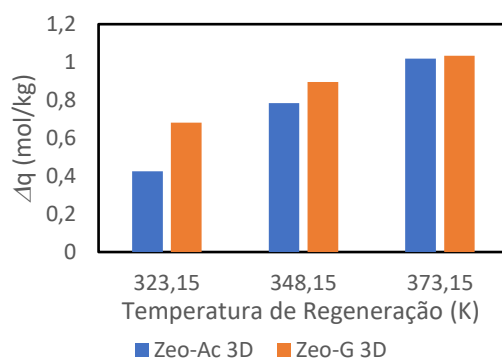


Figura 4.30 - Representação das quantidades absolutas de massa libertadas na dessorção a 3 temperaturas diferentes.

Os dados obtidos sugerem que o material mais adequado para ser utilizado como capturador de CO₂ de correntes gasosas provenientes da queima de combustíveis fósseis, utilizando processos de adsorção baseados em modulação de temperatura é o Zeo-G 3D.

4.3.7. Testes de Aquecimento por Efeito de Joule

Para verificar a possibilidade de utilização em processos de ESA, foi avaliada a resistência elétrica dos materiais estruturados produzidos. Para isso mediu-se a resistência elétrica ao longo de um diâmetro dos *honeycomb* de canais quadrados, tendo-se obtido os valores apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resistência elétrica das estruturas impressas em 3D.

Material	CA 3D	Zeo-CA 3D	G 3D	Zeo-G 3D
Resistência (Ω)	50 – 90	900 – 1000	1-7	120 - 150

Os valores obtidos são indicados na forma de um intervalo, visto que a medição é fortemente afetada pelo contacto entre os “crocodilos” e as estruturas 3D. Os resultados obtidos mostram uma melhor condutividade da amostra de grafite, seguida pela amostra de CA. Estas amostras apresentam resistências significativamente inferiores às das estruturas contendo zeólito 13X, apesar de comparativamente a outros materiais de carvão ativado a sua resistividade ser elevada. Para comparação, mediu-se a resistência de um monólito do tipo *honeycomb* da MAST Carbon International (de 30 cm de comprimento) obtendo-se o valor de 13Ω. Desta forma, confirmou-se que o monólito da MAST Carbon International

apresenta melhores características de condução elétrica do que qualquer dos monólitos estruturados neste trabalho, o que se pode dever heterogeneidade dos materiais estruturados neste trabalho (ver secção 4.3.5).

Após a avaliação da resistência elétrica dos materiais selecionou-se uma amostra de Zeo-G 3D para efetuar testes de aquecimento por efeito de Joule, visto que este material apresenta a maior capacidade líquida de adsorção de CO₂ e também menor resistência do que o material Zeo-CA 3D.

Foram realizados dois ensaios de teste de aumento de temperatura da amostra sólida através da passagem de uma corrente elétrica através da mesma.

No primeiro ensaio aplicou-se uma corrente elétrica fixa de 0.15 A (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Parâmetros utilizados nos ensaios de aquecimento por efeito de Joule.

<i>Ensaio</i>	I (A)	$\Delta T/\Delta t$ (K / min)	$\Delta T/\Delta t.mass$ (K $min^{-1} g^{-1}$)
1	0,15	10,7 (em 180 s)	9
2	0.50	150 (em 40 s)	127

Neste ensaio verificou-se que ao fim de 180 s a temperatura apenas aumentou 32 K, o que corresponde a uma taxa de aquecimento de 10,7 K.min⁻¹ e 9 K.min⁻¹.g⁻¹

Em seguida, realizou-se um segundo ensaio com os parâmetros presentes na tabela 11 e obtiveram-se os resultados de aquecimento apresentados na Figura 4.31.

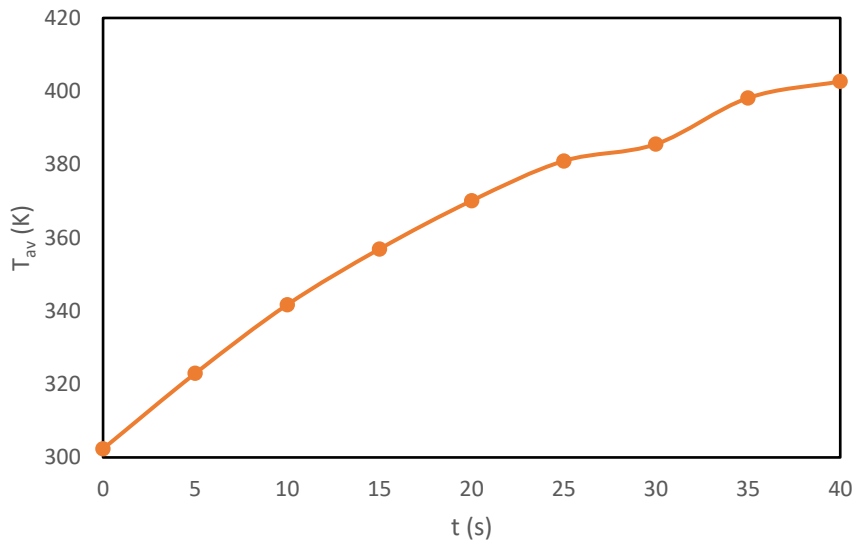


Figura 4.31- Resultados do segundo ensaio de aquecimento por efeito de Joule.

Para este ensaio obteve-se uma taxa de aquecimento de 150 K/min, atingindo um aumento de 100 K em 40 s, o que representa um aumento de temperatura por massa de 127 K.min⁻¹.g⁻¹.

