

Otimização de formulações de extrusão de zeólitos recorrendo a planeamento fatorial

Lívia Valle

liviadias@tecnico.ulisboa.pt

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
ORCID 0009-0002-3159-5310

Ricardo Ferreira

ricardofferreira@tecnico.ulisboa.pt

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
ORCID 0000-0002-2842-0870

Auguste Fernandes

auguste.fernandes@tecnico.ulisboa.pt

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
ORCID 0000-0001-6545-073X

João P. Lourenço

jlouren@ualg.pt

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico; Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve
ORCID 0000-0002-0501-6672

João M. Silva

jmsilva@deq.isel.ipl.pt

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico; Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
ORCID 0000-0003-1244-6483

Isabel M. João

ijoao@deq.isel.ipl.pt

Instituto Superior de Engenharia de Lisboa; CEG-IST, Universidade de Lisboa
ORCID 0000-0002-8690-1584

Filipa Ribeiro

filipa.ribeiro@tecnico.ulisboa.pt

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico
ORCID 0000-0001-9538-821X

Resumo:

Um planeamento de experiências fatorial completo foi utilizado, abrangendo três variáveis independentes em dois níveis, para avaliar os principais parâmetros que influenciam o processo de extrusão. O estudo teve como objetivo otimizar as

propriedades do extrudido em relação à microporosidade e à resistência mecânica. As variáveis investigadas incluíram o teor de zeólito (% mássica), a razão ácido/aglomerante (m/m) e a razão base/ácido (m/m). Os resultados para a otimização foram identificados com um valor de dureza Shore D de 33 e um volume microporoso de 0,117 g/cm³.

Palavras-chave: Aglutinante, design fatorial completo 2³, extrusão, pastas zeolíticas.

Abstract:

A comprehensive full factorial experimental design was employed, encompassing three independent variables at two levels, to evaluate key parameters influencing the extrusion process. The study aimed to optimize the extrudate properties with respect to microporosity and mechanical strength. The investigated variables were the zeolite content (in wt.%), the ratio of acid to binder (w/w), and the ratio of base to acid (w/w). The outcomes for optimization were identified as a Shore D hardness value of 33 and a microporous volume of 0.117 g/cm³.

Keywords: Binder, extrusion, full factorial design 2³, zeolitic pastes.

1. Introdução

A produção de frutas e vegetais desempenha um papel crucial no panorama socioeconómico da União Europeia (UE). A produção de frutas e legumes da UE atingiu um valor total de 68,0 mil milhões de euros em 2022 (Eurostat 2024). Contudo, houve uma diminuição da produção o que representa perdas significativas neste sector económico. Os últimos dados publicados revelaram que em 2023 a produção de fruta na UE foi de cerca de 41 milhões de toneladas (3% inferior a 2021) e foi também observado que, pelo quarto ano consecutivo, as exportações de fruta foi significativamente inferiores do que as importações (Mangelberger 2024), (Cook 2023). O etileno, hormona natural da fruta que desencadeia e acelera o processo de amadurecimento, é o principal responsável por essas perdas (Payasi and Sanwal 2010; Thompson, Supapvanich, and Sirison 2019; Wills and Golding 2023).

Uma das principais características para o armazenamento e prolongamento da vida útil de alimentos perecíveis é o armazenamento refrigerado com atmosfera controlada. Nesta câmara a fruta é armazenada em condições que atenuam a maturação e consequentemente a produção de etileno (Bodbodak and Moshfeghifar 2016; Pathak and Mahajan 2017; Wills and Golding 2023). O fator mais crítico para a preservação dos frutos é a temperatura. O metabolismo (por exemplo, respiração) em frutas e vegetais envolve muitas reações enzimáticas, e a taxa dessas reações geralmente aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura (Wills and

Golding 2023). Assim, normalmente são escolhidas temperaturas mais baixas para o armazenamento da fruta. Outro aspecto crucial da preservação da fruta é o teor de humidade (Mariah et al. 2022). Além dos danos na qualidade da fruta, as perdas de água podem constituir também uma perda financeira dado que a maioria das frutas e vegetais são vendidos a peso. Conforme relatado por (Lufu, Ambaw, and Opara 2020) em condições de armazenamento (-1 a 0,5 °C) a humidade relativa ideal será em torno de 92-95% onde as peras têm uma perda de água de 2% durante um período de 180 dias.

Um dos tipos de tratamento mais comuns é a combinação da câmara de atmosfera controlada com o composto 1-metilciclopropeno (1-MCP). Essa substância entra em contato direto com a casca da fruta e se comporta como antagonista do etileno, ocupando os sítios de ligação dessa hormona com seus recetores (Keller et al. 2013; Pathak and Mahajan 2017; Qi et al. 2021). Embora o 1-MCP possa mitigar o problema do etileno ele cria outro, pois interfere diretamente no processo de maturação. Nestes casos, o produto perecível nunca atinge as suas características ideais.

A técnica de adsorção surge como um substituto promissor para outras tecnologias na remoção de etileno de câmaras de preservação (Ferreira et al. 2024). A adsorção depende de materiais como carvão ativado e zeólitas para capturar e eliminar efetivamente o gás etileno do ar (Keller et al. 2013; Lopes 2023). Esta abordagem proporciona uma regulação mais precisa dos níveis de etileno, ajudando a manter o frescor e a qualidade dos produtos por longos períodos durante o armazenamento e o transporte.

Vários estudos identificaram zeólitos, especialmente zeólitos à base de metais como paládio (Pd) ou prata (Ag) (Cisneros, Gao, and Corma 2019; Ferreira et al. 2024; Lopes 2023; Smith et al. 2009; Tzeng et al. 2019; Whiting et al. 2019) como adsorventes altamente eficazes que funcionam bem sob condições frias e húmidas comumente encontradas em câmaras de conservação. Em trabalho recente, (Ferreira et al. 2024) descobriu que materiais Ag-ZSM-5, devido à existência de partículas Ag⁺, apresentam forte capacidade de adsorção de etileno, mesmo em ambientes com altos níveis de humidade. A interação entre estes metais e o etileno é conhecida como complexação $-\pi$. Esta ligação é caracterizada por envolver tanto a doação $-\sigma$ quanto a retrodoação $-\pi$ (Miessler, Fischer, and Tarr 2014).

No entanto, esses materiais avançados são normalmente administrados na forma de pós finos, o que apresenta limitações para aplicação industrial (Bingre, Louis, and Nguyen 2018). Portanto, é necessário moldar esses materiais. O zeólito pode ser moldado em comprimidos, extrudidos, partículas/grânulos, esferas/pérolas, de acordo com a compatibilidade com a reação química, engenharia de reação e engenharia de processos (Yang et al. 2021). Entre essas formas,

os extrudidos são os processos de moldagem mais utilizados devido à sua preparação simples e procedimentos operacionais em comparação com outras formas.

