



**FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

**Nilda Sanches Pereira Barreto**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de Membranas para Separação  
de Gases contendo MOFs (*Metal Organic  
Frameworks*)**

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

Orientador: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Co-Orientadores: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Professor Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo

Juri:

Presidente: Professor Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira, FCT-UNL

Arguente: Professor Doutor Vítor Alves, ISA

Vogal: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho, FCT-UNL

Maio de 2012



## **Desenvolvimento de Membranas para Separação de Gases contendo MOFs**

”Copyright”

Eu, Nilda Sanches Pereira Barreto, declaro que a Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, tem o direito perpetuo 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 objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

# Agradecimentos

Quero em primeiro lugar agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Isabel Coelho, Doutora Luísa Neves e o Professor Doutor João Paulo Crespo por todo o apoio que me deram durante estes meses, pela paciência que tiveram e disponibilidade sempre que precisei. Agradeço por tudo aquilo que me ensinaram, pelo carinho, pela motivação, disponibilidade, apoio e interesse demonstrados e pela ajuda nas reuniões que foram fundamentais. Um grande obrigada!

Ao Professor Nunes da Ponte, que foi muito simpático ao indicar-me os artigos que foram muito úteis.

Ao Doutor Vítor Alves do ISA, Doutora Isabel Nogueira do IST e à Mestre Carla Rodrigues do laboratório de Análises da FCT, que contribuíram para que este trabalho fosse possível. Agradeço a forma acolhedora como fui recebida nos laboratórios, mesmo quando para esclarecimento de dúvidas. Muito Obrigada!

A todo o pessoal do NEA-FCT e também a todo o grupo do Laboratório de Engenharia Bioquímica e Processos que me acolheram de maneira simpática e permitiram-me sempre um bom ambiente de trabalho, em especial à Ana Rute. Um grande Obrigada!!

À minha família e amigos que me acompanharam mesmo de longe, durante estes anos queria dar um grande Obrigada. Aos meus pais e irmãos de que tanto gosto queria agradecer o apoio incondicional, incentivo e interesse que têm demonstrado ao longo desta fase da minha vida. À minha mãe em especial que sempre acreditou, e pela confiança que

depositou em mim. Quero dizer que estou muito grata e que se não fosse a sua ajuda, não seria a mesma coisa. Não posso esquecer do meu grande incentivo Cláudio F. que sempre mostrou boa vontade em ajudar e pelos bons momentos que me proporcionou. "Gosto"!

Por fim queria agradecer e dedicar esta tese a minha irmã Ângela Celina, por ter sido mais do que uma irmã para mim nos tempos difíceis que passei e quando mais precisei aquelas palavras de ânimo, de conforto, de coragem e de força que encontrei em ti. Pela paciência, pela companhia, pela ajuda e grande amiga que tens sido.

A todos um muito Obrigada!

# Resumo

O objectivo deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de membranas com "Metal Organic Frameworks" (MOFs), para a separação do dióxido de carbono de correntes gasosas.

Foram preparadas membranas usando Matrimid<sup>®</sup> com diferentes percentagens do MOF MIL-101 (10%, 20% e 30% (m/m)), a fim de avaliar o seu potencial em processos de permeação gasosa. Foi avaliada a estabilidade térmica das membranas preparadas através de ensaios de termogravimetria, e foram também determinadas as suas propriedades mecânicas. A sua morfologia e a distribuição dos MOFs na membrana foi obtida através de microscopia electrónica de varrimento (FEG-SEM). Foram ainda realizados ensaios de permeação para o CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a 30°C com o objectivo de determinar a permeabilidade e a selectividade ideal a esses gases.

As imagens de FEG-SEM revelam uma membrana densa e com um forte contacto /interacção entre o polímero Matrimid<sup>®</sup> e o MOF. A análise termogravimétrica mostra que a temperatura de decomposição da membrana de Matrimid<sup>®</sup> é de 490°C, valor semelhante ao referido na literatura. A temperatura de decomposição aumentou com a concentração de MOF para 496, 503 e 510°C para as membranas de MIL-101/Matrimid<sup>®</sup> com concentrações de 10, 20 e 30% (m/m), respectivamente. A determinação das propriedades mecânicas das membranas preparadas revelou que a tensão na ruptura e alongamento na ruptura diminuem com o aumento da concentração do MOF.

Os resultados experimentais de permeação aos gases puros mostram que a permeabilidade aumenta com a concentração do MOF. Verificou-se um aumento da permeabilidade ao CO<sub>2</sub> de  $6.10 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s para o polímero de Matrimid<sup>®</sup> para  $1.68 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s para a membrana de 30% (m/m) de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>. Nota-se também que a perme-

abilidade ao  $\text{CO}_2$  é sempre superior à permeabilidade ao  $\text{N}_2$ , para todas as membranas testadas. Relativamente à selectividade ideal, não se altera significativamente e permanece quase constante (45), para as concentrações de MOF estudadas.

**Palavras Chave:** Permeação gasosa, Metal-Organic Frameworks, Matrimid<sup>®</sup>, MIL-101, Gases de combustão, Membranas

# Abstract

The aim of this work is the development and characterization of membranes with Metal-Organic Frameworks (MOFs) to separate the carbon dioxide from gas mixture.

Membranes of Matrimid<sup>®</sup> with different concentration of MOF MIL-101 (10%, 20% e 30% (w/w)) were prepared in order to evaluate their performance in gas permeation processes.

The thermal stability of the membranes was evaluated by thermogravimetry and by differential scanning calorimetry (DSC). The mechanical properties were also determined. The morphology and distribution of MOFs in membrane was obtained by scanning electron microscopy (FEG-SEM). Tests of permeation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at 30 °C were carried out in order to determine the permeability and the ideal selectivity for these gases.

The FEG-SEM images revealed a dense membrane and a strong contact/ interaction between the polymer Matrimid<sup>®</sup> and the MOF. The thermogravimetric analysis shows that the thermal decomposition (Td) of the membrane of Matrimid<sup>®</sup> starts around 490°C. This temperature increases with MOF content up to 496, 503 e 510°C for the membranes of MIL-101/Matrimid<sup>®</sup> with concentrations of 10, 20 e 30% (w/w), respectively. The mechanical properties of the membranes prepared showed that both tensile strength and elongation at break decrease with an increase in MOF concentration.

The experimental results of the single gas permeation showed that the permeability of the gases studied (CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) increased with MOF loading. Comparing the permeability of CO<sub>2</sub> for the Matrimid<sup>®</sup> membrane with the MIL-101/Matrimid<sup>®</sup> membrane with 30% (w/w) of MIL-101, it was observed its increase from  $6.10 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s to  $1.68 \times$



$10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Moreover it is noted that the permeability of CO<sub>2</sub> is always higher than the N<sub>2</sub>, for all membranes tested. The ideal selectivity,  $\alpha_{CO_2/N_2}$ , does not significantly change and remains almost constant at a value of 45.

**Keywords:** Gas permeation, Metal- organic frameworks, Matrimid<sup>®</sup>, MIL-101, Gas combustion, Membrane.

# Lista de Abreviaturas

## Abreviaturas

**CCS** Captura e Armazenamento de Carbono

**DSC** Calorimetria Diferencial de Varrimento

**FEG** *Tungsten Field Emission*

**GEE** Gases de Efeito Estufa

**MIL** *Material Institute Lavoisier*

**MOFs** *Metal Organic Frameworks*

**PVA** Acetato polivinílico

**SEM** Espectroscopia Electrónica de Varrimento

**Td** Temperatura de decomposição

**Tg** Temperatura de transição vítrea

## Variáveis

**F** Força (N)

**l** Espessura da membrana (m)

**$l_i$**  Distância inicial (m)

**$l_f$**  Distância final (m)

**P** Permeabilidade ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

**$P_{alim}$**  Pressão da alimentação (bar)

**$P_{perm}$**  Pressão do permeado (bar)

**S** Área da secção recta ( $\text{m}^2$ )

**t** Tempo (s)

**V<sub>alim</sub>** Volume da alimentação ( $\text{m}^3$ )

**V<sub>perm</sub>** Volume do permeado ( $\text{m}^3$ )

### **Letras gregas**

$\beta$  Parâmetro geométrico da célula ( $\text{m}^{-1}$ )

$\alpha$  Selectividade

$\varepsilon$  Alongamento

$\sigma$  Tensão(Pa)

# Conteúdo

|                                                              |            |
|--------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Agradecimentos</b>                                        | <b>i</b>   |
| <b>Resumo</b>                                                | <b>iii</b> |
| <b>Abstract</b>                                              | <b>v</b>   |
| <b>Abreviaturas</b>                                          | <b>vii</b> |
| <b>1 Introdução</b>                                          | <b>1</b>   |
| <b>2 Materiais e métodos</b>                                 | <b>9</b>   |
| 2.1 Materiais . . . . .                                      | 9          |
| 2.2 Métodos . . . . .                                        | 9          |
| 2.2.1 Preparação da membrana . . . . .                       | 9          |
| 2.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM) . . . . .  | 10         |
| 2.2.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) . . . . . | 10         |
| 2.2.4 Termogravimetria . . . . .                             | 11         |
| 2.2.5 Determinação das propriedades mecânicas . . . . .      | 11         |
| 2.2.6 Permeação gasosa . . . . .                             | 13         |
| <b>3 Resultados e Discussão</b>                              | <b>15</b>  |
| 3.1 Microscopia electrónica de varrimento (SEM) . . . . .    | 15         |
| 3.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) . . . . .   | 17         |
| 3.3 Termogravimetria . . . . .                               | 17         |
| 3.4 Propriedades mecânicas . . . . .                         | 19         |
| 3.5 Permeação gasosa . . . . .                               | 20         |
| <b>4 Conclusão</b>                                           | <b>23</b>  |
| 4.1 Trabalho Futuro . . . . .                                | 24         |
| <b>Bibliografia</b>                                          | <b>25</b>  |
| <b>Anexos</b>                                                | <b>29</b>  |

|          |                                                          |           |
|----------|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>A</b> | <b>Técnicas de caracterização</b>                        | <b>31</b> |
| A.1      | Espectroscopia electrónica de varrimento (SEM) . . . . . | 31        |
| A.2      | Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) . . . . .   | 31        |
| A.2.1    | Termogramas de DSC) . . . . .                            | 33        |
| A.3      | Permeação gasosa . . . . .                               | 37        |
| A.4      | Propriedades mecânicas . . . . .                         | 38        |