A Figura 4.32 ilustra a evolução da temperatura, a cada 5 segundos, à superfície do monólito *honeycomb* Zeo-G 3D, confirmando o rápido aquecimento. Através da observação das imagens é possível também observar que o aquecimento não é homogêneo em toda a superfície da estrutura de monólito, verificando-se um maior aquecimento na zona dos contactos eléctricos (crocodilos). Este facto estará relacionado com a resistência criada na interface de contacto “crocodilo” – monólito, que provoca uma maior dissipação de calor .

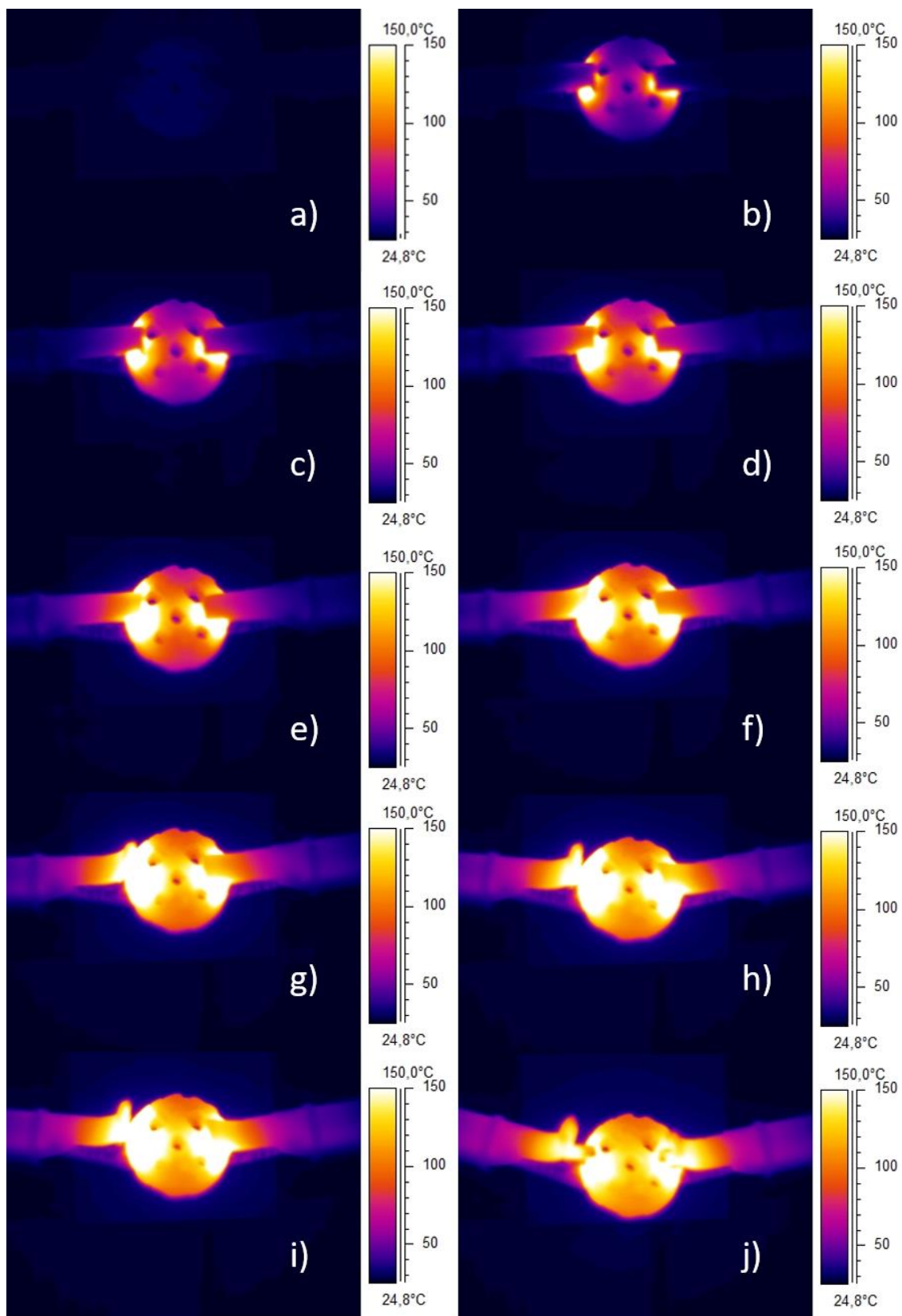


Figura 4.32 - Aquecimento monolito Zeo-G ao longo do tempo: a) 0s; b) 5s; c) 10s; d) 15s; e) 20s; f)25s; g) 30s; h) 35s; i) 40s; j) 45s.

5. Conclusão e Trabalho futuro

5.1. Conclusões

Uma das mais relevantes e inovadoras tecnologias da atualidade – Impressão 3D – foi utilizada para produzir adsorventes estruturados com propriedades adequadas à captura de CO₂ de gases de combustão provenientes da combustão de combustíveis fósseis. Neste trabalho prepararam-se com sucesso dois tipos de estrutura de adsorventes: monólitos *honeycomb* com canais quadrados e monólitos em serpentina.

Quanto à composição das estruturas adsorventes, foram produzidos dois tipos monólitos híbridos compostos por zeólito 13X/carvão ativado (Zeo-CA 3D) e zeólito 13X/grafite (Zeo-G 3D), com composição mássica de 45% de cada componente e 10% de ligante (bentonite). Adicionalmente, foram também preparadas estruturas monolíticas *honeycomb* de zeólito 13X (Zeo 3D), carvão ativado (CA 3D) e grafite (G 3D). Todas as estruturas foram preparadas com 10% (massa) de ligante.