O processo de formação de extrudidos adsorventes requer a homogeneização de uma pasta para atingir uma razão sólido-líquido ideal antes da extrusão e secagem dos corpos verdes (designação dada aos sólidos húmidos obtidos). É de conhecimento comum que componentes adicionais são introduzidos na pasta para facilitar o processo de extrusão e adaptar o extrudido para aplicações específicas (Bingre et al. 2018). Cada um desses componentes desempenha funções específicas, visando produzir um extrudido com resistência mecânica robusta capaz de suportar condições desafiadoras. Aditivos comumente empregados incluem aglutinantes, plastificantes, cargas, porogénios e agentes peptizantes (Mitchell, Michels, and Pérez-Ramírez 2013).

Aglutinantes, como sílica e argilas de alumina, são usados principalmente para melhorar a resistência mecânica. Embora esses aditivos sejam económicos, normalmente precisam ser adicionados em quantidades superiores a 20% em massa (Whiting et al. 2019). Agentes peptizantes, como ácido nítrico e ácido acético, homogeneízam e dispersam as partículas, ajustando o pH ao ponto de carga zero e prevenindo a aglomeração da pasta (Asgar Pour et al. 2023; Whiting et al. 2019). Agentes lubrificantes e plastificantes, como polietileno glicol e celulose, reduzem o atrito e diminuem a viscosidade da pasta durante a extrusão. Esses agentes podem desempenhar papéis duplos, com óleos viscosos e materiais polares/apolares comumente empregados para esses fins (Whiting et al. 2019). Agentes aglomerantes, como hidróxido de amónio, ajudam a aderir as partículas umas às outras, contribuindo para a estabilidade do extrudido.

Além disso, o teor de água (humidade) afeta significativamente as propriedades texturais e mecânicas do material moldado, embora seja eliminada do material após a secagem. A humidade é crucial na correlação da entrada de energia térmica experimentada pelo material durante a extrusão (Kuzichkin 2016; Wu and Tang 2019). Mesmo uma pequena diferença no teor de água (5% em massa) na suspensão para extrusão pode alterar significativamente a estrutura do extrudido (Vajglová et al. 2019).

No entanto, um efeito bem conhecido da moldagem é a perda de desempenho devido ao aumento do caminho de difusão e obstrução de microporos (efeito de diluição), que pode restringir a acessibilidade aos sítios ativos (Yang et al. 2021). Este estudo visa produzir um adsorvente moldado capaz de reproduzir o desempenho do pó na adsorção de etileno em

condições húmidas, garantindo simultaneamente resistência mecânica suficiente para utilização industrial.

Neste estudo, para criar uma formulação simples e eficaz, os aditivos escolhidos, além da fase ativa, foram aglutinantes, agentes peptizantes e agentes aglomerantes. Com o objetivo de encontrar a melhor formulação para a adsorção de etileno foi realizado um planeamento de experiências.

O planeamento estratégico e a execução de experimentação desempenham um papel crucial na investigação, avanço científico e otimização industrial. Abordagens experimentais tradicionais, frequentemente dependentes de metodologias do tipo variação de um fator de cada vez (OFAT), apresentam limitações na elucidação de interações complexas entre múltiplas variáveis. Em contraste, os métodos de Desenho de Experiências (DOE), particularmente os desenhos fatoriais completos, oferecem uma estrutura cuja organização fatorial permite de uma forma eficiente explorar sistemas multifatores.

O Planeamento de Experiências abrange uma variedade de técnicas estatísticas projetadas para maximizar o ganho de informações enquanto minimiza o gasto de recursos (Montgomery 2017). Ao contrário das abordagens OFAT, que examinam um fator enquanto mantêm os outros constantes, o DOE investiga múltiplos fatores simultaneamente, permitindo uma exploração abrangente do espaço experimental. Esta abordagem não só otimiza a utilização dos recursos, mas também proporciona uma compreensão mais profunda das relações entre variáveis.

Entre as várias estratégias de DOE, os desenhos fatoriais completos destacam-se pela sua análise exaustiva de todas as possíveis combinações de níveis de fatores. Cada fator é avaliado em múltiplos níveis, permitindo discernir os efeitos principais e as interações (Juran and Feo 2010). Ao variar sistematicamente os fatores em toda a sua gama, o planeamento Fatorial completo fornece uma compreensão abrangente do sistema experimental, capacitando os investigadores a tomar decisões informadas com base em análises estatísticas robustas (Myers and Montgomery 2016).

Neste estudo, um planeamento de experiências com três fatores a dois níveis foi realizado para otimizar a formulação da pasta. Os fatores de controle foram: quantidade de zeólito (wt.%); razão ácido/ligante; razão base/ácido. Os fatores de resposta foram microporosidade (g/cm^3) e resistência mecânica. Além disso, também foi feita uma prova de conceito ao testar o adsorvente em condições próximas as do armazenamento de fruta (baixa temperatura e alta humidade relativa).

2. Introdução

2.1. Materiais

NH₄ZSM-5 CBV8014 da Zeolyst (Si/Al=40), PURAL SB (Al₂O₃, 70,3%) da Condea, ácido nítrico (10 mol/L) da Merck e hidróxido de amónio (NH₄OH, 25% NH₃) foram usados conforme recebidos.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação dos extrudidos

O processo de extrusão envolve a preparação de uma pasta homogénea, sua compressão e moldagem através de uma extrusora, e posterior secagem e calcinação. O processo é geralmente dividido em 5 etapas (Wu and Tang 2019):

1. Mistura dos materiais sólidos e líquidos;
2. Homogeneização;
3. Extrusão da pasta através de uma matriz para formar uma forma específica;
4. Secagem uniforme;
5. Calcinação.

Estas etapas são descritas abaixo:

(1)/(2) Preparação da Pasta e Homogeneização

Para esta formulação, foi selecionado o Plural SB como aglutinante, ácido nítrico com concentração de 1 M como agente peptizante e hidróxido de amónio 1 M como agente aglomerante.