# Lista de Figuras

|      |                                                                                                                                                                                 |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Esquema dos processos de captura de CO <sub>2</sub> . . . . .                                                                                                                   | 2  |
| 1.2  | Representação esquemática de sistema de duas fases separados por membrana                                                                                                       | 4  |
| 1.3  | Estrutura do MIL-101 . . . . .                                                                                                                                                  | 7  |
| 2.1  | Texturómetro <i>TA XT Plus Texture</i> . . . . .                                                                                                                                | 11 |
| 2.2  | Texturómetro equipado para ensaios de perfuração. . . . .                                                                                                                       | 12 |
| 2.3  | Instalação para ensaios de permeação aos gases . . . . .                                                                                                                        | 13 |
| 3.1  | Imagens de superfície (a) e do corte (b) da membrana de Matrimid <sup>®</sup> obti-<br>dos por SEM. . . . .                                                                     | 15 |
| 3.2  | Imagens de superfície (a, b, c), e do corte (d, e, f) de 10,20 30% (m/m) de<br>MIL-101/Matrimid <sup>®</sup> , respectivamente obtidos por SEM. . . . .                         | 16 |
| 3.3  | TGA das membrana de Matrimid <sup>®</sup> e MIL-101/Matrimid <sup>®</sup> de 10-30%<br>(m/m): . . . . .                                                                         | 18 |
| 3.4  | Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> das membranas de Matrimid <sup>®</sup> e MIL-101/<br>Matrimid <sup>®</sup> com diferentes concentrações de MIL-101 . . . . . | 20 |
| A.1  | Sensor para DSC . . . . .                                                                                                                                                       | 32 |
| A.2  | Transdutor DSC 131. . . . .                                                                                                                                                     | 32 |
| A.3  | Cadinhos regulares. . . . .                                                                                                                                                     | 32 |
| A.4  | DSC da membrana de Matrimid <sup>®</sup> . . . . .                                                                                                                              | 33 |
| A.5  | DSC da membrana de 10%(m/m) de MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> . . . . .                                                                                                         | 34 |
| A.6  | DSC da membrana de 20%(m/m) de MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> . . . . .                                                                                                         | 35 |
| A.7  | DSC da membrana de 30%(m/m) de MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> . . . . .                                                                                                         | 36 |
| A.8  | Determinação da permeabilidade. . . . .                                                                                                                                         | 37 |
| A.9  | Variação da pressão na alimentação e no permeado em função do tempo. . .                                                                                                        | 38 |
| A.10 | Determinação das propriedades mecânicas. . . . .                                                                                                                                | 38 |



# Lista de Tabelas

|     |                                                                                                                                           |    |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | Temperatura de transição vítrea . . . . .                                                                                                 | 17 |
| 3.2 | Propriedades mecânicas das membranas com diferentes concentrações de MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> . . . . .                             | 19 |
| 3.3 | Selectividade ideal CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> para as membranas de Matrimid <sup>®</sup> e MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> . . . . . | 21 |
| A.1 | Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> para as membranas de Matrimid <sup>®</sup> e MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> . . . . .  | 37 |





# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos, registou-se a temperatura mais elevada da superfície terrestre desde 1850. A tendência de aquecimento ao longo dos últimos cinquenta anos é quase o dobro quando comparado com os últimos cem anos[1]. As regiões terrestres têm aquecido mais rapidamente do que os oceanos e todas as evidências apontam que o aquecimento global observado durante os últimos 50 anos é maioritariamente devido a actividades humanas. A produção de energia e o seu consumo tem várias implicações ambientais. O aumento global na concentração de  $\text{CO}_2$  é devida principalmente ao uso de combustíveis fósseis[2]. A queima dos combustíveis fósseis liberta uma grande quantidade de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera, representando aproximadamente 80% das emissões totais de gases de efeito estufa[3], visto que todas as formas de energia continuaram a subir para atender as economias em expansão e ao aumento da população mundial. Quando os combustíveis são queimados o carbono neles armazenado é libertado maioritariamente como  $\text{CO}_2$ . Os principais combustíveis fósseis queimados por humanos são o petróleo, gás natural e carvão, para produção de electricidade, usos industriais, de transporte, bem como em casas e prédios comerciais.

O aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera influencia o equilíbrio da energia de entrada e saída na atmosfera, levando ao aumento da temperatura da Terra. O  $\text{CO}_2$  tem sido frequentemente citado como o principal antropogénico de gases de efeito estufa (GEE), assim como o principal agente na mudança climática[4]. As alterações climáticas antropogénicas precisam de ser evitadas, e, neste contexto, é preciso desenvolver medidas

para evitar excessivas emissões de  $\text{CO}_2$  e consumo de energia, bem como desenvolver novas fontes de energia viáveis capazes de substituir parcialmente os combustíveis fósseis actuais por fontes de energia renováveis[5]. O aumento da concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$ , no entanto, mostra que estratégias para prevenir a emissão de  $\text{CO}_2$  não serão suficientes para evitar a mudança climática. Deste modo, há a necessidade de desenvolver técnicas que visam o sequestro de  $\text{CO}_2$ , ou seja, tecnologias de captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  (CCS)[6].

A exploração de tecnologias rentáveis e métodos para a captura de  $\text{CO}_2$  proveniente da produção de energia e das operações industriais onde o  $\text{CO}_2$  é produzido através da combustão de combustíveis fósseis, é considerada a estratégia mais eficaz no controlo de emissões de  $\text{CO}_2$ . Dependendo do processo de produção de  $\text{CO}_2$ , várias opções e tecnologias de captura têm sido sugeridas e implementadas. Tendo em conta o processo químico envolvido na combustão de combustíveis fósseis, foram adoptados três processos de captura de  $\text{CO}_2$ , cujo esquema se representa a seguir na figura 1.1.

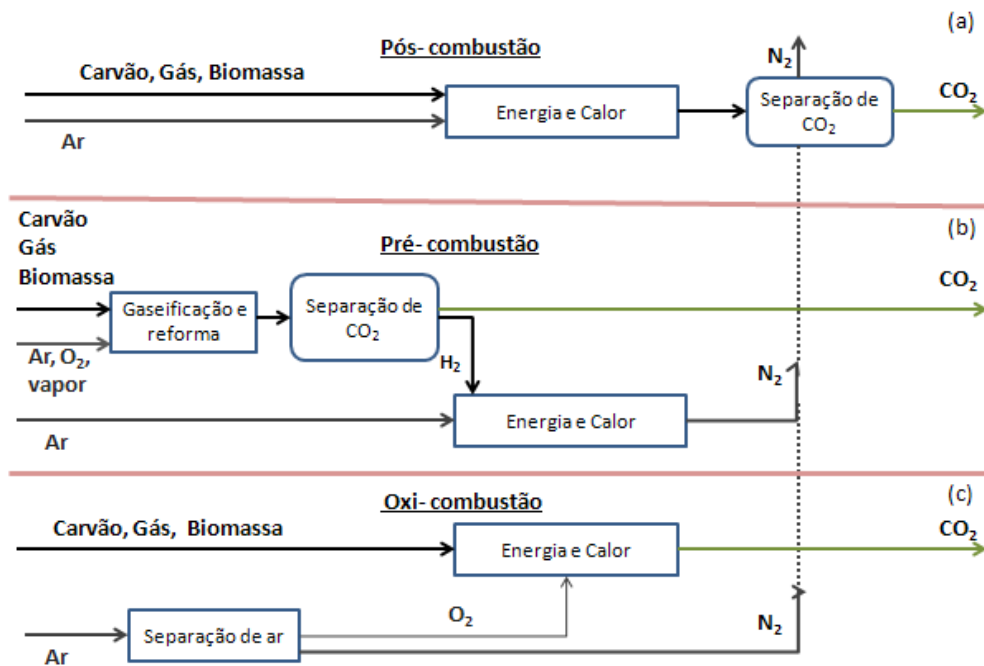


Figura 1.1: Esquema dos processos de captura de  $\text{CO}_2$  pós-combustão (a), pré-combustão (b) e oxi-combustão (c)[7].

- Captura Pós- combustão

A captura pós- combustão é uma tecnologia bem conhecida que se usa actualmente de forma limitada[3]. Esta abordagem consiste na remoção do  $\text{CO}_2$ , após a combustão de hidrocarbonetos[8]. Devido à baixa concentração de  $\text{CO}_2$ , cerca de 3-15%, a força motriz para a captura de  $\text{CO}_2$  é baixa, o que requer maior desempenho ou maior volume de circulação dos solventes[9].

- Captura Pré- combustão

Consiste na captura de  $\text{CO}_2$  antes da queima de combustível. Envolve a reacção de um combustível primário com oxigénio ou ar para produzir  $\text{H}_2$ . A mistura de gás produzido é composta principalmente por  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  que é conhecido como gás de síntese (syngas). O  $\text{CO}$  formado, é posteriormente convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  através da sua reacção com vapor de água num reactor catalítico[1]. O  $\text{CO}_2$  pode ser capturado a partir do fluxo de exaustão de gaseificação[3].

- Oxi- combustão

Na oxi- combustão o carvão é queimado em oxigénio puro em vez de ar para que o produto da reacção seja apenas dióxido de carbono quase puro, que pode ser directamente armazenado. A desvantagem desta opção é a exigência do oxigénio puro.

Os processos normalmente utilizados na captura de  $\text{CO}_2$  são adsorção, absorção e destilação criogénica. A tecnologia mais utilizada na indústria para a remoção selectiva de  $\text{CO}_2$  é a absorção gasosa utilizando aminas. Esta técnica apresenta algumas desvantagens em sistemas de pós combustão como: a) a degradação das aminas devido à presença de oxigénio; b) a baixa pressão e a concentração diluída de  $\text{CO}_2$  do gás de combustão requer um grande volume de gás a ser tratado; c) a compressão de  $\text{CO}_2$  requer energia adicional e para a regeneração da amina é necessário um elevado consumo de energia. Deste modo é necessário encontrar alternativas mais eficientes e economicamente mais viáveis.

A captura de  $\text{CO}_2$  por membranas pode funcionar como alternativa, sendo energeticamente mais eficiente para fazer face às limitações e desvantagens das tecnologias tradicionais

acima mencionadas. A separação por membranas retira vantagem não apenas das diferenças de solubilidade dos produtos químicos a serem separados mas também nas diferenças de difusividade podendo atingir maior selectividade para uma dada separação.

Nas últimas décadas, a tecnologia de membranas foi proposta como alternativa principal ao processo industrial convencional[10], devido ao seu baixo consumo de energia, baixo custo e baixa manutenção. Actualmente, a maior aplicação da tecnologia de membranas na indústria química e petroquímica inclui: processamento de gás natural, recuperação de gases de aterro, separação de olefinas/ parafinas, recuperação de hidrogénio[11]. A remoção de  $\text{CO}_2$  das correntes de gás é considerado um passo importante na indústria, como por exemplo, na captura de  $\text{CO}_2$  nas correntes de combustão.

A representação esquemática de separação utilizando membranas encontra-se na figura 1.2.

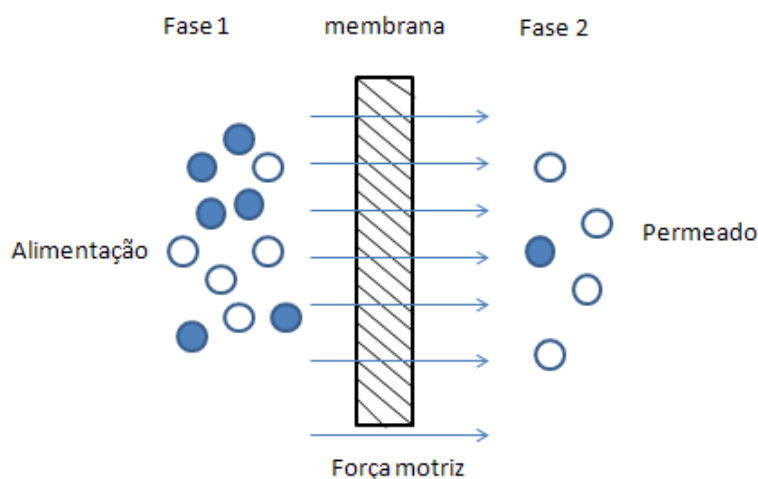


Figura 1.2: Representação esquemática de sistema de duas fases separados por membrana [12].