Foram desenvolvidas formulações das pastas necessárias à aplicação em impressão 3D pelo método de Direct Ink Writing, tendo em conta a quantidade de ligante e solvente (água desionizada) a utilizar, de forma a que as mesmas apresentassem propriedades reológicas apropriadas. Foram também estabelecidos os melhores parâmetros (altura de camada, velocidade de translação, velocidade de extrusão, temperatura da placa de impressão, etc.), a utilizar na impressora 3D para a impressão de estruturas baseadas nas referidas pastas detalhadamente caracterizadas mediante variadas técnicas, incluindo análise termogravimétrica, adsorção de azoto a 77 K, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio e microscopia eletrónica de varrimento.

A análise por porosimetria de mercúrio mostrou que as amostras contendo zeólito (Zeo 3D, Zeo-CA 3D e Zeo-G 3D) apresentam macroporosidade, com semelhante distribuição de tamanho de poro no caso das amostras Zeo 3D e Zeo-

CA 3D e apenas uma ligeira diferença no caso da amostra Zeo-G 3D, que apresenta poros um pouco menores.

Concluiu-se, através da análise por adsorção de N₂ a 77 K, que todas as amostras apresentam perda de volume poroso e área superficial em relação aos materiais originais na forma de pó, com perdas mais significativas para as amostras de Zeo 3D e Zeo-G 3D (entre 21 e 28%). No caso das amostras contendo carvão ativado (CA 3D e Zeo-CA 3D) verificou-se uma menor diminuição do volume poroso e área superficial (entre 4 e 13%).

Observaram-se também as superfícies das amostras através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM), mostrando que as partículas de zeólito apresentam tamanhos homogêneo, com dimensões bastante inferiores (2,6 - 4,2 μm) às das partículas de carvão ativado e grafite (46 -105 μm) que apresentam também maior heterogeneidade quanto à forma. Observou-se que foi possível obter estruturas (do tipo serpentina) de Zeo CA-3D com espessura média de parede de 517 μm, enquanto que no caso de Zeo G-3D a espessura média das paredes foi de 638 μm. Desta forma, a utilização da pasta com carvão ativado promoveu uma maior diminuição da espessura de parede, em relação à definida no desenho (800 μm).

A capacidade de adsorção de CO₂ das estruturas adsorventes impressas foi avaliada através da medição de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Observou-se que a 303 K e 0.15 bar, a amostra com maior capacidade de adsorção é a Zeo 3D, seguida por Zeo-CA 3D, Zeo-G 3D, CA 3D e G 3D.

As amostras de Zeo-CA 3D e Zeo-G 3D, visto apresentarem uma alta capacidade de CO₂ e um material condutor elétrico na sua composição, foram selecionadas para uma análise da sua capacidade de adsorção a 373 K. Os resultados obtidos mostram que para uma pressão de 0.15 bar de CO₂, e temperaturas de adsorção de 303 K e de regeneração de 373 K, é possível obter uma capacidade de adsorção "net" de 1.02 e 1.03 mol/kg para os materiais Zeo-G 3D e Zeo-AC 3D. Desta forma, e visto a amostra de Zeo-G 3D ter resistência elétrica significativamente inferior à amostra de Zeo-AC 3D, foi testada a possibilidade de aquecer a mesma por efeito de Joule. Observou-se que era possível aquecer uma amos-

tra de Zeo-G 3D, com massa de 1.12 g, de forma bastante rápida (taxa de aquecimento de 150 K/min) até aproximadamente 403K, aplicando uma corrente elétrica constante de 0.5 A., atingindo o principal objetivo deste trabalho.

5.2. Trabalho futuro

A utilização de métodos de DIW para a produção de estruturas adsorventes, apesar do seu elevado potencial, está apenas a dar os primeiros passos. Desta forma, seria importante a realização de estudos das propriedades reológicas das pastas indicadas para impressão 3D, visto existirem poucos estudos na literatura [15].

Relativamente às estruturas adsorventes produzidas neste trabalho seria interessante determinar a sua resistência mecânica, bem como imprimir estruturas de maior dimensão para possibilitar o desenvolvimento de estudos dinâmicos de adsorção em coluna.

Será também interessante testar a impressão de pastas contendo diferentes tamanhos de partícula de carvão/zeólito e grafite/zeólito, de modo a avaliar a sua influência nas propriedades de condução elétrica dos materiais. Outra alternativa passa por testar a possibilidade de imprimir estruturas combinando zeólitos com polímeros condutores como por exemplo polianilina (PANI).

Como é sustentado por estudos recentes, um modo de mitigar a elevada resistência elétrica que os materiais obtidos nesta dissertação apresentam seria optar por utilizar um ligante carbonizável [92], [93]. Desta forma, um método alternativo de estruturação de monólitos adsorventes não extrudíveis pode passar pela moldagem precursores de carvão ativado (e misturas com zeólitos) com recurso a moldes de sacrifício impresso em 3D. No decurso deste trabalho foram já efetuados alguns testes preliminares que indicam que esta abordagem pode apresentar potencial significativo para a aplicação em questão.