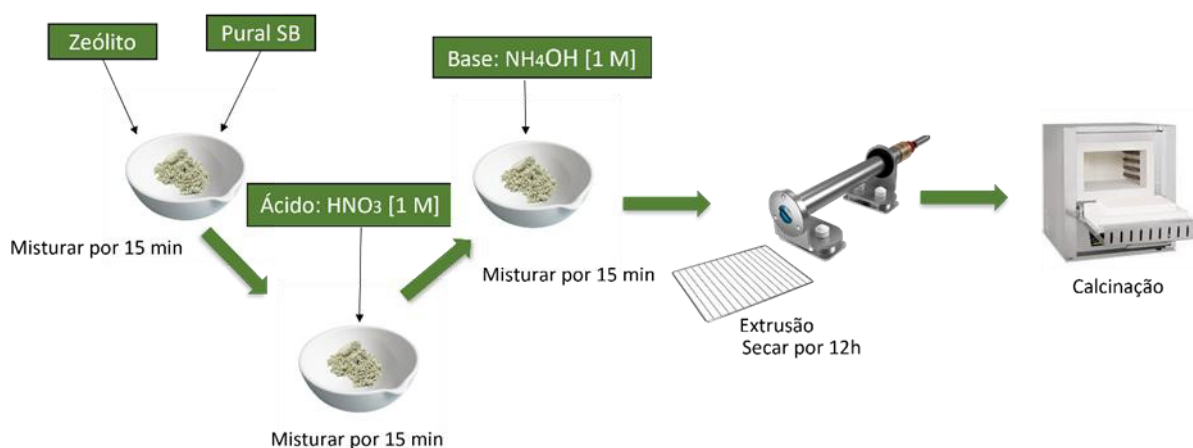
A preparação da pasta envolve inicialmente a mistura do pó seco por 15 minutos. Subsequentemente, em mais 15 minutos, é adicionada a quantidade adequada de ácido enquanto se continua a mistura, com água introduzida simultaneamente para melhorar as propriedades reológicas da pasta. A razão água-sólido é determinada através de ensaios empíricos, sendo de 0,67 (g/g) neste caso. Após esta etapa, o agente aglomerante é incorporado, e a mistura continua por mais 15 minutos para garantir uma homogeneização completa da pasta. A Figura 1 ilustra o esquema do processo de extrusão.

(3) Extrusão da pasta através de uma matriz para formar um cilindro;

Nesta etapa, a pasta homogeneizada é introduzida numa extrusora. A extrusora utilizada foi o CZEXTRUDER (HEX) da Lucy Clay, ilustrado na Figura 1. A matriz, neste caso com 1 mm

de diâmetro, desempenha um papel crucial na determinação da forma e dimensões do produto extrudido. Uma vez que a pasta está completamente carregada na extrusora, a compressão começa através de um mecanismo de parafuso. Este mecanismo força a pasta através do tubo cilíndrico da extrusora, aplicando pressão para comprimir e compactar o material. À medida que a pasta passa pela matriz, adota o perfil de seção transversal definido pela abertura da matriz. Para este estudo, foram selecionados cilindros como a forma desejada.

Figura 1: Esquema das etapas no processo de extrusão.



(4)/(5) Secagem uniforme; calcinação.

Os corpos verdes extrudidos são então submetidos a um processo de secagem lenta, que envolve secagem durante a noite à temperatura ambiente. Após isso, passam por uma etapa de calcinação a 500°C por 2 horas, realizada numa mufla (Nabertherm).

Para alcançar o desempenho ótimo do extrudido na adsorção de etileno sob condições de alta humidade, o extrudido preparado foi também impregnado com prata, conforme descrito em [12]. Para avaliar o desempenho do extrudido, foram realizadas experiências de adsorção (BC) de etileno usando uma coluna de adsorção de leito fixo com diâmetro interno de 1 cm. Uma corrente de 50 ppm de etileno foi passada por 300 mg de adsorvente até a completa saturação, sob condições húmidas (80% de humidade relativa). A concentração de etileno foi seguida usando um FID (detetor de ionização de chama) conectado a um cromatógrafo.

2.2.2. Análise estatística

Com o objetivo final de alcançar uma adsorção eficaz de etileno em condições húmidas, foi realizada uma triagem inicial para determinar as variáveis mais relevantes para o processo de extrusão. Os parâmetros primários avaliados foram o teor de zeólito (% mássica), a razão ácido-

aglutinante (g/g) e a razão base-ácido (g/g). Para esses fatores, foi realizado um desenho fatorial completo (2^3). Oito experiências foram conduzidas, com duas observações para cada combinação de níveis dos fatores ($r = 2$) para melhor estimar o erro. Os níveis dos fatores em estudo são apresentados na Tabela 1. Os níveis de trabalho codificados de cada fator são denotados como +1 e -1, respetivamente, com os valores reais fornecidos na Tabela 2.

TABELA 1: Níveis de trabalho codificados para o fatorial 2^3 experimento

Experiência	Quantidade de zeólito (%m)	Razão ligante/ácido (g/g)	Razão base/ácido (g/g)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

TABELA 2: Níveis de trabalho reais dos fatores em estudo dois níveis para investigações do desenho fatorial completo

Fatores	Níveis	Tipo de níveis	Valores
Zeólito (%m)	2	Baixo ~ Alto	60 - 70
Ácido/ligante (g/g)	2	Baixo ~ Alto	0,02 - 0,04
Ácido/base (g/g)	2	Baixo ~ Alto	0,2 - 0,4

Selecionou-se o volume microporoso como um dos fatores de resposta a estudar uma vez que para melhorar a capacidade de adsorção de etileno nos zeólitos interessa ter o maior volume microporoso possível, pois é onde os sítios ativos estão localizados e onde ocorre a adsorção. (Ferreira et al. 2024) Para garantir a longevidade do extrudido e evitar o problema inerente causado pela produção de partículas finas, a resistência mecânica do extrudido, medida através da dureza Shore D também foi escolhida como fator de resposta (Amarasinghe and Wilson 1998).

A microporosidade foi medida recorrendo à técnicas de adsorção de nitrogénio utilizando o analisador Micromeritics ASAP 2010. Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas a vácuo por 1 hora a 90 °C e por 5 horas a 350 °C com uma rampa de temperatura de 5 °C/min. As medições foram realizadas no ponto de ebulição do nitrogénio líquido (-196 °C). O programa ASiQwin utilizou o método t-plot para calcular o volume de microporos.

A resistência mecânica foi avaliada através da força de rutura usando um durómetro ASTM 2240 Tipo D. Este instrumento emprega uma haste de aço com uma ponta cónica num ângulo incluído de 30° e um raio de ponta esférica de 0,1 mm. A escala do durómetro Shore D mede a dureza de borrachas duras, plásticos semirrígidos e plásticos duros. No entanto, esta análise foca-se não nos valores absolutos da escala, mas sim nas diferenças entre os valores obtidos em cada experiência. Para obter uma gama robusta de resultados e aumentar o grau de confiança nas análises, cada experiência e réplica foi repetida 10 vezes.