Membranas inorgânicas e membranas poliméricas têm sido utilizadas em separação do  $\text{CO}_2$  nas correntes de pós combustão. As membranas inorgânicas mostram um melhor desempenho de separação devido às suas estruturas bem definidas, poros rígidos, estabilidade química e térmica face às membranas poliméricas. O desempenho e o custo associado a estas membranas em processo de captura de  $\text{CO}_2$  em larga escala, é definido principalmente pelos materiais das membranas.

Apesar dos progressos feitos com materiais tradicionais em membranas para a captura de

CO<sub>2</sub>, a baixa selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e a baixa permeabilidade de CO<sub>2</sub> observada, mostra-se ser necessário o desenvolvimento de novos materiais, para alcançar a eficácia desejada na separação de CO<sub>2</sub> por membranas.

Para ajudar a melhorar a selectividade e a responder a alguns desses desafios a utilização de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) foi sugerida devido às suas características interessantes para a captura de CO<sub>2</sub>.

A combinação dos princípios de supramolecularidade e a coordenação química deram origem a uma variedade fascinante de sólidos designado por compostos *Metal-Organic Frameworks* (MOF)[13]. MOFs são sólidos híbrido orgânico- inorgânico com estrutura de material uniforme constituído por ligações de metais que formam estruturas microporosas, uni, bi e tri-dimensionais.

*Metal Organic Frameworks* surgiram como uma família de compostos importante com novas propriedades[1]. A escolha apropriada de metais e ligandos orgânicos é fundamental e define as características dos MOFs[14]. Estes são uma classe de materiais porosos com propriedades muito para além dos materiais porosos tradicionais, incluindo rigidez, flexibilidade, regularidade, funcionalidade, variedade e grande área superficial. O potencial destes compostos parece ser elevado, especialmente em separação /purificação dos gases, adsorção, catálise e armazenamento de gases a alta pressão.

O uso de membranas poliméricas com MOFs para a separação de gases tem sido bastante estudado recentemente. Subhankar Basu *et al.*[15] utilizaram membranas densas e assimétricas para estudar três MOFs diferentes: Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, MIL-53 e ZIF-8 para a separação da mistura binária CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>. Verificou-se que as interações electrostáticas entre o MIL-53 e CO<sub>2</sub> é superior em comparação com os outros gases. Esta adsorção preferencial nos MOFs assegura uma discriminação entre as moléculas de gás e especialmente a acentuada selectividade das membranas. Em todos os casos verificou-se que a permeação ao CO<sub>2</sub> é superior aos outros gases, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>. Zhang *et al.*[11] realizaram ensaios de permeação gasosa aos gases puros utilizando membranas de Matrimid® contendo o MOF Cu-BPY-HFS com diferentes concentrações (10, 20, 30 e 40% (m/m)). Para todos os gases estudados (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) verificou-se que a permeabilidade aumenta com o aumento da concentração de MOF.

V. Perez *et al.*[16] desenvolveram membranas de Matrimid<sup>®</sup> com o MOF-5. Nanocristais de MOF-5 foram incorporadas no polímero para a separação de gases puros e misturas binárias. O polímero Matrimid<sup>®</sup> foi escolhido devido à sua disponibilidade comercial e também devido à sua elevada selectividade. Ensaio experimentais de permeação aos gases puros mostraram que a permeabilidade em todos os gases ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ ) aumentou com o aumento de concentração de MOF-5. Por exemplo, para a concentração de 30% (m/m) a permeabilidade aumentou 120% quando comparado com o polímero puro testados sob as mesmas condições. Este aumento sugere que os cristais de MOF-5 facilitam o transporte dos gases. Relativamente às selectividades ideais, estas permaneceram inalteradas, uma vez que a permeabilidade de todos os gases aumentou, proporcionalmente. A selectividade  $CO_2/N_2$  de Matrimid<sup>®</sup> é de 36 ( $P_{CO_2} = 7.47 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $P_{N_2} = 2.08 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e para concentração de 30% (m/m) de MOF-5 a selectividade é de 38 ( $P_{CO_2} = 1.68 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $P_{N_2} = 4.32 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Os resultados mostram que não houve aumento significativo na adsorção dos gases até 3-4 atm, apenas a adsorção de  $CO_2$  aumenta a pressões superiores a 3 atm. Concluiu-se que a solubilidade aos gases é reforçada pelo aumento da difusividade na membrana devido à porosidade do MOF-5.

O objectivo deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de membranas com *Metal Organic Frameworks* (MOFs), para a separação do  $CO_2$  de correntes gasosas. Tendo em conta o objectivo desta tese, pretende-se desenvolver membranas com uma elevada estabilidade química e térmica, uma boa resistência mecânica, uma alta permeabilidade ao  $CO_2$  e uma elevada selectividade  $CO_2/N_2$ .

Foram preparadas membranas de Matrimid<sup>®</sup> com diferentes concentrações do MOF MIL-101 a fim de avaliar o seu desempenho face à membrana de Matrimid<sup>®</sup>. As propriedades mecânicas e térmicas foram determinados e ainda foram realizados ensaios de permeabilidade aos gases puros ( $CO_2$  e  $N_2$ ). Face aos restantes trabalhos presentes na literatura, neste trabalho foi estudado um novo MOF: o MOF MIL-101, cuja estrutura está representada na figura 1.3.

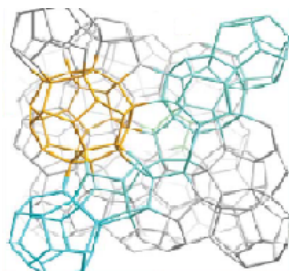


Figura 1.3: Estrutura do MIL-101  
[17]

O MIL-101 apresenta-se como um candidato para a recuperação de gases de efeito estufa, por ter um tamanho de poros único, com cavidades de diâmetro livre entre 29 Å e 34 Å, grande área superficial, bem como excelente estabilidade química e térmica[18]. A sua morfologia é inovadora, possui mesoestrutura hierárquica que reforça a cinética de adsorção, tornando-os promissores para a concepção de novos tipos de materiais cristalinos porosos para a aplicação em catalizadores heterogêneos e separação de CO<sub>2</sub>, devido à sua elevada adsorção de dióxido de carbono. Para além disso, o MIL-101 pode ser obtido com alta eficiência e baixo custo quando comparado com muitos MOFs[18].





## Capítulo 2

# Materiais e métodos

### 2.1 Materiais

Na realização deste trabalho foram preparadas membranas de Matrimid<sup>®</sup> e o MOF MIL-101. O polímero Matrimid<sup>®</sup> 5218 em pó foi fornecido por *Huntsman Advanced Materials* (EUA), o solvente clorofórmio foi comprado em *Aldrich* (Espanha) e usado assim como foi recebido. O MIL-101 foi sintetizado no Instituto de Ciências e Tecnologias Agrárias e Agro-Alimentares no Porto (ICETA-Porto/ UP), pelo grupo de investigação do Doutor Luís Cunha Silva.

Os gases utilizados nos ensaios foram o azoto (com um grau de pureza (99,99%), Praxair, EUA) e o dióxido de carbono (com um grau de pureza de (99,998%), Praxair, EUA)

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Preparação da membrana

- Membrana de Matrimid<sup>®</sup>

A membrana de Matrimid<sup>®</sup> foi preparada da seguinte forma: num recipiente de 20 mL, dissolveram-se 1,6 g de Matrimid<sup>®</sup> em 15 mL de clorofórmio. A solução foi colocada num banho de ultrasons durante 4 horas e em seguida agitada durante 24 horas. A solução de polímero foi depositada numa placa de petri de vidro de 9 cm de diâmetro e em seguida colocada a secar num excicador fechado para que o solvente evaporasse lentamente. Depois de três dias a secar, a membrana foi retirada do excicador e guardada numa caixa de Petri

bem fechada.

- Membrana de Matrimid<sup>®</sup> com MOF MIL-101

A fim de obter membranas com concentrações diferentes de MIL-101, prepararam-se 3 concentrações distintas: 10, 20 e 30%(m/m). Foram preparadas duas soluções: 0,5 g de Matrimid<sup>®</sup> em 4,5 g de clorofórmio. A segunda solução contém 0,05 g (10%), 0,1 g (20%) ou 0,15 g (30%) de MIL-101 em 4,5 g de clorofórmio.

As duas soluções foram colocadas num banho de ultrasons durante 4 horas e em seguida colocadas numa placa de agitação durante 24 horas. Depois, adicionou-se a solução de polímero à solução de MIL-101. A mistura foi colocada num banho de ultrasons e agitada por mais uma hora. Os passos seguintes são iguais aos anteriormente descritos para as membranas de Matrimid<sup>®</sup>.

### 2.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A fim de avaliar a morfologia e a distribuição de MOF na membrana foi utilizado o microscópio electrónico de varrimento (SEM).

Foram preparadas amostras das membranas com dimensões de 2x2 cm. Os cortes das amostras das membranas de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup> foram efectuadas em azoto líquido. Não foi possível obter o corte da membrana de Matrimid<sup>®</sup> quando esta foi imersa no azoto líquido devida à sua estrutura mais rígida, logo o corte foi efectuado com tesoura. A amostra foi previamente revestida com Ouro (Au). As amostras revestidas foram então observadas através do FEG/ SEM, marca *Hitachi* modelo S 2400, a energia do feixe tem como valor máximo 25 kV, e a resolução é de 4 nm. Mais detalhes relacionados com esta técnica, encontram-se no Apêndice A.

### 2.2.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpico no qual a diferença de entalpia entre uma substância e um material de referência é medida em função de temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosa-

mente controlado.

Estas medidas foram feitas para se obter informações referentes à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), através de um calorímetro de varrimento diferencial da marca *Setaram*, França, modelo *DSC 131*. Este equipamento trabalha na gama de temperaturas entre  $-150^{\circ}\text{C}$  e  $+550^{\circ}\text{C}$  e, a velocidade de aquecimento e arrefecimento entre  $0,001$  e  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O sinal do fluxo de calor varia entre  $-100$  e  $+100$  mW e a resolução é de  $\pm 0,2$   $\mu\text{W}$ . Mais detalhes relacionados com esta técnica, encontram-se no Apêndice A.

#### 2.2.4 Termogravimetria

As medidas de termogravimetria permitem avaliar a estabilidade das membranas de Matrimid e das membranas de Matrimid<sup>®</sup> com MOFs.

Os ensaios foram realizados num sistema *Shimadzu TGA-50*, com uma atmosfera de azoto (caudal  $20$  mL/min) para as membranas de Matrimid com MOFs e Matrimid<sup>®</sup>, e a uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectivamente.

Com estes ensaios foi possível determinar a variação do peso total da membrana em função do aumento gradual da temperatura.

#### 2.2.5 Determinação das propriedades mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas das membranas de Matrimid<sup>®</sup> e membranas de Matrimid<sup>®</sup> com diferentes concentrações de MOF, foi também realizada. Foram efectuados testes de perfuração, à temperatura ambiente num Texturómetro (*TA XT Plus Texture Analyser - Stable Micro Systems*, Reino Unido) que se pode observar na figura 2.1.