6. Bibliografia

- [1] S. Sorrell, «Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 47, pp. 74–82, Jul. 2015.
- [2] B. Spooner e D. Engel, «Carbon Capture Using Amine-Based Technology», em *Carbon Dioxide Sequestration and Related Technologies*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, pp. 121–131.
- [3] «World Energy Balances 2016». Disponível em: https://www.oecd-ilibrary.org/energy/world-energy-balances-2016_9789264263116-en. [Acedido: 21-Set-2019].
- [4] J. Ritter e A. Ebner, «State-of-the-Art Adsorption and Membrane Separation Processes for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries», *Separation Science and Technology - SEPAR SCI TECHNOL*, vol. 42, pp. 1123–1193, Abr. 2007.
- [5] K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho, e R. T. Yang, «Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, n. 2, pp. 591–598, Fev. 1995.
- [6] H. An, B. Feng, e S. Su, «CO₂ capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials», *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, pp. 16–25, Jan. 2011.
- [7] K. D. Dombrowski, C. M. B. Lehmann, P. D. Sullivan, D. Ramirez, M. J. Rood, e K. J. Hay, «Organic Vapor Recovery and Energy Efficiency during Electric Regeneration of an Activated Carbon Fiber Cloth Adsorber», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 130, n. 3, pp. 268–275, Mar. 2004.

- [8] C. A. Grande, R. P. L. Ribeiro, E. L. G. Oliveira, e A. E. Rodrigues, «Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique», *Energy Procedia*, vol. 1, n. 1, pp. 1219–1225, Fev. 2009.
- [9] C. A. Grande, R. P. P. L. Ribeiro, e A. E. Rodrigues, «CO₂ Capture from NGCC Power Stations using Electric Swing Adsorption (ESA)», *Energy Fuels*, vol. 23, n. 5, pp. 2797–2803, Mai. 2009.
- [10] C. A. Grande, R. P. P. L. Ribeiro, e A. E. Rodrigues, «Challenges of Electric Swing Adsorption for CO₂ Capture», *ChemSusChem*, vol. 3, n. 8, pp. 892–898, Ago. 2010.
- [11] C. A. Grande e A. E. Rodrigues, «Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases», *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, n. 2, pp. 194–202, Abr. 2008.
- [12] F. G. Helfferich, «Principles of adsorption & adsorption processes, by D. M. Ruthven, John Wiley & Sons, 1984», *AIChE Journal*, vol. 31, n. 3, 1985.
- [13] L. Luo, D. Ramirez, M. J. Rood, G. Grevillot, K. J. Hay, e D. L. Thurston, «Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies», *Carbon*, vol. 44, n. 13, pp. 2715–2723, Nov. 2006.
- [14] M. Petkovska, D. Tondeur, G. Grevillot, J. Granger, e M. Mitrović, «Temperature-Swing Gas Separation with Electrothermal Desorption Step», *Separation Science and Technology*, vol. 26, n. 3, pp. 425–444, Mar. 1991.
- [15] M. J. Regufe, A. F. P. Ferreira, J. M. Loureiro, A. Rodrigues, e A. M. Ribeiro, «Electrical conductive 3D-printed monolith adsorbent for CO₂ capture», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 278, pp. 403–413, Abr. 2019.
- [16] R. P. P. L. Ribeiro, C. A. Grande, e A. E. Rodrigues, «Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption», *Chemical Engineering Science*, vol. 104, pp. 304–318, Dez. 2013.
- [17] R. P. P. L. Ribeiro, C. A. Grande, e A. E. Rodrigues, «Electric Swing Adsorption for Gas Separation and Purification: A Review», *Separation Science and Technology*, vol. 49, n. 13, pp. 1985–2002, Set. 2014.
- [18] R. Ribeiro, C. Grande, e A. Rodrigues, «Electrothermal performance of an activated carbon honeycomb monolith», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, pp. 2013–2022, Nov. 2012.
- [19] R. P. P. L. Ribeiro, C. A. Grande, e A. E. Rodrigues, «Adsorption of Water Vapor on Carbon Molecular Sieve: Thermal and Electrothermal Regeneration Study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n. 4, pp. 2144–2156, Fev. 2011.

- [20] P. D. Sullivan, M. J. Rood, G. Grevillot, J. D. Wander, e K. J. Hay, «Activated Carbon Fiber Cloth Electrothermal Swing Adsorption System», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n. 18, pp. 4865–4877, Set. 2004.
- [21] F. D. Yu, L. Luo, e G. Grevillot, «Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith: Experiments and parametric theoretical study», *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 46, n. 1, pp. 70–81, Jan. 2007.
- [22] Q. Zhao *et al.*, «CO₂ capture using a novel hybrid monolith (H-ZSM5/activated carbon) as adsorbent by combined vacuum and electric swing adsorption (VESA)», *Chemical Engineering Journal*, vol. 358, pp. 707–717, Fev. 2019.
- [23] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, e L. Bergström, «Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 1643–1666, Jul. 2014.
- [24] I. Gibson, D. Rosen, e B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition*. 2015.
- [25] «FDM vs SLA – 3D Printing Technologies Compared», *All3DP*. Disponível em: <https://all3dp.com/fdm-vs-sla/>. [Acedido: 21-Set-2019].
- [26] T. Tabassum *et al.*, «Development and Application of 3D Printed Mesoreactors in Chemical Engineering Education», *J. Chem. Educ.*, vol. 95, n. 5, pp. 783–790, Mai. 2018.
- [27] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, e R. Ameloot, «3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n. 1, pp. 209–230, Jan. 2018.
- [28] S. Couck *et al.*, «CO₂, CH₄ and N₂ separation with a 3DFD-printed ZSM-5 monolith», *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 719–726, Jan. 2017.
- [29] S. Couck *et al.*, «3D-printed SAPO-34 monoliths for gas separation», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 255, pp. 185–191, Jan. 2018.
- [30] H. Thakkar, S. Eastman, Q. Al-Naddaf, A. A. Rownaghi, e F. Rezaei, «3D-Printed Metal–Organic Framework Monoliths for Gas Adsorption Processes», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n. 41, pp. 35908–35916, Out. 2017.
- [31] H. Thakkar, S. Lawson, A. A. Rownaghi, e F. Rezaei, «Development of 3D-printed polymer-zeolite composite monoliths for gas separation», *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, pp. 109–116, Set. 2018.
- [32] S. Wang *et al.*, «Fabricating Mechanically Robust Binder-Free Structured Zeolites by 3D Printing Coupled with Zeolite Soldering: A Superior Configuration for CO₂ Capture», *Advanced Science*, vol. 6, n. 17, p. 1901317, 2019.
- [33] F. Rezaei, H. Thakkar, S. Eastman, A. Hajari, e J. Knox, «3D-Printed Zeolite Monoliths for CO₂ Removal from Enclosed Environments», *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, Set. 2016.