A velocidade de extrusão afeta a presença de defeitos no extrudido. O aumento da velocidade de extrusão resulta numa distribuição de massa mais uniforme, o que facilita o manuseamento e evita a segregação do aglutinante durante o processo de secagem. Por outro lado, velocidades de extrusão baixas levam à formação de vazios no extrudido verde. Para materiais que se comportam como plásticos de Bingham, como a pasta zeolítica, é necessária uma força inicial maior para iniciar o fluxo (Aranzabal et al. 2010). Neste estudo, a velocidade de extrusão foi controlada utilizando um motor Heidolph RZR 1. A velocidade de extrusão é representada pelo torque aplicado ao parafuso. Após um processo de triagem, a velocidade tornou-se um parâmetro fixo com um valor de 35 rpm. O principal fator de ruído detetado foi a quantidade de água, uma vez que é um valor empírico (Michels, Mitchell, and Pérez-Ramírez 2014). O planeamento fatorial completo do tipo 2³, com duas observações para cada combinação de níveis foi realizado e os resultados foram tratados utilizando a Análise de Variância (ANOVA).

3. Resultados e discussão

3.1. Resistência Mecânica

Começando com a análise da resistência mecânica, observa-se na Tabela 3 que os valores exibiram uma ampla variação. Essa variação pode indicar uma homogeneização incompleta da pasta e a presença de deformações, o que pode resultar em áreas onde o extrudido final é mais propenso a quebrar.

O tratamento dos dados desses resultados foi realizado por ANOVA e os resultados da ANOVA encontram-se na Tabela 4. Com base na análise estatística efetuada pode concluir-se

que apenas os fatores % Zeólito e a Razão ácido/ligante são significativos para um nível de significância de 10%. Não sendo o fator razão base/ácido significativo deverá optar-se por trabalhar na condição mais económica, isto é, quando a razão é igual a 0,2.

TABELA 3: Experiências com os respetivos valores dos fatores de controle e os resultados máximos e mínimos de resistência na escala Shore D.

Experiência	Quantidade de zeólito (%m)	Razão ácido/ligante (g/g)	Razão ácido/base (g/g)	Max	Min	média
1	60	0,02	0,2	50	30	39,0 – 34,5
2	70	0,04	0,2	50	15	33,0 – 37,5
3	70	0,02	0,4	50	20	37,0 – 27,0
4	60	0,04	0,4	70	25	45,0 – 39,0
5	70	0,02	0,2	45	15	27,0 – 29,0
6	60	0,04	0,2	75	20	39,5 – 37,5
7	60	0,02	0,4	50	20	32,5 – 29,5
8	70	0,04	0,4	35	20	29,5 – 27,0

Nota: A coluna média corresponde aos valores médios de 10 medidas da resistência da experiência e da réplica, respetivamente, ambos na escala Shore D.

TABELA 4: ANOVA – Análise da dureza Shore D

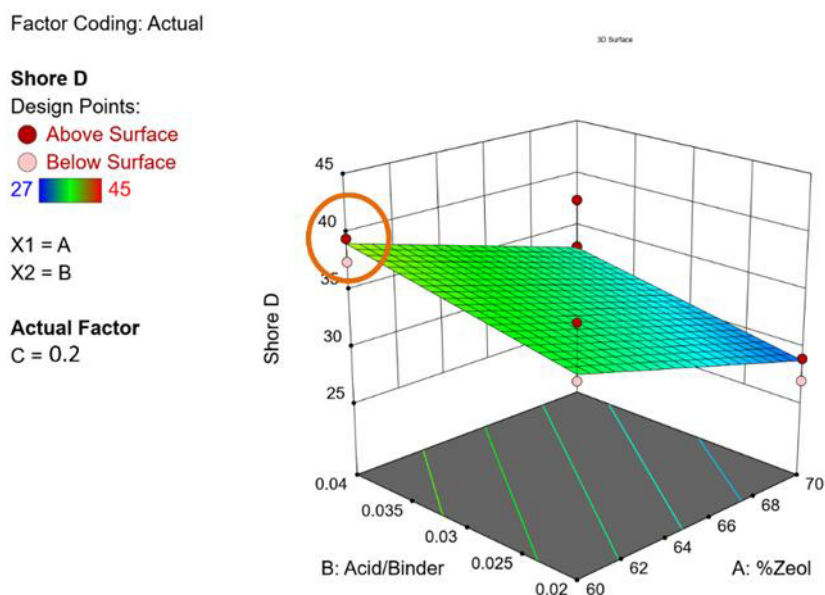
Fonte	Somas quadráticas	g.l.	DQM	F	p-value
Modelo	219,16	2	109,58	6,15	0,0132
A-%Zeolito	153,14	1	153,14	8,60	0,0117
B-Razão ácido/ligante (g/g)	66,02	1	66,02	3,71	0,0764
Residuo	231,58	13	17,81		
Lack of Fit	131,70	5	26,34	2,11	0,1662
Erro puro	99,88	8	12,48		
Cor Total	450,73	15			

O gráfico da interação AB (razão ácido/ligante x % zeólito) encontra-se representado na figura 2. A quantidade de zeólito e a razão ácido/ligante tiveram um impacto significativo. A resistência mecânica máxima, indicada por um círculo laranja na figura 2, ocorre quando o teor de zeólito está no mínimo e a razão ácido/ligante está no máximo. Este resultado está alinhado com nossas expectativas iniciais, pois esse fator está intimamente correlacionado com a quantidade de agente ligante, e a razão ácido/ligante.

O modelo de regressão ajustado é apresentado na equação 1. A partir dos coeficientes de regressão pode-se concluir que o efeito da % de zeólito é negativo o que mostra que maior % de zeólito tem um efeito negativo na resposta. Já para a razão ácido/ligante verifica-se que o efeito é positivo pelo que maior razão ácido/ligante corresponde a uma maior resposta de resistência mecânica medida pela dureza, Shore D. O modelo de regressão apresenta os fatores significativos que são a quantidade de zeólito e a razão ácido/ligante, sendo que a interação entre essas variáveis não foi considerada significativa para um nível de significância de 10%. Isso é ilustrado na figura 2 acima, onde a natureza planar do gráfico indica a influência predominante desses dois fatores, não se verificando a torção do plano que evidenciaria a presença de uma interação.

$$Shore D = +68,09375 - 0,618750Zeo(\%m) + 203,12500Ácido/ligante(g/g) \quad (1)$$