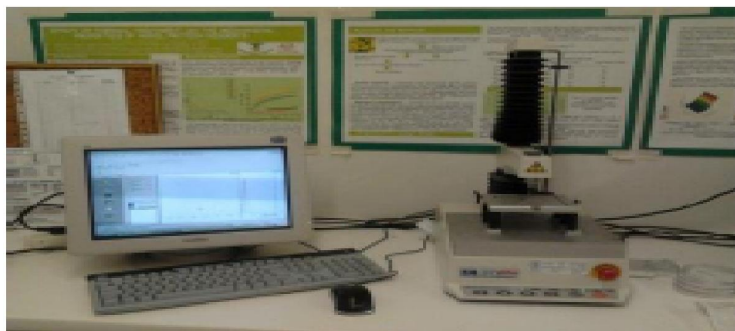


Figura 2.1: Texturómetro *TA XT Plus Texture*.

Para os ensaios de perfuração foram necessários membranas de dimensões de 2x2 cm. O equipamento possui um texturómetro com uma sonda de 2 mm de diâmetro, que vai perfurar a membrana que se encontra fixa no suporte, como se pode ver na figura 2.2.



Figura 2.2: Texturómetro equipado para ensaios de perfuração.

O braço onde se encontra a sonda, desce a uma velocidade constante de 1 mm/s. O ensaio de perfuração inicia-se no momento imediato em que a sonda entra em contacto com a membrana e começa a registar força. A aquisição da força exercida é efectuada em função do tempo e da distância percorrida.

Os valores da tensão foram obtidas através da equação 2.1, uma vez que a tensão é o resultado da força aplicada sobre uma determinada área.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2.1)$$

Onde,  $\sigma$  é a tensão (Pa);  $F$  força exercida em Newton (N) e  $S$  a área da secção recta em (m<sup>2</sup>).

Uma vez calculado o valor da tensão foram então determinados os valores do alongamento pela equação 2.2.

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_i}{l_i} \quad (2.2)$$

Onde,  $\varepsilon$  é o alongamento;  $l_f$  é a distância final (m),  $l_i$  a distância inicial (m).

### 2.2.6 Permeação gasosa

A avaliação da permeabilidade dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  através das membranas com diferentes concentrações de MOFs é essencial, pois o objectivo final é separação e a captura de  $\text{CO}_2$  de correntes de pós- combustão.

Os ensaios de permeação gasosa foram efectuados recorrendo a uma instalação semelhante à representada na figura 2.3

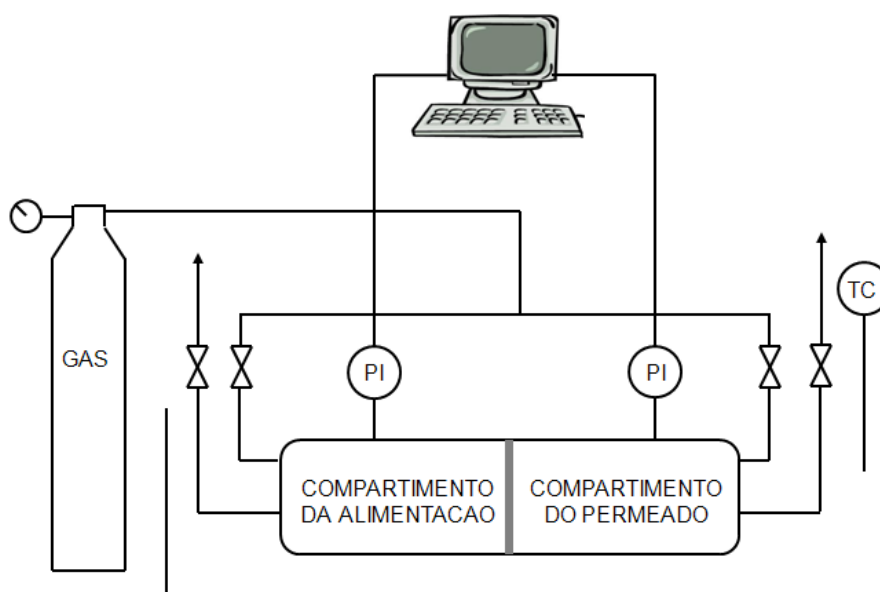


Figura 2.3: Instalação para ensaios de permeação aos gases (transdutores de pressão (PI); termóstato (TC)).

O sistema é constituído por dois compartimentos idênticos em aço inox, um banho com um termóstato (*Haake C10*, Alemanha), dois transdutores de pressão (*Druck PCDR 910* modelos 99166 e 991675, Reino Unido), uma placa de aquisição de dados *National Instruments- NI USB 6009* e um computador. Entre os dois compartimentos (alimentação e permeado) coloca-se uma membrana de 7 cm de diâmetro. O procedimento experimental consiste em pressurizar ambos os compartimentos com o gás em estudo, durante um certo tempo. A válvula do permeado é aberta de forma a exercer uma força motriz com uma diferença de pressão entre ambos os compartimentos, de sensivelmente 0,5 bar. A medida da pressão dos compartimentos é feita através dos transdutores de pressão (PI), sendo a aquisição dos dados de pressão com o tempo registado no computador. Enquanto, a pressão na alimentação diminui, por outro lado a pressão no permeado tende a aumentar.

Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura constante de 30°C, e considerou-se o instante  $t_0$ , o momento imediato em que a força motriz é aplicada.

A permeabilidade aos gases foi determinada através das pressões obtidas no processo descrito acima, usando a seguinte expressão[19]:

$$\frac{1}{\beta} \times \ln \left( \frac{[P_{alim} - P_{perm}]_0}{[P_{alim} - P_{perm}]} \right) = P \times \frac{t}{l} \quad (2.3)$$

Onde  $P_{alim}$  e  $P_{perm}$  correspondem à pressão na alimentação e no permeado, respectivamente ( $P_a$ ),  $P$  é a permeabilidade ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo (s) e  $l$  a espessura da membrana (m). O  $\beta(\text{m}^{-1})$  é o parâmetro geométrico característico da célula representada na figura 2.3 e é dado pela seguinte expressão[19]:

$$\beta = A \times \left( \frac{1}{V_{alim}} + \frac{1}{V_{perm}} \right) \quad (2.4)$$

Em que  $A$  é a área da membrana ( $\text{m}^2$ ),  $V_{alim}$  é o volume do compartimento da alimentação e  $V_{perm}$  é o volume do compartimento do permeado, ambas em  $\text{m}^3$ . A permeabilidade é obtida representando graficamente os dados obtidos experimentalmente, com as coordenadas como  $\frac{1}{\beta} \times \ln \left( \frac{\Delta P_0}{\Delta P} \right)$  vs  $\frac{t}{l}$ , onde o declive corresponde à permeabilidade do gás.

A selectividade ideal ( $\alpha_{A/B}$ ) pode ser relacionada com a permeabilidade de dois componentes puros A e B, através da expressão:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.5)$$

## Capítulo 3

# Resultados e Discussão

### 3.1 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A fim de avaliar a morfologia das membranas, estas foram analisadas superficialmente e em corte utilizando o FEG-SEM. As membranas foram preparadas, tal como se descreveu na secção 2.2.2. A figura 3.1, mostra as imagens de SEM de superfície e de corte da membrana de Matrimid<sup>®</sup>. As imagens apresentam uma morfologia sem sinais de deformação plástica nem aglomerados, que é comum para as membranas deste polímero[11]. Na figura 3.1(b), aparecem como se fossem aglomerados, mas isto foi devido ao corte feito com tesoura, referido anteriormente. A figura 3.2, mostra as imagens de superfície e do corte

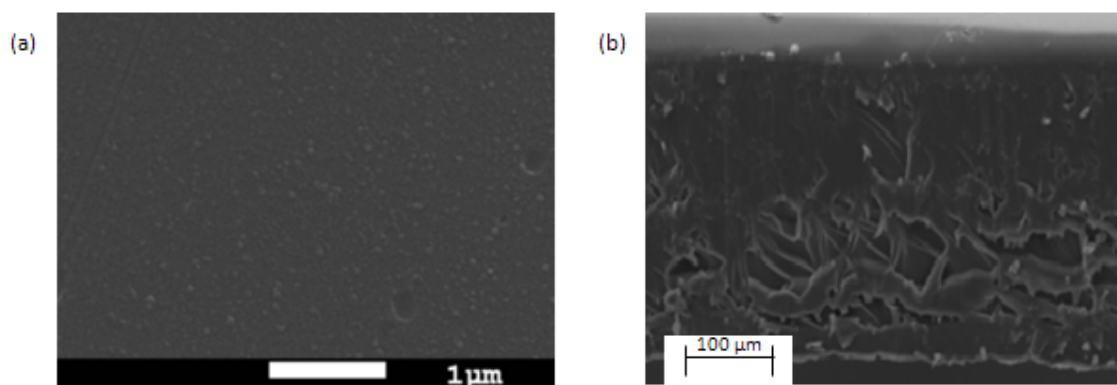


Figura 3.1: Imagens de superfície (a) e do corte (b) da membrana de Matrimid<sup>®</sup> obtidos por SEM.

das membranas de 10, 20 e 30% (m/m) do MOF MIL-101/Matrimid<sup>®</sup>. As imagens da superfície das membranas (3.2 a, b, c) e do corte (3.2 d, e, f) revelam uma membrana



densa e sem grandes defeitos.

A morfologia do corte revela formação de cavidades circulares e de longas veias de polímero com aumento de deformação plástica. Existe um padrão de cratera e no centro destas crateras estão os cristais de MOF. As partículas do MOF estão homogeneamente distribuídas na matriz de Matrimid<sup>®</sup>, o que indica uma boa compatibilidade entre o MOF e o polímero. Desta forma conseguiu-se facilmente uma boa dispersão e contacto/ interação entre o polímero e o MIL-101[11]. As partículas de MOF estão bem distribuídas por toda a espessura da membrana como se verifica na secção do corte .