- [34] J. Lefevere, L. Protasova, S. Mullens, e V. Meynen, «3D-printing of hierarchical porous ZSM-5: The importance of the binder system», *Materials & Design*, vol. 134, pp. 331–341, Nov. 2017.
- [35] H. Thakkar, S. Eastman, A. Al-Mamoori, A. Hajari, A. A. Rownaghi, e F. Rezaei, «Formulation of Aminosilica Adsorbents into 3D-Printed Monoliths and Evaluation of Their CO₂ Capture Performance», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n. 8, pp. 7489–7498, Mar. 2017.
- [36] V. Middelkoop, K. Coenen, J. Schalck, M. Van Sint Annaland, e F. Gallucci, «3D printed versus spherical adsorbents for gas sweetening», *Chemical Engineering Journal*, vol. 357, pp. 309–319, Fev. 2019.
- [37] S. Lawson, C. Griffin, K. Rapp, A. A. Rownaghi, e F. Rezaei, «Amine-Functionalized MIL-101 Monoliths for CO₂ Removal from Enclosed Environments», *Energy Fuels*, vol. 33, n. 3, pp. 2399–2407, Mar. 2019.
- [38] Q. Dirar e K. Loughlin, «Intrinsic adsorption properties of CO₂ on 5A and 13X zeolite», *Adsorption*, vol. 19, Dez. 2013.
- [39] J. A. C. Silva, A. F. Cunha, K. Schumann, e A. E. Rodrigues, «Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13X zeolite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 187, pp. 100–107, Mar. 2014.
- [40] R. Bansal e M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. 2005.
- [41] E. Robens, «Some intriguing items in the history of adsorption», em *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 87, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, e K. K. Unger, Eds. Elsevier, 1994, pp. 109–118.
- [42] E. Robens e S. A. A. Jayaweera, «Early History of Adsorption Measurements», *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, n. 6, pp. 425–442, Jun. 2014.
- [43] A. Dąbrowski, «Adsorption-from Theory to Practice», *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, pp. 135–224, Nov. 2001.
- [44] S. Vasta *et al.*, «Adsorption Heat Storage: State-of-the-Art and Future Perspectives», *Nanomaterials*, vol. 8, p. 522, Jul. 2018.
- [45] M. Králik, «Adsorption, chemisorption, and catalysis», *Chemical Papers*, vol. 68, Set. 2014.
- [46] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [47] J. Keller e R. Staudt, «Gas Adsorption Equilibria – Experimental Methods and Adsorptive Isotherms», *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, pp. 1–422, Jan. 2005.
- [48] S. Kulkarni e D. J. Kaware, «Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review», vol. 1, n. 8, p. 4.

- [49] K. E. Mallouk, «Capture and Recovery of Organic Gases with Electrothermal Swing Adsorption and Post-Desorption Treatment», University of Illinois, Illinois, 2016.
- [50] M. Petkovska, D. Tondeur, G. Grevillot, J. Granger, e M. Mitrović, «Temperature-Swing Gas Separation with Electrothermal Desorption Step», *Separation Science and Technology*, vol. 26, n. 3, pp. 425–444, Mar. 1991.
- [51] W. C. DuBois e B. M. Fabuss, «Apparatus and Process for Desorption of Filter Beds by Electric Current», 1971.
- [52] D. Bonalumi, S. Lillia, G. Manzolini, e C. Grande, «Innovative Process Cycle with Zeolite (MS13X) for Post Combustion Adsorption», *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2211–2218, Jul. 2017.
- [53] M. J. B. Evans, E. Halliop, e J. A. F. MacDonald, «The production of chemically-activated carbon», *Carbon*, vol. 37, n. 2, pp. 269–274, Fev. 1999.
- [54] I. Matos *et al.*, «The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, n. 1–3, pp. 38–46, Jun. 2006.
- [55] B. Yilmaz e U. Müller, «Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry», *Top Catal*, vol. 52, n. 6, pp. 888–895, Jun. 2009.
- [56] M. C. Al-Kinany *et al.*, «Selective zeolite catalyst for alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene», *Appl Petrochem Res*, vol. 2, n. 3–4, pp. 73–83, Nov. 2012.
- [57] T. Selvam *et al.*, «Fabrication and pressure drop behavior of novel monolithic structures with zeolitic architectures», *Chemical Engineering Journal*, vol. 288, pp. 223–227, Mar. 2016.
- [58] X. Li, F. Rezaei, e A. A. Rownaghi, «3D-printed zeolite monoliths with hierarchical porosity for selective methanol to light olefin reaction», *React. Chem. Eng.*, vol. 3, n. 5, pp. 733–746, 2018.
- [59] «Ceramic Honeycomb - Honeycomb Ceramic Catalyst Substrate Manufacturer from Nagpur», *IndiaMART.com*. Disponível em: <http://www.indiamart.com/techinstroexhaustcontrol/>. [Acedido: 16-Set-2019].
- [60] Y. Y. Li, S. P. Perera, e B. D. Crittenden, «Zeolite Monoliths for Air Separation», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 76, n. 8, pp. 931–941, Nov. 1998.
- [61] Z.-X. Low, Y. T. Chua, B. M. Ray, D. Mattia, I. S. Metcalfe, e D. A. Patterson, «Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques», *Journal of Membrane Science*, vol. 523, pp. 596–613, Fev. 2017.