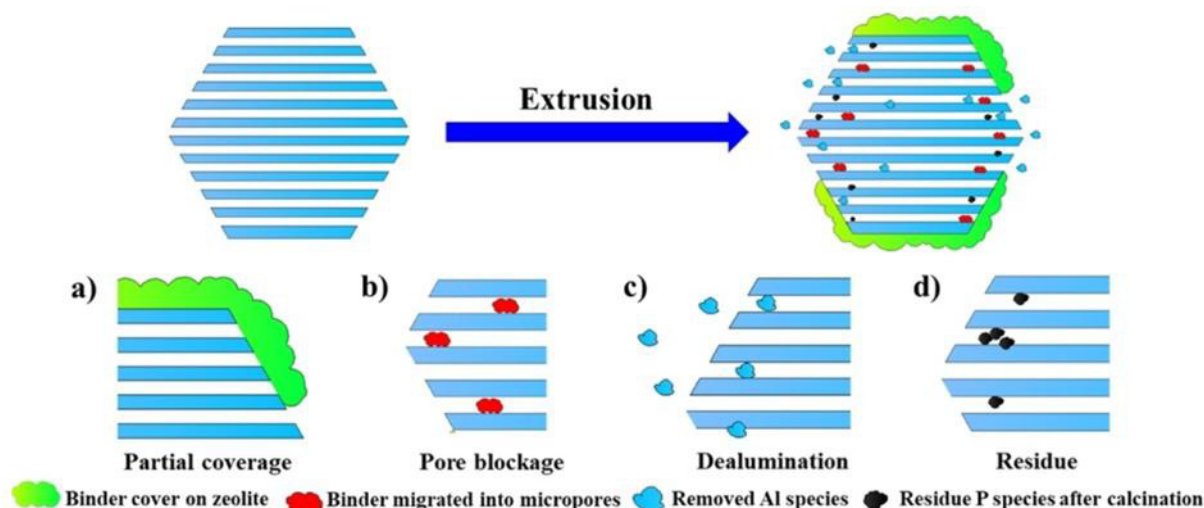
Figura 2: Análise da interação AB na resistência mecânica, medida pela Dureza Shore D. Sendo A a quantidade de zeólita (% em peso) e B a razão ácido/ligante (g/g)



3.2. Volume microporoso

O agente ligante é responsável por aumentar a resistência mecânica, enquanto o ácido atua como um agente peptizante, garantindo uma boa dispersão do agente ligante e do zeólito. No entanto, deve-se notar que, como o agente ligante não possui microporosidade, a sua presença pode levar ao bloqueio dos poros dos sítios ativos do zeólito, como mostrado na figura 3. Esse efeito é chamado de efeito de diluição e tem um impacto significativo no volume microporoso (Yang et al. 2021).

Figura 3: Tipos de bloqueio de poros zeolíticos que podem ocorrer na presença do agente ligante e do agente peptizante. Fonte: (Yang et al. 2021)



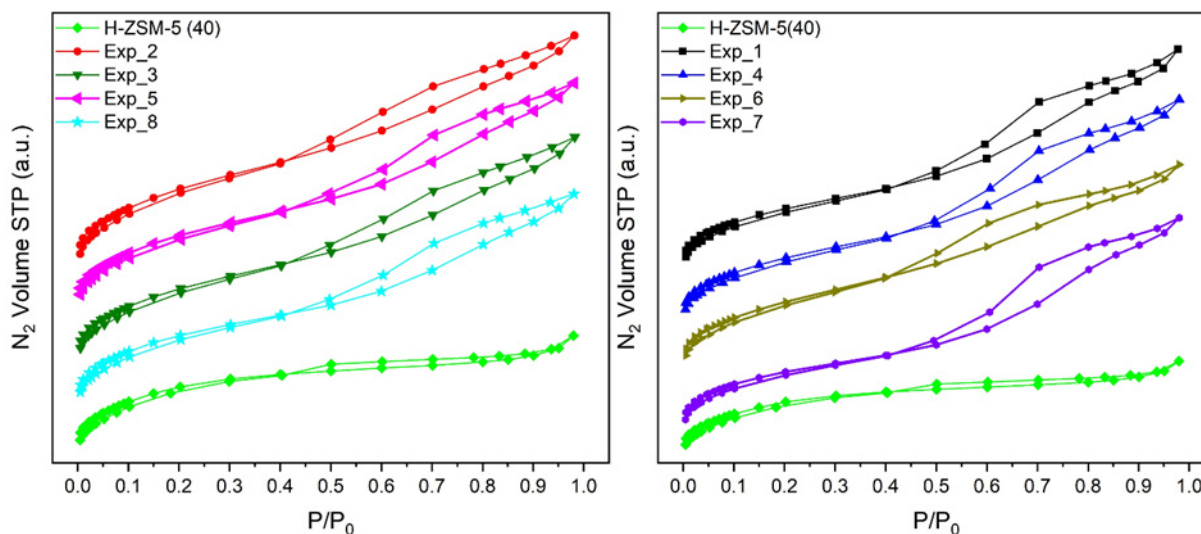
Os resultados do volume microporoso são apresentados na Tabela 5, que também inclui a microporosidade teórica considerando o efeito de diluição. A figura 4 mostra as curvas isotérmicas para a adsorção de nitrogénio. De acordo com (Thommes et al. 2015), os materiais zeolíticos exibem isotermas do Tipo IV. Para um material otimizado para a adsorção de etileno, é essencial que as curvas isotérmicas se assemelhem as do Tipo IV. Conforme mostrado na figura 4, os extrudados com maior conteúdo de zeólito demonstram uma maior semelhança com a curva isotérmica do zeólito.

TABELA 5: Experiências com os respectivos valores dos fatores de controle, resultados teóricos e experimentais de microporosidade (g/cm³).

Experiência	Quantidade de zeólito (%m)	Razão ácido/ligante (g/g)	Razão base/ácido (g/g)	Microporosidade teórica (g/cm ³)	Microporosidade experimental (g/cm ³)
1	60	0,02	0,2	0,113	0,105 – 0,094
2	70	0,04	0,2	0,132	0,108 – 0,117
3	70	0,02	0,4	0,132	0,109 – 0,108
4	60	0,04	0,4	0,113	0,096 – 0,090
5	70	0,02	0,2	0,132	0,110 – 0,113
6	60	0,04	0,2	0,113	0,089 – 0,092
7	60	0,02	0,4	0,113	0,105 – 0,095
8	70	0,04	0,4	0,132	0,119 – 0,107

Nota: A coluna referente à microporosidade experimental corresponde aos valores de volume microporoso obtidos para a experiência e réplica, respetivamente.

Figura 4: Isotérmicas de adsorção de N₂ dos extrudidos preparados nas varias experiências; gráfico à esquerda para as experiências com maior teor de zeólito (70% em massa) e à direita com menor teor de zeólito (% mássica).



Para a microporosidade, as conclusões são o oposto das conclusões que foram retiradas para a resistência mecânica. Conforme mostrado na figura 5, o volume microporoso máximo ocorre com uma maior quantidade de zeólito. Este resultado é esperado, considerando o efeito de diluição. É importante notar que este gráfico representa uma superfície não planar, indicando uma interação forte entre os dois fatores. Esta conclusão é ainda apoiada pelos resultados da análise de variância que se apresenta na Tabela 6 e pela equação 2, que inclui o termo de interação entre a quantidade de zeólito e a razão ácido/ligante.