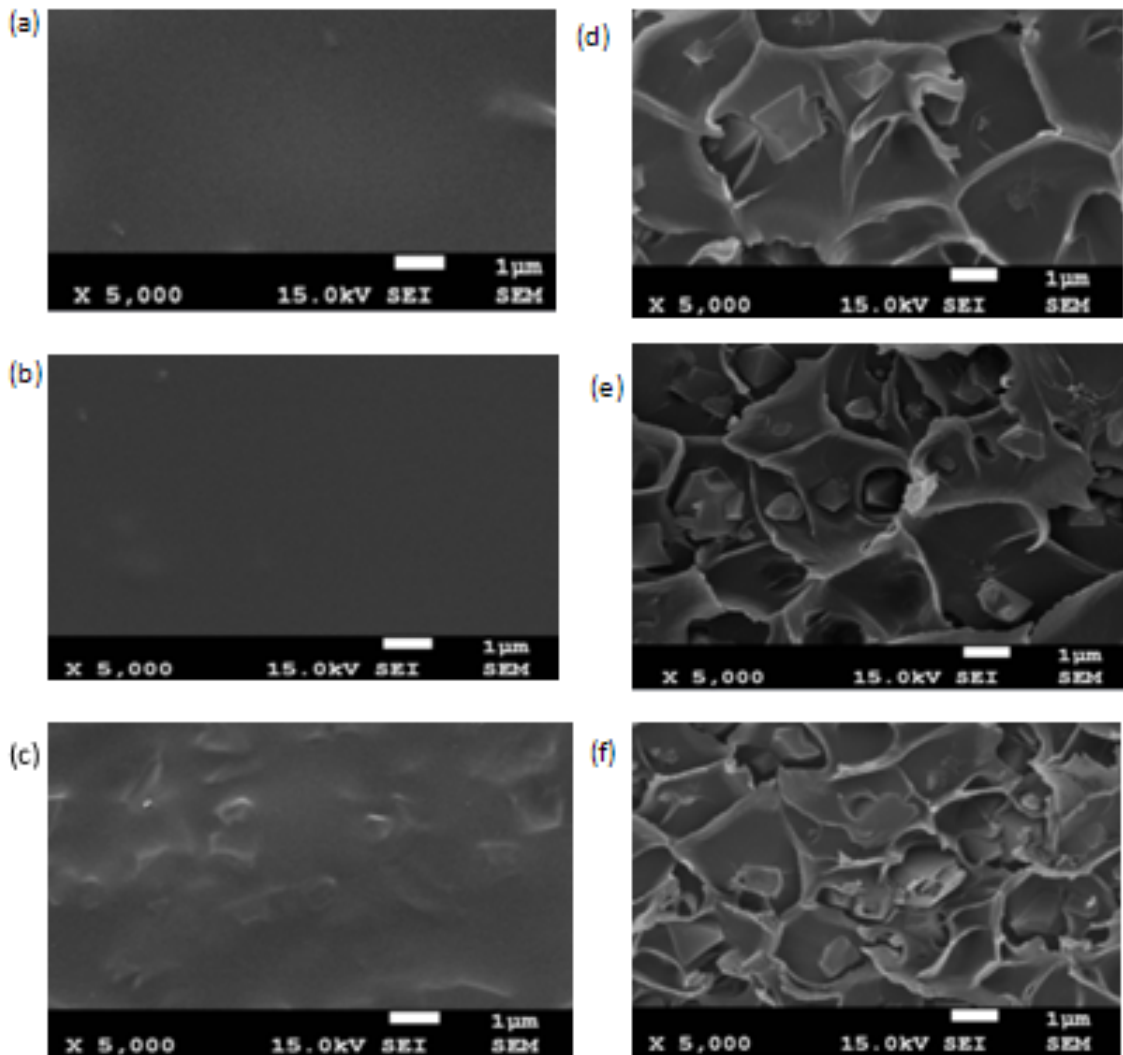


Figura 3.2: Imagens de superfície (a, b, c), e do corte (d, e, f) de 10,20 30% (m/m) de MIL-101/Matrimid<sup>®</sup>, respectivamente obtidos por SEM.

### 3.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Tal como foi referido anteriormente, as membranas preparadas foram caracterizadas por DSC, a fim de determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Os termogramas de DSC das membranas estudadas estão representadas em anexo no apêndice A. Apenas as variações acima de 50°C são mostradas na figura porque não há qualquer inflexão detectável a baixas temperaturas no termograma.

Os resultados mostram que existe uma transição térmica brusca a 327°C para a membrana de Matrimid<sup>®</sup>, e a esta transição designa-se de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Na tabela 3.1 estão apresentados os valores da temperatura de transição vítrea das membranas estudadas. Para as membranas de 10-30% (m/m) de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>, os resultados obtidos demonstram que a  $T_g$  aumenta ligeiramente com o aumento da concentração do MOF. Verifica-se que o valor de  $T_g$  obtido para o Matrimid<sup>®</sup> está de acordo com a literatura ( $T_g$  de Matrimid<sup>®</sup> é 313 °C)[11, 20].

Tabela 3.1: Temperatura de transição vítrea

| Membranas                          | $T_g$ (°C) |
|------------------------------------|------------|
| Matrimid <sup>®</sup>              | 327        |
| 10% MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> | 329        |
| 20% MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> | 334        |
| 30% MIL-101/ Matrimid <sup>®</sup> | 333        |

### 3.3 Termogravimetria

Foram realizados estudos de termogravimetria das membranas de Matrimid<sup>®</sup> e das membranas com o MOF MIL-101, com o objectivo de avaliar a sua estabilidade. As curvas de TGA obtidas estão representadas na figura 3.3. Foi representada o peso da membrana (%) em função da temperatura (°C) para a membrana de Matrimid<sup>®</sup> e para as membranas com diferentes concentrações de MIL-101.

No intervalo considerado (17-70°C), a membrana começa a perder peso, verificando-se uma perda de peso para todas as membranas, que pode ser atribuído à água retida nos poros. Pode dizer-se que esta perda de material segue a seguinte ordem para os dois tipos de membranas testadas: 0% < 10% < 20% < 30%. Na membrana de 30% MIL-

101/Matrimid<sup>®</sup>, a perda de peso é bastante superior em relação as outras concentrações de MIL-101. Pode-se ver este efeito mais pormenorizadamente nas figuras 3.3 b) e c).

A temperatura de decomposição ( $T_d$ ) da membrana de Matrimid<sup>®</sup> começa a 490°C.

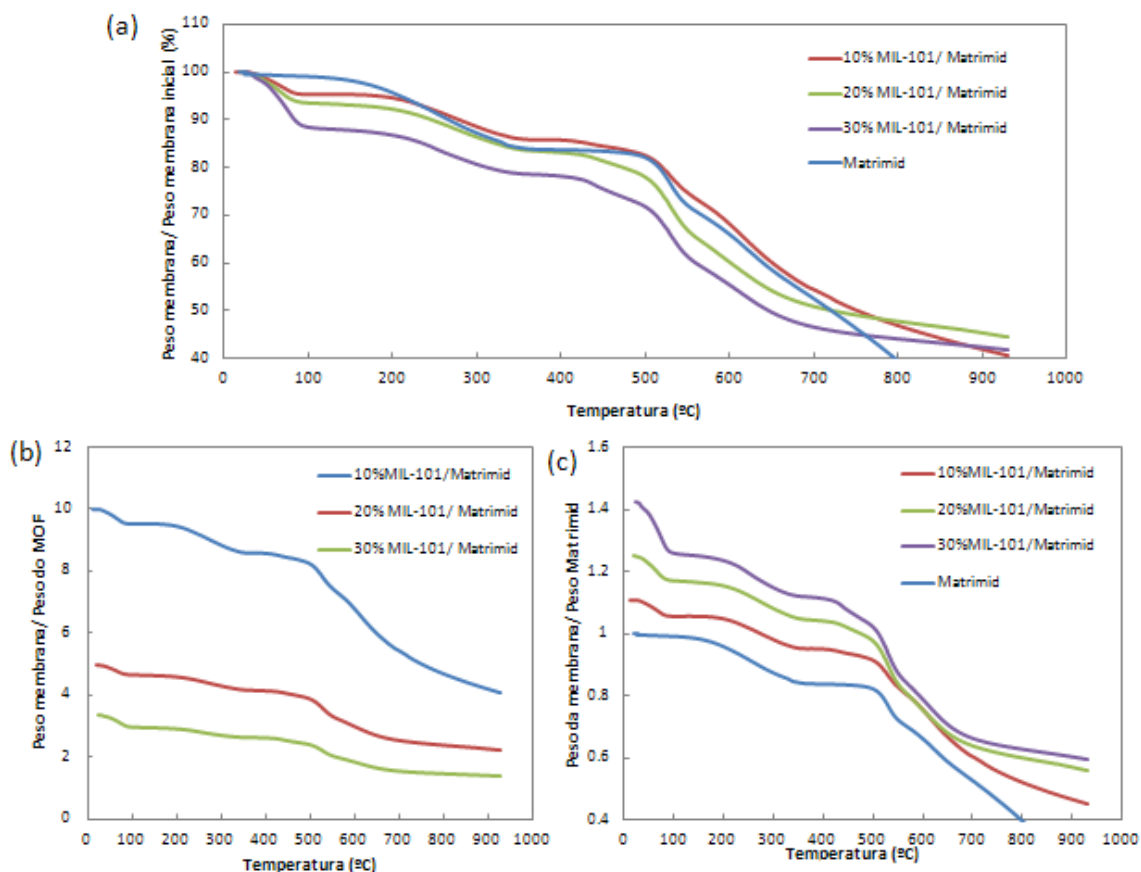


Figura 3.3: TGA das membrana de Matrimid<sup>®</sup> e MIL-101/Matrimid<sup>®</sup> de 10-30% (m/m): (a) Peso da membrana/ Peso da membrana inicial (%), (b) Peso da membrana/ Peso do MOF e (c) Peso da membrana/ Peso de Matrimid<sup>®</sup>, em função da temperatura

Basu *et al.* obtiveram resultados similares ( $T_d$  de Matrimid<sup>®</sup> começa por volta de 487°C) [15]. A temperatura de decomposição aumenta com o aumento da concentração de MOF para 496, 503 e 510 °C para as membranas de MIL-101/Matrimid<sup>®</sup> com concentração de 10, 20 e 30% (m/m), respectivamente. A figura 3.3 (a) mostra que a partir de 600°C a decomposição é muito acentuada para a membrana de Matrimid<sup>®</sup>, enquanto que para as membranas contendo MOF o peso tende a estabilizar, atingindo quase um patamar. Estes resultados sugerem um aumento da estabilidade térmica nas membranas que pode ser atribuído a alta estabilidade térmica de MOF e à existência de uma forte interação

entre o MOF e o polímero[15]. Este efeito diminui com o aumento da concentração de MOF.

### 3.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram estudadas, efectuando-se ensaios de perfuração. Não foi possível realizar ensaios de extensão, uma vez que seria necessário um texturómetro com capacidade superior a 50 N (*Newton*). Na secção 2.2.5, encontra-se a descrição experimental deste ensaio. O ensaio de perfuração dá-nos a força exercida (N) pela distância percorrida (mm) pela sonda até ao momento da ruptura. Os resultados recolhidos foram posteriormente tratados, e determinou-se a tensão e o alongamento na ruptura tendo em conta a espessura da membrana, uma vez que apresenta um grande impacto neste tipo de teste. A espessura foi medida com um micrómetro em vários pontos da amostra e determinou-se o valor médio.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.2. Pode verificar-se que tanto a tensão como o alongamento à ruptura diminuem com o aumento da concentração de MOF, o que poderá ser devido à presença dos cristais do MOF, que provoca a deformação plástica. Obtém-se uma membrana menos flexível, mais frágil e consequentemente, exigindo menos força para a ruptura. Este efeito aumenta com a presença de cristais de MOF. No appendix A.10, esta representada o gráfico das propriedades mecânicas.

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas das membranas com diferentes concentrações de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>

| MOF/Matrimid <sup>®</sup> | Concentração de MOF (w/w) | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | Tensão na ruptura (MPa) | Alongamento na ruptura(%) |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| MIL-101                   | 0%                        | 120 $\pm$ 15                | 14.89 $\pm$ 4.00        | 12.76 $\pm$ 3.00          |
|                           | 10%                       | 70 $\pm$ 8                  | 3.98                    | 4.14                      |
|                           | 20%                       | 90 $\pm$ 14                 | 2.82                    | 1.69                      |
|                           | 30%                       | 70 $\pm$ 0                  | 2.00                    | 2.81                      |

### 3.5 Permeação gasosa

Foram testadas membranas contendo 10, 20 e 30% (m/m) de partículas de MIL-101 nas mesmas condições a fim de determinar a permeabilidade aos gases  $N_2$  e  $CO_2$  e a sua respectiva selectividade ideal  $CO_2/N_2$ .