- [62] N. F. Bastos Rebelo, K. A. Andreassen, L. I. Suarez Ríos, J. C. Piquero Cambor, H.-J. Zander, e C. A. Grande, «Pressure drop and heat transfer properties of cubic iso-reticular foams», *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 127, pp. 36–42, Mai. 2018.
- [63] «History of 3D Printing: It's Older Than You Think», *Redshift EN*, 13-Abr-2018. Disponível em: <https://www.autodesk.com/redshift/history-of-3d-printing/>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [64] «The Top 20 Most Valuable 3D Printer Companies 2019», *3DSourced*, 27-Dez-2018. Disponível em: <https://3dsourced.com/3d-printers/industrial-3d-printer-company/>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [65] «Learn About the CLIP™ 3D Manufacturing Process - Carbon». Disponível em: <https://www.carbon3d.com/our-technology/>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [66] «What It Takes to Ship a Kickstarter Product | Formlabs». Disponível em: <https://formlabs.com/blog/ship-a-kickstarter-product/>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [67] «A Closer Look at Bound Metal Deposition™ Metal 3D Printing Technology», *Proto3000*, 30-Ago-2018. Disponível em: <https://proto3000.com/3d-printing/metal-3d-printing/deep-dive-bound-metal-deposition/>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [68] «Global 3D Printer Market 2018-2022: Comparison of Technologies - FDM, SLS & SLA». Disponível em: <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-3d-printer-market-2018-2022-comparison-of-technologies---fdm-sls--sla-300597797.html>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [69] «2019 Best Professional 3D Printers – 3D Printer Buyer's Guide», *All3DP*, 03-Jul-2019. Disponível em: <https://all3dp.com/1/best-professional-3d-printer-small-business/>. [Acedido: 21-Set-2019].
- [70] «2019 Best Cheap DIY 3D Printer Kits», *All3DP*, 18-Ago-2019. Disponível em: <https://all3dp.com/1/best-cheap-diy-3d-printer-kit/>. [Acedido: 21-Set-2019].
- [71] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, e R. Ameloot, «3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n. 1, pp. 209–230, 2018.
- [72] «Alfawise U20 Pro Auto-leveling Creative FDM 3D Printer | Gearbest India», *Gearbest*. Disponível em: https://in.gearbest.com/3d-printers-3d-printer-kits/pp_009682611830.html. [Acedido: 16-Set-2019].
- [73] «Clear Resin 1 L», *Formlabs*. Disponível em: <https://formlabs.com/store/form-2/materials/clear-resin/>. [Acedido: 21-Set-2019].
- [74] «SLA 3D Printing | SLA 3D Print Applications | SD3D Printing». Disponível em: <https://www.sd3d.com/sla-3d-printing/>. [Acedido: 16-Set-2019].

- [75] «Fundamentals of Direct-Ink-Writing | Manufacturing Processes and Machinery Lab | Washington State University». Disponível em: <https://labs.wsu.edu/mpml/projects/>. [Acedido: 16-Set-2019].
- [76] J. A. Lewis, «Direct Ink Writing of 3D Functional Materials», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, n. 17, pp. 2193–2204, Nov. 2006.
- [77] O. E. Sulim, «Formulation of New 3D Printed Porous Media for Gas Adsorption Application», Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2016.
- [78] P. J. C. V. de Melo, «3D Printed Adsorbent Materials –A tool for climate change mitigation?», Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2017.
- [79] M. J. Regufe, A. F. P. Ferreira, J. M. Loureiro, Y. Shi, A. Rodrigues, e A. M. Ribeiro, «New hybrid composite honeycomb monolith with 13X zeolite and activated carbon for CO₂ capture», *Adsorption*, vol. 24, n. 3, pp. 249–265, Abr. 2018.
- [80] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, e G. de With, «Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder», *Powder Technology*, vol. 221, pp. 351–358, Mai. 2012.
- [81] E. Feilden, E. García-Tuñón, F. Giuliani, E. Saiz, e L. Vandeperre, «Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, Mar. 2016.
- [82] R. M. German, «Sintering», em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, e P. Veyssi re, Eds. Oxford: Elsevier, 2001, pp. 8641–8643.
- [83] N. M. Stark, D. J. Yelle, e U. P. Agarwal, «4 - Techniques for Characterizing Lignin», em *Lignin in Polymer Composites*, O. Faruk e M. Sain, Eds. William Andrew Publishing, 2016, pp. 49–66.
- [84] R. Xu, W. Pang, Q. Huo, e J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. 2007.
- [85] R. P. P. L. Ribeiro, R. J. S. Silva, I. A. A. C. Esteves, e 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, n. 4, pp. 757–761, Abr. 2015.
- [86] S. Brandani, E. Mangano, e L. Sarkisov, «Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium», *Adsorption*, vol. 22, n. 2, pp. 261–276, Fev. 2016.
- [87] A. Setim, «Upgrade of an Experimental Volumetric Unit for Gas Adsorption Equilibrium Studies», Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