Figura 5: Análise da interação entre os fatores AB na microporosidade do extrudido. Sendo A a quantidade de zeólito (% em peso) e B a razão ácido/ligante (g/g).

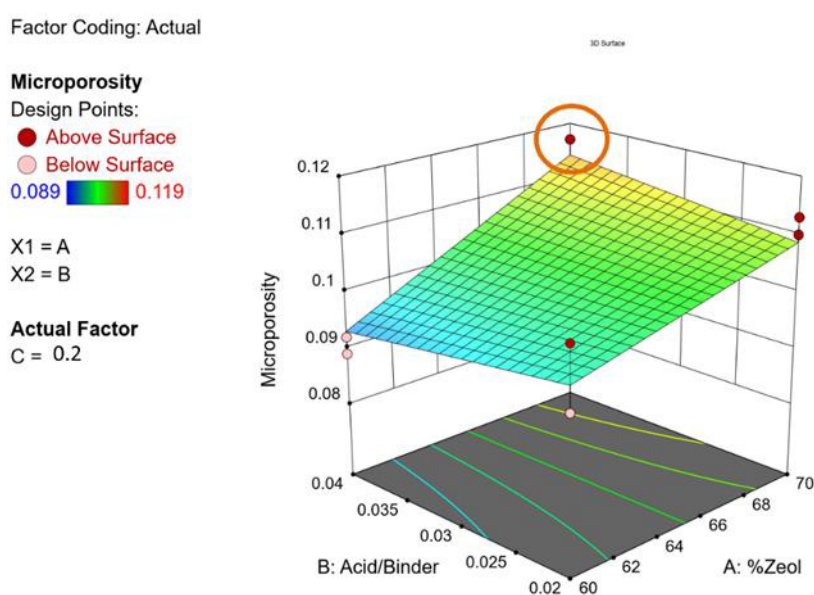


TABELA 6: ANOVA – Análise do volume microporoso.

Fonte	Somas Quadráticas	g.l.	DQM	F	p-value
Modelo	0,0011	2	0,0005	24,16	< 0,0001
A-%Zeolito	0,0010	1	0,0010	43,21	< 0,0001
AB	0,0001	1	0,0001	5,11	0,0415
Residuo	0,0003	13	0,0000		
Lack of Fit	0,0000	5	8,663E-06	0,2766	0,9134
Erro puro	0,0003	8	0,0000		
Cor Total	0,0014	15			

A equação de regressão obtida a partir da análise estatística efetuada (equação 2) evidência que o efeito do fator % de zeólito é positivo pelo que o aumento desta % contribui para um aumento do volume microporoso. Já pela interação também se conclui que a % de zeólito será de trabalhar no nível alto e a razão ácido/ligante também no nível alto.

$$\text{Microporosidade} = +0,002000 + 0,0016130\text{Zeo}(\%m) - 0,001691\text{Zeo}(\%m) * \text{Ácido/ligante}(\text{g/g}) \quad (2)$$

As equações 1 e 2 podem ser usadas para prever a resposta para determinados níveis de cada fator, desde que os níveis sejam especificados nas unidades originais de cada fator. No entanto, essas equações não devem ser usadas para determinar o impacto relativo de cada fator porque os coeficientes são dimensionados para acomodar as unidades de cada fator, e a intercetação não está centrada no espaço de design.

3.3.O compromisso

Para otimizar o extrudido tanto para obtenção da máxima resistência mecânica, através da máxima dureza shore D, quanto para obtenção do máximo volume microporoso, é necessário alcançar um compromisso, visto que esses fatores de resposta exibem comportamentos opostos em resposta às interações dos fatores de controlo. Tendo em consideração esse compromisso, foi desenvolvida uma função objetivo, que visa maximizar ambos os fatores de resposta, atribuindo igual importância a cada um dentro da função. O resultado ótimo dessa função pode ser visualizado na figura 6 a). Nos gráficos apresentados, as curvas vermelhas representam o valor máximo da razão ácido/ligante, enquanto as curvas pretas indicam o mínimo. A solução ótima, denotada por uma cruz vermelha, corresponde a uma razão ácido/ligante de aproximadamente 0,53. Na figura 6 b), a solução ótima para resistência mecânica prevista é de 33,64 na escala Shore D, enquanto na figura 6 c), o valor previsto de microporosidade é 0,111 g/cm³. A solução ótima é visualizada na Tabela 7 com a experiência que mais se aproxima.

Figura 6: Gráficos da solução ótima. O gráfico a) é a interação da quantidade de zeólito (A) com a razão ácido/aglutinante em relação à função de desejabilidade; b) é a interação dos fatores AB em relação à resistência mecânica e c) é a interação AB em relação à microporosidade.

Factor Coding: Actual

All Responses

● Design Points

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0.2

■ B- 0.02

▲ B+ 0.04

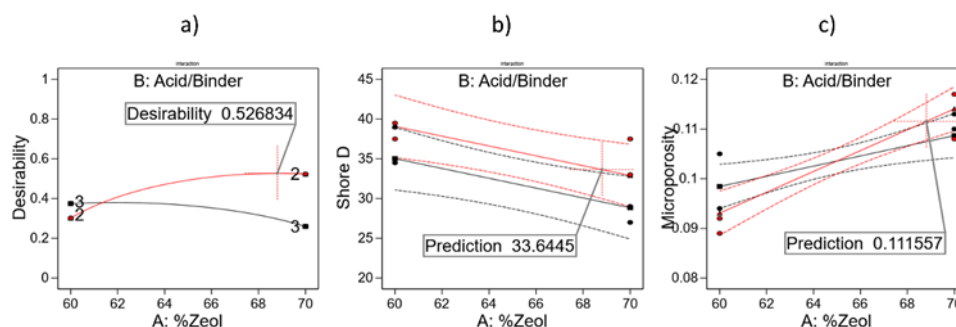
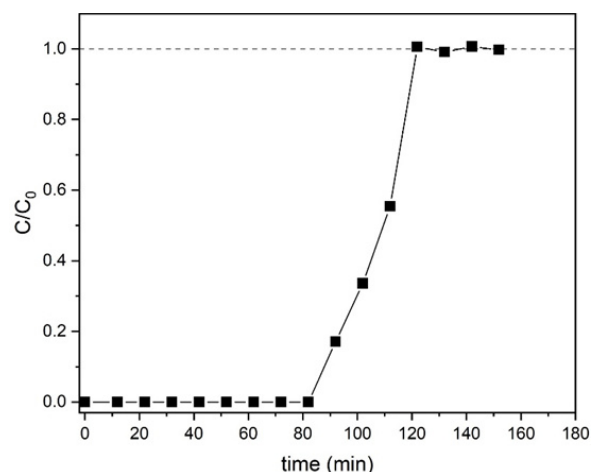


TABELA 7: Formulação ótima e comparação com a experiência mais próxima

Soluções	Zeólito (%m)	Ácido/ligante (g/g)	Base/ácido (g/g)
ANOVA	69	0,04	0,2
Experiência 2	70	0,04	0,2

Para avaliar a qualidade do extrudido ótimo, foi realizada uma prova de conceito realizando-se uma curva de adsorção de etileno em condições de alta humidade relativa e temperatura próximas aos 0 °C, conforme se visualiza na figura 7. A capacidade de adsorção foi de 48 µmol/g de adsorvente.