Todas as permeabilidades foram calculadas de acordo com a equação 2.3, tendo em conta os valores da pressão dos compartimentos da alimentação e do permeado, a espessura da membrana e a geometria da célula usada. Na figura 3.4, estão representadas a permeabilidade aos gases puros obtidos neste trabalho a 30°C e 0.5 bar das membranas de Matrimid® e de MIL-101/ Matrimid® em função da concentração de MIL-101.

Os valores de permeabilidade encontram-se na tabela A.1, em anexo.

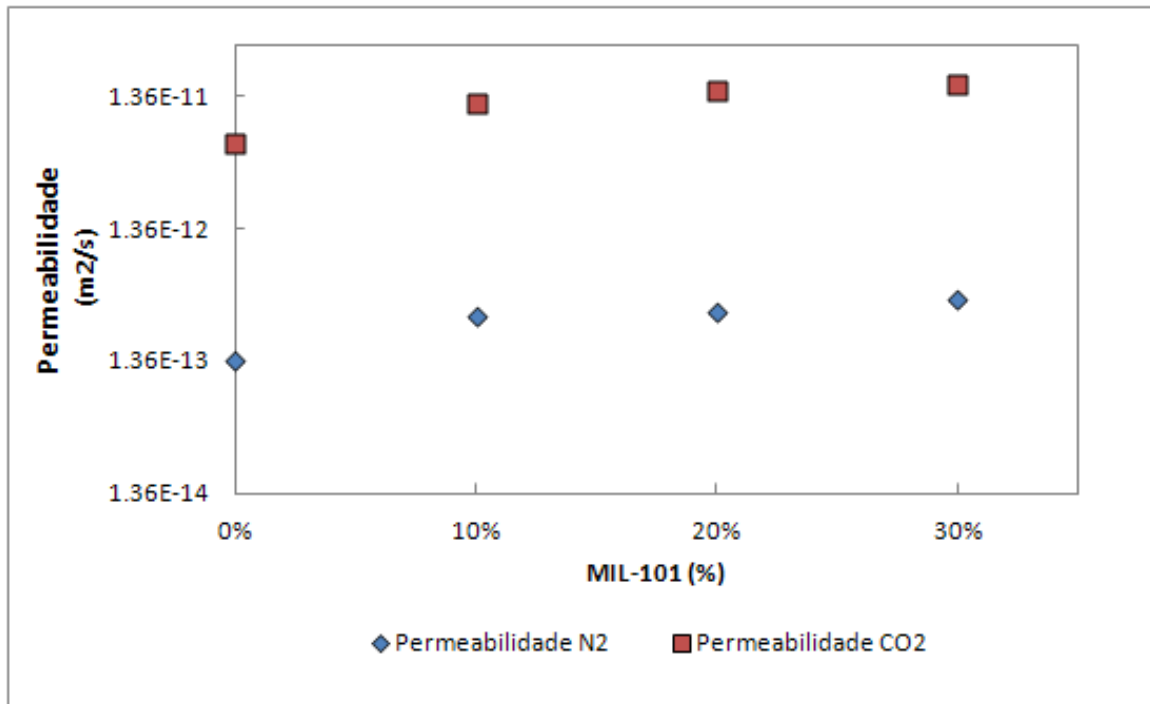


Figura 3.4: Permeabilidade de  $CO_2$  e  $N_2$  das membranas de Matrimid® e MIL-101/ Matrimid® com diferentes concentrações de MIL-101 .

Y. Zhang *et al.*[11] e E.V. Perez *et al.*[16] estudaram a permeação gasosa em membranas de Matrimid®, obtendo valores concordantes com os obtidos nesta tese ( $P_{CO_2} = 7.47 \times 10^{-12} m^2/s$  e  $P_{N_2} = 2.08 \times 10^{-13} m^2/s$ ). Pela análise da figura verifica-se um aumento da permeabilidade com a concentração de MOF, para os gases  $CO_2$  e  $N_2$ . A percentagem do aumento da permeação em 30 % (m/m) de MIL-101/ Matrimid® para  $N_2$  e  $CO_2$  é de 189 e 176%

respectivamente, em relação ao polímero de Matrimid<sup>®</sup> testado. No caso de CO<sub>2</sub> há um aumento na permeabilidade de  $6.10 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s (Matrimid<sup>®</sup>), para  $1.68 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (30% (m/m) de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>). Isto sugere que os cristais do MIL-101 facilitam o transporte do gás, devido à sua elevada área de superfície de Langmuir ( $A_{Langmuir} = 5900$  m<sup>2</sup>/s), às interações electrostáticas, e à grande afinidade do CO<sub>2</sub> com o grupo hidroxilo de MIL-101.

Como pode ser observado, em todas as membranas a permeabilidade de CO<sub>2</sub> é sempre superior a permeabilidade de N<sub>2</sub>, isto deve-se a maior solubilidade do dióxido de carbono na matriz do polímero. A tabela 3.3, resume a selectividade ideal obtida das membranas de Matrimid<sup>®</sup> e de MIL-101/Matrimid<sup>®</sup>.

Tabela 3.3: Selectividade ideal CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para as membranas de Matrimid<sup>®</sup> e MIL-101/Matrimid<sup>®</sup>

| MOF     | Selectividade                   |
|---------|---------------------------------|
| MIL-101 | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> |
| 0%      | 45                              |
| 10%     | 40                              |
| 20%     | 47                              |
| 30%     | 43                              |

Resultados similares foram também observados na literatura com o MOF-5 ( $\alpha_{CO_2/N_2}$  é de 39).

De um modo geral os ensaios de permeação gasosa confirmaram que as partículas do MIL-101 contribuíram para o aumento da permeação gasosa, através do aumento da solubilidade do gás na membrana com MOFs. Em relação à selectividade ideal, esta não se altera significativamente e permanece quase constante. Por exemplo, a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de Matrimid<sup>®</sup> é de 45 e em 30 % (m/m) de MOF, a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> é de 43, o que mostra que o MOF não teve efeito na selectividade.



## Capítulo 4

# Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta tese, teve como objectivo o desenvolvimento de membranas com MOFs para a separação de gases. Para isso, foram preparadas membranas densas de Matrimid<sup>®</sup> e membranas de Matrimid<sup>®</sup> com 10-30% (m/m) do MOF MIL-101.

O protocolo usado para preparar as membranas resultou numa boa distribuição de MOF no polímero. A incorporação do MIL-101 na membrana de Matrimid<sup>®</sup> fez com que se observasse um aumento nas propriedades térmicas o que confirma o bom contacto/interacção do MOF na interface do polímero, verificadas através das imagens do SEM. Por outro lado, verificou-se uma diminuição das propriedades mecânicas, revelando ser uma membrana mais frágil e menos flexível.

Relativamente à permeação gasosa, os resultados mostram que a permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> aumentam com o aumento da concentração de MOF. Comparando a permeabilidade da membrana de Matrimid<sup>®</sup> e das membranas de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>, estas apresentam uma permeabilidade mais elevada face às de Matrimid<sup>®</sup>.

A alta permeabilidade do CO<sub>2</sub> em relação ao N<sub>2</sub> é atribuída à forte interacção com o MIL-101, e à alta solubilidade de CO<sub>2</sub> na membrana devido às propriedades estruturais do MIL-101. Mas em relação à selectividade ideal o MOF estudado não teve efeito, permanecendo quase constante. O aumento da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, deve ser um método de reforço na selectividade CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>.

Os resultados mostram que estas membranas tem potencial, exibindo excelente desempenho para a aplicação em separação e captura do dióxido de carbono de correntes gasosas.



## 4.1 Trabalho Futuro

Apresentam-se algumas sugestões para trabalho futuro, a fim de melhorar o estudo efectuado:

- a)* Estudar a eficiência das membranas com diferentes concentrações de MOF a temperaturas mais elevadas (50°C e 80°C), a fim de avaliar o efeito da temperatura na permeabilidade e na selectividade do processo de permeação gasosa;
- b)* Verificar se as propriedades das membranas se mantêm para percentagens de MOF ainda mais elevada, superiores a 30%(m/m);
- c)* Usar outros polímeros na preparação das membranas em especial polímeros mais flexíveis, nomeadamente PVAc;
- d)* Estudar a separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, pois é importante para o processamento de gás natural e de biogás;
- e)* Estudar o processo de separação usando diferentes misturas binárias, variando as composições de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, tendo em conta o tipo de processo e a gama de concentrações utilizada.

# Bibliografia

- [1] Jian-Rong Li, Ryan J. Kuppler, and Hong-Cai Zhou. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1477–1504, 2009.
- [2] Roberta Quadrelli and Sierra Peterson. The energy climate challenge: Recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. *Energy Policy*, 35(11):5938 – 5952, 2007.
- [3] U.S Energy Information Administration. Carbon dioxide emissions. <http://www.eia.gov/oiaf/1605/ggrpt/carbon.html#total>, April 2012.
- [4] Scottish Carbon Capture and Storage. Fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change:. [http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/syr/en/contents.html](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/contents.html), April 2012.
- [5] Large-Scale U.S. Unconventional Fuels Production and the Role of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies in Reducing Their Greenhouse Gas Emissions. *Energy Procedia*, 1(1):4225 – 4232, 2009.
- [6] Markus Lehner, Markus Ellersdorfer, Robert Treimer, Peter Moser, Vassiliki Theodoridou, and Hubert Biedermann. Carbon capture and utilization (ccu) ”verfahrenswege und deren bewertung”. *BHM Berg- und Huttenmannische Monatshefte*, 157:63–69, 2012. 10.1007/s00501-012-0056-1.
- [7] Jian-Rong Li, Yuguang Ma, M. Colin McCarthy, Julian Sculley, Jiamei Yu, Hae-Kwon Jeong, Perla B. Balbuena, and Hong-Cai Zhou. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(15-16):1791 – 1823, 2011.

- [8] Scottish Carbon Capture and Storage. Capture:. <http://www.geos.ed.ac.uk/sccs/public/what.html>, April 2012.
- [9] CCP. co<sub>2</sub> capture project:. [http://www.co2captureproject.com/co2\\_capture.html](http://www.co2captureproject.com/co2_capture.html), April 2012.
- [10] Hamidreza Sanaeepur, Abtin Ebadi Amooghin, Abdolreza Moghadassi, and Ali Kargari. Preparation and characterization of acrylonitrilebutadienestyrene/poly(vinyl acetate) membrane for CO<sub>2</sub> removal. *Separation and Purification Technology*, 80(3):499 – 508, 2011.
- [11] Yanfeng Zhang, Inga H. Musselman, John P. Ferraris, and Kenneth J. Balkus Jr. Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS. *Journal of Membrane Science*, 313(1-2):170 – 181, 2008.
- [12] Marcel Mulder. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic, second edition, 1996.
- [13] Srinivasan Natarajan and Partha Mahata. Metal-organic framework structures - how closely are they related to classical inorganic structures? *Chem. Soc. Rev.*, 38:2304–2318, 2009.
- [14] Pradip Chowdhury, Samuel Mekala, Frieder Dreisbach, and Sasidhar Gumma. Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152(0):246 – 252, 2012.
- [15] Subhankar Basu, Angels Cano-Odena, and Ivo F.J. Vankelecom. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 81(1):31 – 40, 2011.
- [16] Edson V. Perez, Kenneth J. Balkus Jr., John P. Ferraris, and Inga H. Musselman. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 328:165–173, 2009. .
- [17] Gerard Ferey. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, 37:191–214, 2008.