- [88] J. Gomes, «Experimental High-Throughput Adsorption Unit for Multi-Evaluation of Adsorbents for Gas Capture, Storage and Separation Applications», Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.
- [89] R. P. P. L. Ribeiro *et al.*, «Binderless shaped metal-organic framework particles: Impact on carbon dioxide adsorption», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 275, pp. 111–121, Fev. 2019.
- [90] I. A. A. C. Esteves, M. S. S. Lopes, P. M. C. Nunes, e J. P. B. Mota, «Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon», *Separation and Purification Technology*, vol. 62, n. 2, pp. 281–296, Set. 2008.
- [91] L. Bonneviot e S. Kaliaguine, *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, 1ª.Edição, vol. 97. Elsevier, 1995.
- [92] Q. Zhao *et al.*, «Synthesis of a novel hybrid adsorbent which combines activated carbon and zeolite NaUSY for CO₂ capture by electric swing adsorption (ESA)», *Chemical Engineering Journal*, vol. 336, pp. 659–668, Mar. 2018.
- [93] A. Masala *et al.*, «Conductive ZSM-5-Based Adsorbent for CO₂ Capture: Active Phase vs Monolith», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n. 30, pp. 8485–8498, Ago. 2017.

A. Anexo 1

O principal objetivo desta abordagem alternativa é a preparação de monólitos de carvão a partir da carbonização de um precursor - resole - num molde sacrificial impresso em 3D. Para tal, efetuou-se o desenho dos moldes pretendidos, preparação do resole, e carbonização do material (com concomitante degradação térmica do suporte impresso).

Métodos e Materiais

Para a criação dos moldes foi necessário, para além de um ficheiro em formato .stl, uma impressora SLA (modelo Form2 da FormLabs®). A Form2 trata-se de uma impressora SLA, ou seja, foto-polimeriza uma resina para criar as camadas que vão constituir o objeto pretendido. Nestes ensaios utilizou-se a resina Clear® da FormLabs® - que se baseia em resinas de ésteres de ácido metacrílico.

O material utilizado para preencher o molde, ou seja, o precursor dos carvões a produzir, trata-se de resorcinol formaldeído - Resole.

Síntese de Resole

Num balão de vidro, foram dissolvidos 8 g de fenol e 0,36 g de NaOH em 1,7 mL de água desionizada, com agitação, durante 10 minutos. Posteriormente, adicionaram-se gota-a-gota 14,5g de formaldeído e a solução foi agitada a 348 K durante 1:30 horas. Após arrefecer até à temperatura ambiente, ajustou-se pH da mistura até 7 através da adição gota-a-gota de uma solução de HCl 0,6 M. Removeu-se a água da solução, utilizando uma máquina Rotavapor a 313 K.

Desenho

O desenho escolhido para os moldes a imprimir trata-se precisamente do negativo do modelo do monólito *honeycomb* com canais quadrados utilizado no protocolo de impressão de pastas (Figura A. 1). Este modelo apresenta paredes exteriores e fundo com 1 mm de espessura.

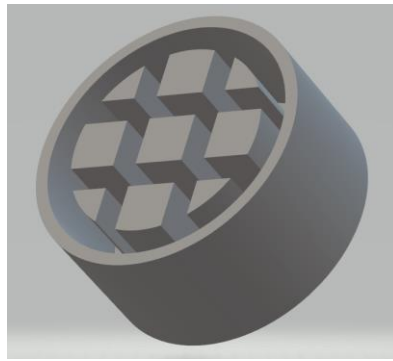


Figura A. 1 - Desenho do molde correspondente ao negativo do desenho de monólitos do tipo *honeycomb* de canais quadrados.

Protocolo de impressão 3D dos moldes

Utilizou-se o software PreForm, software próprio da impressora, no qual primeiro se selecionou a resina pretendida - Clear® - e estabeleceu-se a definição das camadas em 0.025 mm. De seguida inseriu-se o ficheiro .stl, previamente desenhado, e por fim fez-se o upload do ficheiro para a impressora.

Análise Termogravimétrica da Resina Clear® da Formlabs®

A exequibilidade deste procedimento depende de o material constituinte do molde ser sacrificável. Na abordagem testada, o material impresso (resina Clear® da Formlabs®), teria de se degradar por aumento de temperatura, o que se estudou por intermédio de análise TGA, efetuada num sistema Labsys Evo DTA/DSC da SETARAM Instrumentation. Este ensaio consistiu no aquecimento da amostra até uma temperatura máxima de 1173 K, a uma taxa de aquecimento de 3 K/min, em atmosfera de argón. Deste ensaio aferiu-se que esta amostra se degrada completamente antes dos 773 K, o que significa que é adequada para a utilização enquanto molde sacrificial ($T < 973\text{K}$).