Figura 7 : Curva de adsorção de etileno nos extrudidos otimizados (50 ppm de etileno e 5000 ppm de água).



4. Conclusões

Foi realizado um planeamento fatorial completo com três fatores a dois níveis para selecionar os melhores níveis dos fatores de controlo para a formulação de extrudidos de um material adsorvente à base de zeólito com o objetivo de obter como resposta a maior dureza Shore D e o maior volume microporoso. O resultado deste estudo permitiu confirmar que a resistência mecânica, avaliada através da dureza Shore D, e a microporosidade, avaliada pelo volume microporoso, exibem respostas opostas. Para uma extrusão bem-sucedida, a pasta precisa de se comportar como um pseudoplástico, e os materiais zeolíticos são propensos à deformação.

Outro resultado interessante está relacionado com a microporosidade: a interação entre o agente peptizante (ácido) e a quantidade de zeólito desempenha um papel crucial e é um termo significativo como se pode verificar na análise de variância para a resposta volume microporoso. Isso pode ser explicado pelo efeito de diluição, uma vez que o agente peptizante auxilia na dispersão do aglutinante, facilitando o bloqueio de poros.

O próximo passo nesta pesquisa passará por avaliar condições adicionais do processo de extrusão, com a incorporação de outros fatores de controlo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FCT pelo financiamento fornecido através dos projetos: (Nano4fresh-PRIMA/0015/2019 (<http://doi.org/10.54499/PRIMA/0015/2019>)), (UIDB/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/00100/2020>)) (UIDP/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/00100/2020>)) - CQE, (LA/P/0056/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0056/2020>)) – IMS, (UIDB/00097/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/00097/2020>)) – CEGIST. A.F. Instituto Superior Técnico pelo contrato de emprego científico ao abrigo da lei DL 57/2016.

Referências

- Amarasinghe, A. D. U. S., and D. I. Wilson. 1998. “Interpretation of Paste Extrusion Data.” *Chemical Engineering Research and Design* 76(1):3–8. doi: 10.1205/026387698524523.
- Aranzabal, A., D. Iturbe, M. Romero-Sáez, M. P. González-Marcos, J. R. González-Velasco, and J. A. González-Marcos. 2010. “Optimization of Process Parameters on the Extrusion of Honeycomb Shaped Monolith of H-ZSM-5 Zeolite.” *Chemical Engineering Journal* 162(1):415–23. doi: 10.1016/j.cej.2010.05.043.
- Asgar Pour, Zahra, Marwan M. Abduljawad, Yasser A. Alassmy, Ludwig Cardon, Paul H. M. Van Steenberge, and Khaled O. Sebakhy. 2023. “A Comparative Review of Binder-Containing Extrusion and Alternative Shaping Techniques for Structuring of Zeolites into Different Geometrical Bodies.” *Catalysts* 13(4). doi: 10.3390/catal13040656.
- Bingre, Rogéria, Benoît Louis, and Patrick Nguyen. 2018. “An Overview on Zeolite Shaping Technology and Solutions to Overcome Diffusion Limitations.” *Catalysts* 8(4). doi: 10.3390/catal8040163.

- Bodbodak, Samad, and Mohammad Moshfeghifar. 2016. "2 - *Advances in Controlled Atmosphere Storage of Fruits and Vegetables.*" Pp. 39–76 in *Eco-Friendly Technology for Postharvest Produce Quality*, edited by M. W. Siddiqui. Academic Press.
- Cisneros, Larisha, Fei Gao, and Avelino Corma. 2019. "Silver Nanocluster in Zeolites. ADSORPTION of ETHYLENE Traces for Fruit Preservation." *Microporous and Mesoporous Materials* 283:25–30. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.03.032.
- Cook, Edward. 2023. *Key Figures on the European Food Chain*. doi: 10.2785/265789.
- Eurostat. 2024. "*The Fruit and Vegetable Sector in the EU - A Statistical Overview.*"
- Ferreira, R., H. Lopes, J. P. Lourenço, J. M. Silva, I. M. João, M. F. Ribeiro, and A. Fernandes. 2024. "Ethylene Removal by Ag-Based ZSM-5 Adsorbents for the Preservation of Climacteric Fruits." *Microporous and Mesoporous Materials* 370:113055. doi: 10.1016/j.micromeso.2024.113055.
- Juran, J. M., and J. A. De Feo. 2010. *Juran's Quality Handbook*. 6th ed. McGraw-Hill Education.
- Keller, Nicolas, Marie-Noëlle Ducamp, Didier Robert, and Valérie Keller. 2013. "Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation." *Chemical Reviews* 113(7):5029–70. doi: 10.1021/cr900398v.
- Kuzichkin, N. V. 2016. "On Comprehensive Understanding of Catalyst Shaping by Extrusion." in *Proceedings of the Conference on Catalyst Shaping*.
- Lopes, Hugo Miguel Lourenço. 2023. "*Selective Ethylene Removal in Industrial Fruit Conservation Chambers.*" Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal.
- Lufu, Robert, Alemayehu Ambaw, and Umezuruike Linus Opara. 2020. "Water Loss of Fresh Fruit: Influencing Pre-Harvest, Harvest and Postharvest Factors." *Scientia Horticulturae* 272:109519. doi: 10.1016/j.scienta.2020.109519.
- Mangelberger, Kai. 2024. *EUROPEAN STATISTICS HANDBOOK 2024*. Messedamm 22, 14055 Berlin.
- Mariah, Mohd Affandy Aqilah, Joseph Merillyn Vonnice, Kana Husna Erna, Nasir Md Nur'Aqilah, Nurul Huda, Roswanira Abdul Wahab, and Kobun Rovina. 2022. "The Emergence and Impact of Ethylene Scavengers Techniques in Delaying the Ripening of Fruits and Vegetables." *Membranes* 12(2). doi: 10.3390/membranes12020117.
- Michels, Nina-Luisa, Sharon Mitchell, and Javier Pérez-Ramírez. 2014. "Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons." *ACS Catalysis* 4(8):2409–17. doi: 10.1021/cs500353b.
- Miessler, Gary L., Paul J. Fischer, and Donald A. Tarr. 2014. *Inorganic Chemistry*. Fifth Edition. Pearson Education, Inc.
- Mitchell, Sharon, Nina-Luisa Michels, and Javier Pérez-Ramírez. 2013. "From Powder to Technical Body: The Undervalued Science of Catalyst Scale Up." *Chem. Soc. Rev.* 42(14):6094–6112. doi: 10.1039/C3CS60076A.
- Montgomery, D. C. 2017. *Design and Analysis of Experiments*. 9th ed. John Wiley & Sons.
- Myers, Raymond H., and Douglas C. Montgomery. 2016. *Response Surface Methodology: Process and Product in Optimization Using Designed Experiments*. 4th ed. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Pathak, Namrata, and Pramod V Mahajan. 2017. "Ethylene Removal From Fresh Produce Storage: Current Methods and Emerging Technologies." in Reference Module in Food Science. Elsevier.
- Payasi, A., and G. G. Sanwal. 2010. "Ripening of Climacteric Fruits and Their Control." *Journal of Food Biochemistry* 34(4):679–710. doi: 10.1111/j.1745-4514.2009.00307.x.
- Qi, Ying, Chunli Li, Hao Li, Huaming Yang, and Junfeng Guan. 2021. "Elimination or Removal of Ethylene for Fruit and Vegetable Storage via Low-Temperature Catalytic Oxidation." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 69(36):10419–39. doi: 10.1021/acs.jafc.1c02868.