- [18] Xiao-Xian Huang, Ling-Guang Qiu, Wang Zhang, Yu-Peng Yuan, Xia Jiang, An-Jian Xie, Yu-Hua Shen, and Jun-Fa Zhu. Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks: supramolecular template-directed synthesis and accelerated adsorption kinetics for dye removal. *CrystEngComm*, 14:1613–1617, 2012.
- [19] E.L. CUSSLER. *DIFFUSION Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, second edition, November 1997.
- [20] Colin A. Scholes, Wen Xian Tao, Geoff W. Stevens, and Sandra E. Kentish. Sorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and water in matrimid 5218. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(4):2284–2289, 2010.
- [21] Setaram Instrumentation. Differential scanning calorimetry:. <http://www.setaram.com/High-Pressure-Differential-Scanning-Calorimetry-DSC-Calorimetry.htm>, April 2012.



# Anexos



## Apêndice A

# Técnicas de caracterização

### A.1 Espectroscopia electrónica de varrimento (SEM)

Por serem utilizados electrões a resolução obtida é muito superior a dos microscópios ópticos, conseguindo-se também elevadas profundidades de campo. A coluna do microscópio é mantida em vácuo, devido a facilidade com que os electrões são dispersados por gases. Estes electrões são emitidos por efeito de túnel. O feixe de electrões é focado por um conjunto de lentes, de forma a que, na amostra, se tenha uma sonda com apenas algumas dezenas de nanómetros de diâmetro. Junto à última lente (objectiva) existe um diafragma que permite o controlo final do tamanho do feixe na amostra. Um sistema de bobines de deflexão varre o feixe sobre a superfície da amostra, e o sinal que resulta da interacção do feixe com a amostra é utilizado para reproduzir a imagem num écran, em sincronia com o varrimento da amostra. As aberrações ópticas das lentes são parcialmente corrigidas por outras lentes, também magnéticas.

### A.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O transdutor *DSC 131* foi projectado usando a tecnologia *Plate -Shaped DSC rod* (ver figura A.1) e é constituído por liga de crómio. No forno, a amostra e a referência são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia estabelece-se entre os cadinhos através da base de liga de crómio. Os dados na forma de potencial eléctrico correspondem ao aumento da temperatura de ambos



os cadinhos no interior do forno. Na figura A.2 está representado o sistema do transdutor de *DSC 131* [21].



Figura A.1: Sensor para DSC

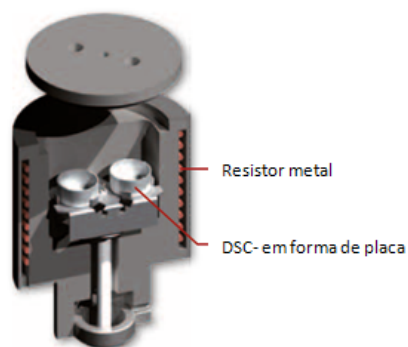


Figura A.2: Transdutor DSC 131.

Os cadinhos são de material altamente condutor de calor, como platina e até alumínio. Os cadinhos são colocados em cada lado da base de platina, permitindo assim o fluxo de calor entre a amostra e a referência.



Figura A.3: Cadinhos regulares.

A.2.1 Termogramas de DSC)

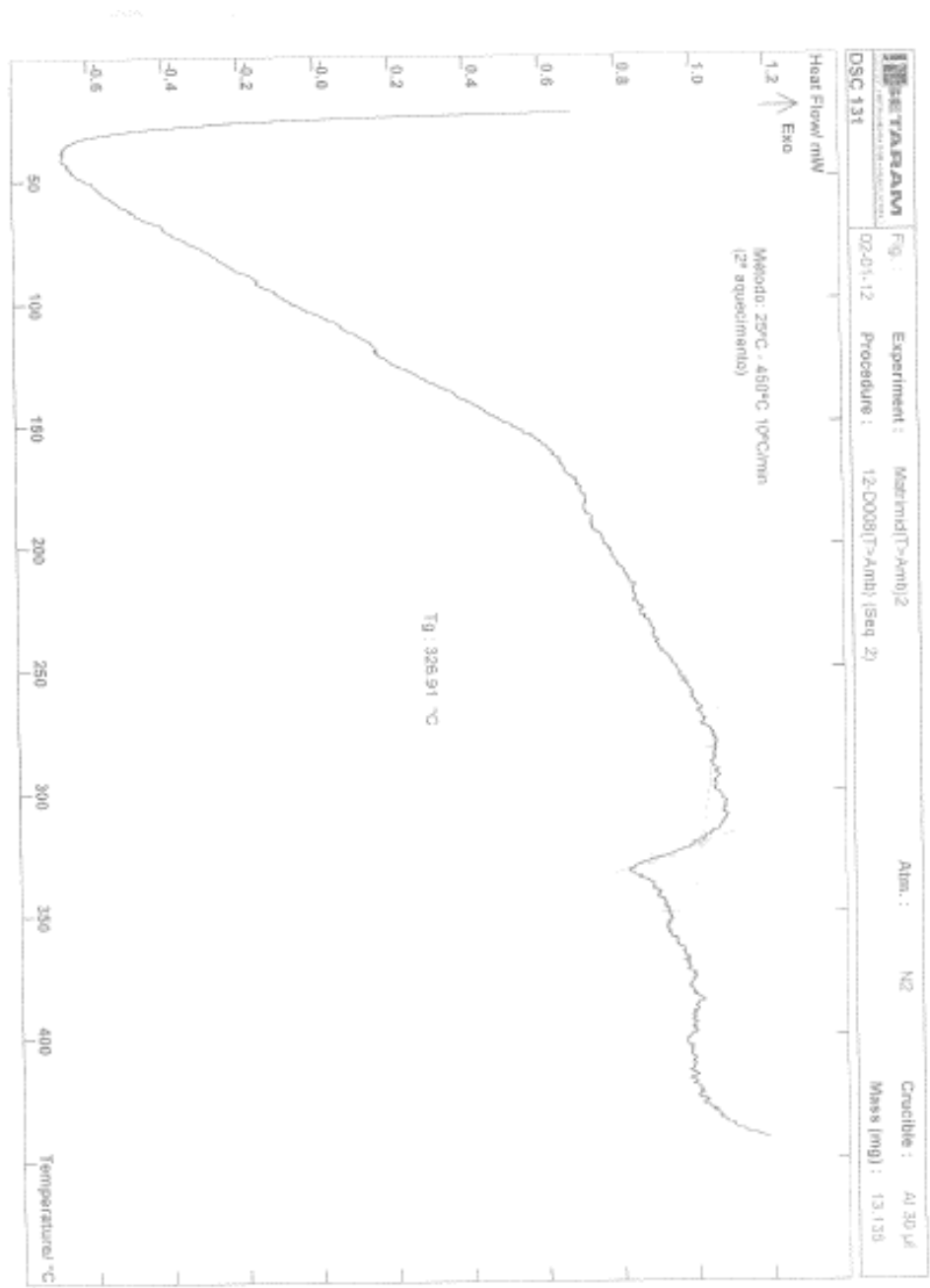


Figura A.4: DSC da membrana de Matrimid®.

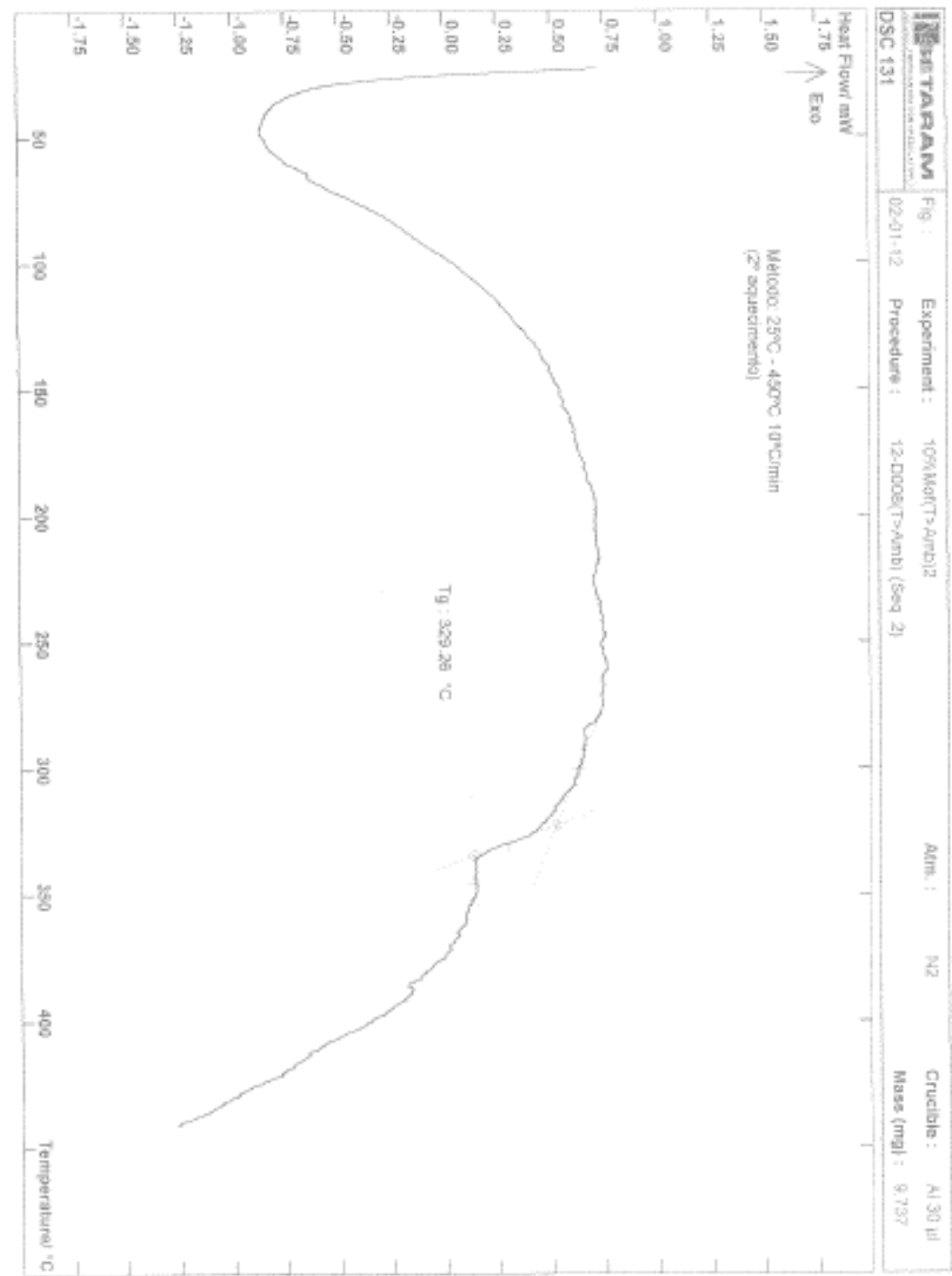


Figura A.5: DSC da membrana de 10%(m/m) de MIL-101/ Matrimid®.