Cura do Resole

Antes da carbonização, o resole colocado no molde foi sujeito a um processo de cura, durante dois dias a uma temperatura de 353 K. O processo de cura provocou a rutura dos primeiros moldes (Figura A. 3.), levaram a que se aumentassem as dimensões das paredes externas do molde para 2 e 4 e 8 mm.

Nenhum dos moldes com paredes mais espessas quebrou aquando da cura do resole. Realizaram-se ensaios com moldes de diferentes alturas, como se pode observar na Figura A. 2.

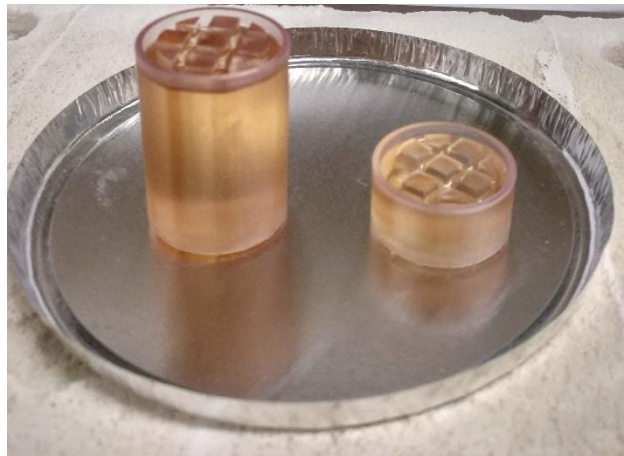


Figura A. 2 - Moldes impressos em 3D preenchidos com Resole (pré-cura).



Figura A. 3 - Molde com parede quebrada durante o processo de cura do Resole.

Carbonização

A carbonização do resole foi efetuada da seguinte forma: as amostras foram colocadas num reator de quartzo, com um frit poroso a sustentar a amostra. Procedeu-se, em seguida, ao aquecimento das amostras a uma taxa de 3K/min, até atingir 673 K. Em seguida esta temperatura foi mantida durante 30 min para tentar assegurar a degradação do molde sacrificial. Em seguida, efetuou-se uma segunda rampa de aquecimento (3 K/min) até se atingir 973 K. Este segundo patamar térmico é mantido durante 2 horas para efetivar a carbonização do resole. Finalmente, é realizado um arrefecimento controlado do sistema, durante aproximadamente 4 horas até alcançar a temperatura ambiente. Durante todo o processo, as amostras são mantidas em atmosfera inerte, através da passagem de um fluxo de azoto (N_2) de 100 ml/min.

Foram realizados 4 ensaios de carbonização. Em três deles utilizou-se o molde com altura de 1 cm, e no outro um molde com altura de 3 cm. Em nenhum dos 4 ensaios realizados foi possível realizar o protocolo de carbonização acima descrito, por existência de complicações do foro experimental. No 1º ensaio, o reator quebrou, interrompendo a experiência no primeiro patamar, verificando-se a degradação parcial do molde. Este ensaio foi retomado posteriormente e obteve-se um monólito de carvão (Figura A. 4). No 2º ensaio, utilizou-se o molde grande com o intuito de obter um monólito maior, tendo originado um monólito parcialmente quebrado (Figura A. 5).

O 3º ensaio visava a realização de uma replicação do 1º. Durante este ensaio, a tampa do reator descolou-se, possivelmente comprometendo, ainda que temporariamente, a atmosfera inerte que se pretendia promover. Deste ensaio resultou um produto quebrado (Figura A. 6).

O 4º ensaio visava testar um tempo superior no primeiro patamar, para garantir a total degradação do molde antes de se começar a formação de carvão. Este ensaio foi terminado a meio devido à quebra de um encaixe do reator.

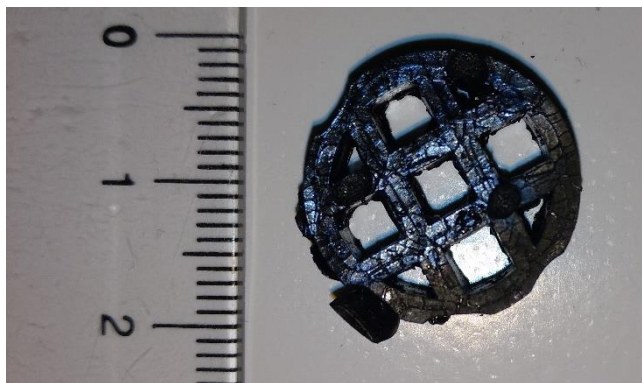


Figura A. 4 - Resultado do ensaio 1

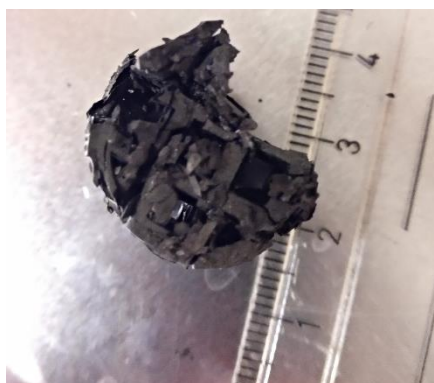


Figura A. 5- Resultado do ensaio 2 (molde grande).



Figura A. 6 - Resultado do ensaio 3

Conclusão

Devido aos problemas experimentais encontrados, os materiais produzidos não foram caracterizados. Porém, apesar das dificuldades encontradas é de referir que se tratou de testes preliminares, pelo que no cômputo geral ficou demonstrado que este tipo de procedimento pode ser uma alternativa viável na produção de materiais estruturados contendo de carbono.