- Smith, Andrew W. J., Stephen Poulston, Liz Rowsell, Leon A. Terry, and James A. Anderson. 2009. “A New Palladium-Based Ethylene Scavenger to Control Ethylene-Induced Ripening of Climacteric Fruit.” *Platinum Metals Review* 53(3):112–22. doi: 10.1595/147106709X462742.
- Thommes, Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth S. W. Sing. 2015. “Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report).” *Pure and Applied Chemistry* 87(9–10):1051–69. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- Thompson, Anthony Keith, Suriyan Supapvanich, and Jiraporn Sirison. 2019. *Banana Ripening: Science and Technology*. 1st ed. Springer Cham.
- Tzeng, J. H., C. H. Weng, J. W. Huang, C. C. Shiesh, Y. H. Lin, and Y. T. Lin. 2019. “Application of Palladium-Modified Zeolite for Prolonging Post-Harvest Shelf Life of Banana.” *Journal of the Science of Food and Agriculture* 99(7):3467–74. doi: 10.1002/jsfa.9565.
- Vajglová, Zuzana, Narendra Kumar, Päivi Mäki-Arvela, Kari Eränen, Markus Peurla, Leena Hupa, Maristiina Nurmi, Martti Toivakka, and Dmitry Yu Murzin. 2019. “Synthesis and Physicochemical Characterization of Shaped Catalysts of β and Y Zeolites for Cyclization of Citronellal.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58(39):18084–96. doi: 10.1021/acs.iecr.9b02829.
- Whiting, Gareth T., Sang-Ho Chung, Dusan Stosic, Abhishek Dutta Chowdhury, Lars I. van der Wal, Donglong Fu, Jovana Zecevic, Arnaud Travert, Klaartje Houben, Marc Baldus, and Bert M. Weckhuysen. 2019. “Multiscale Mechanistic Insights of Shaped Catalyst Body Formulations and Their Impact on Catalytic Properties.” *ACS Catalysis* 9(6):4792–4803. doi: 10.1021/acscatal.9b00151.
- Wills, R. B. H., and J. B. Golding. 2023. *Postharvest: An Introduction to the Physiology and Handling of Fruit and Vegetables*. 6th ed. Wallingford, UK: CABI.
- Wu, Dongfang, and Maoliang Tang. 2019. “Effects of Process Factors on Extrusion of Hierarchically Porous ZSM-5 Zeolite.” *Powder Technology* 352:79–90. doi: 10.1016/j.powtec.2019.04.052.
- Yang, Keyu, Dazhi Zhang, Mingming Zou, Lili Yu, and Shengjun Huang. 2021. “The Known and Overlooked Sides of Zeolite-Extrudate Catalysts.” *ChemCatChem* 13(6):1414–23. doi: 10.1002/cctc.202001601.

Authors Profiles

Livia Valle has received a BSc in Chemical Engineering from the Instituto Superior Técnico - Technical University of Lisbon– Portugal. She is currently finishing her master’s degree in the same field.

Ricardo Ferreira has received a MSc in Chemical Engineering from the Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL). He is currently finishing his PhD in the same field at Instituto Superior Técnico-Technical University of Lisbon-Portugal.

Auguste Fernandes graduated in Inorganic Chemistry – Materials Sciences and possesses a strong background in synthesis and characterization of porous (ordered and hierarchical) materials and their use as Heterogeneous Catalysts. His main scientific interests concern the use of new and “greener” synthesis approaches (including microwave-assisted synthesis) and characterization (structure, surface properties, catalytic behaviour) of these materials by the use of a wide range of techniques.

João Paulo Lourenço has a degree and a PhD in Chemical Engineering from IST/UTL. He is Assistant Professor at the University of Algarve and Researcher at the Centro de Química Estrutural (CQE). His current research interests include the application of zeolitic materials to reactions that require acid and/or bifunctional catalysis and as supports for metallic catalysts and transition metal complexes.

Isabel M. João has received a PhD in Industrial Engineering and Management from the Instituto Superior Técnico -Technical University of Lisbon– Portugal. She is currently Coordinator of the Quality and Environmental Engineering Master Course at Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) and researcher at the Center of Management Studies of IST (GEG-IST). Her research interests are in the areas of Quality Management, Process Management and Product and Process Design and Improvement.

João M. Silva holds a PhD in Chemical Engineering from Instituto Superior Técnico - Technical University of Lisbon, Portugal. He is a coordinating professor at the Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa. He is a researcher at ZeolCat of the Centre for Structural Chemistry at Instituto Superior Técnico, with the main interests being the development of catalysts and adsorbent materials based on zeolites and the study of heterogeneous catalysis processes.

Filipa Ribeiro is full professor in the Chemical Engineering Department at Instituto Superior Técnico, University of Lisbon (Portugal). She obtained the MSc in Chemistry of Catalytic Processes and the PhD in Chemical Engineering at IST, University of Lisbon. Her research interests are on heterogeneous catalysis, especially using zeolite based catalysts.