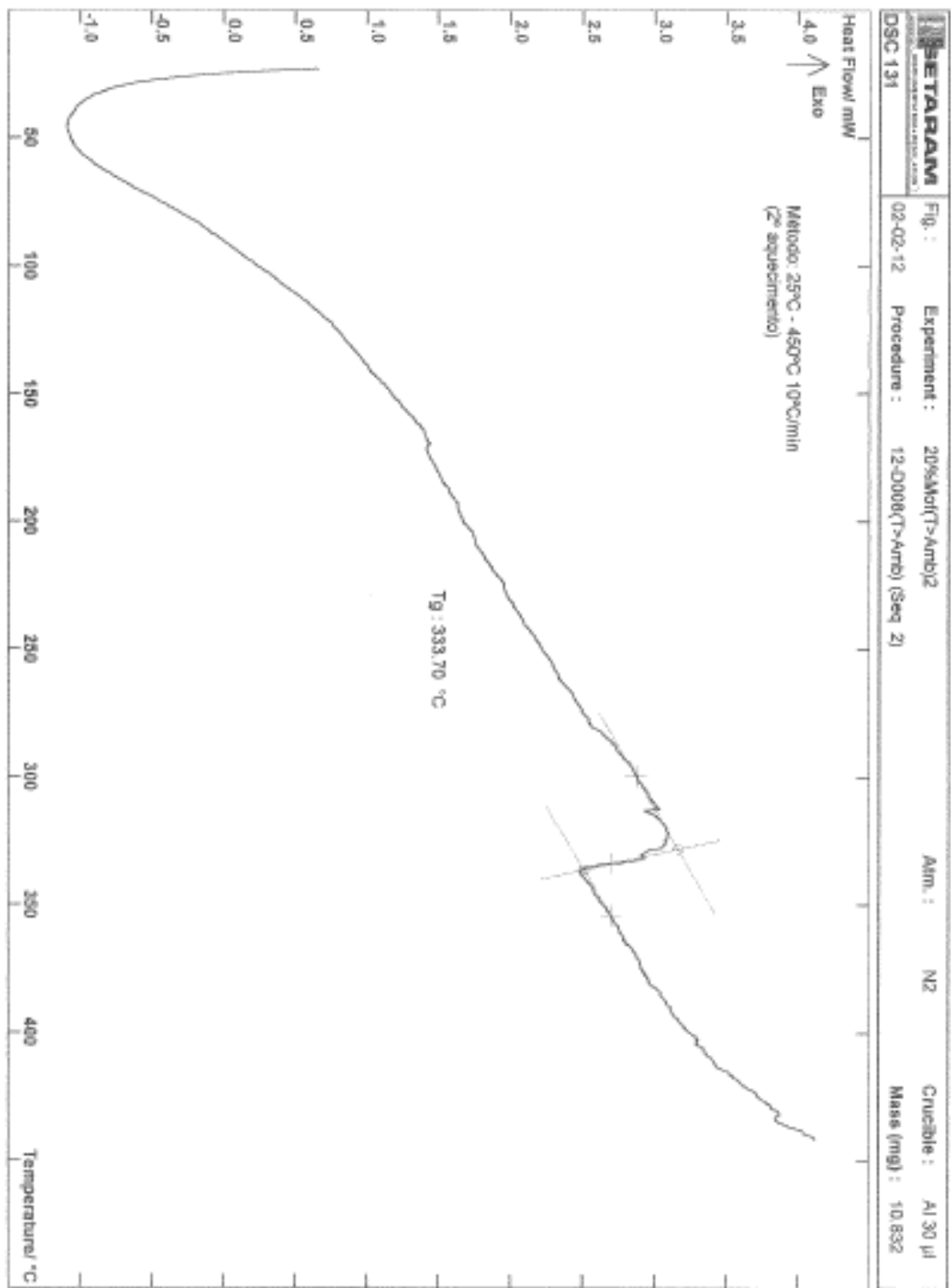


Figura A.6: DSC da membrana de 20%(m/m) de MIL-101/ Matrimid®.

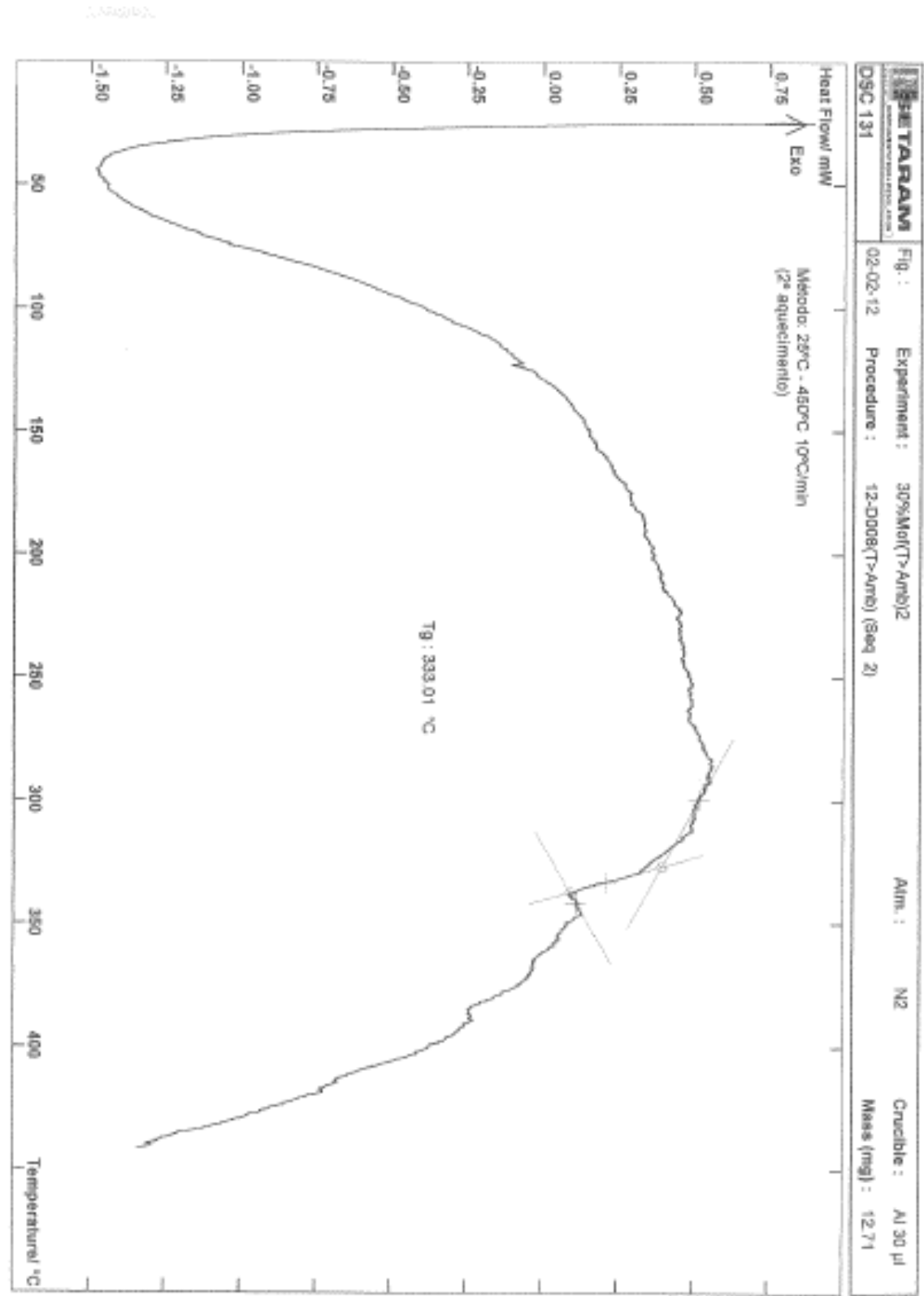


Figura A.7: DSC da membrana de 30%(m/m) de MIL-101/ Matrimid®.

### A.3 Permeação gasosa

Foi feito o estudo de permeação aos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , em membranas de Matrimid<sup>®</sup> e membranas com diferentes concentrações de MOF MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>. Os resultados estão na tabela A.1.

Tabela A.1: Permeabilidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  para as membranas de Matrimid<sup>®</sup> e MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>

| MOF     | Permeabilidade ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                        |
|---------|------------------------------------------|------------------------|
| MIL-101 | $\text{N}_2$                             | $\text{CO}_2$          |
| 0%      | $1.36 \times 10^{-13}$                   | $6.10 \times 10^{-12}$ |
| 10%     | $3.01 \times 10^{-13}$                   | $1.19 \times 10^{-11}$ |
| 20%     | $3.21 \times 10^{-13}$                   | $1.50 \times 10^{-11}$ |
| 30%     | $3.93 \times 10^{-13}$                   | $1.68 \times 10^{-11}$ |

No gráfico, está representada a equação 2.3, em que o declive corresponde à permeabilidade do gás através da membrana. O gráfico da figura A.8 corresponde à permeabilidade do  $\text{CO}_2$  através da membrana de 30% MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup>.

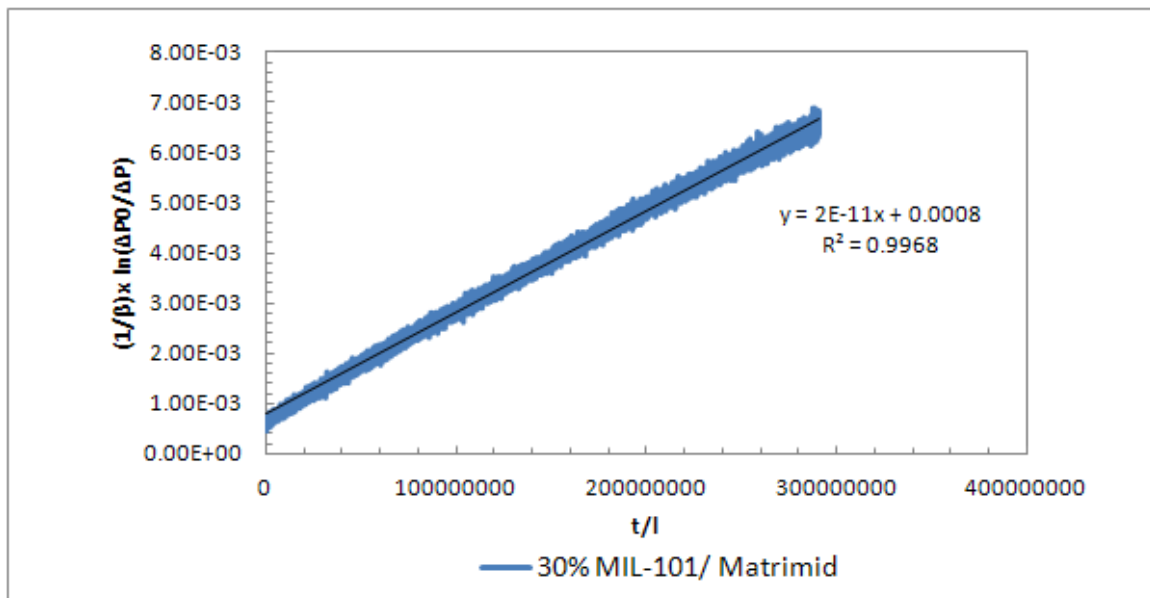


Figura A.8: Determinação da permeabilidade.

Na figura A.9 está representada a pressão na alimentação e no permeado em função do tempo.

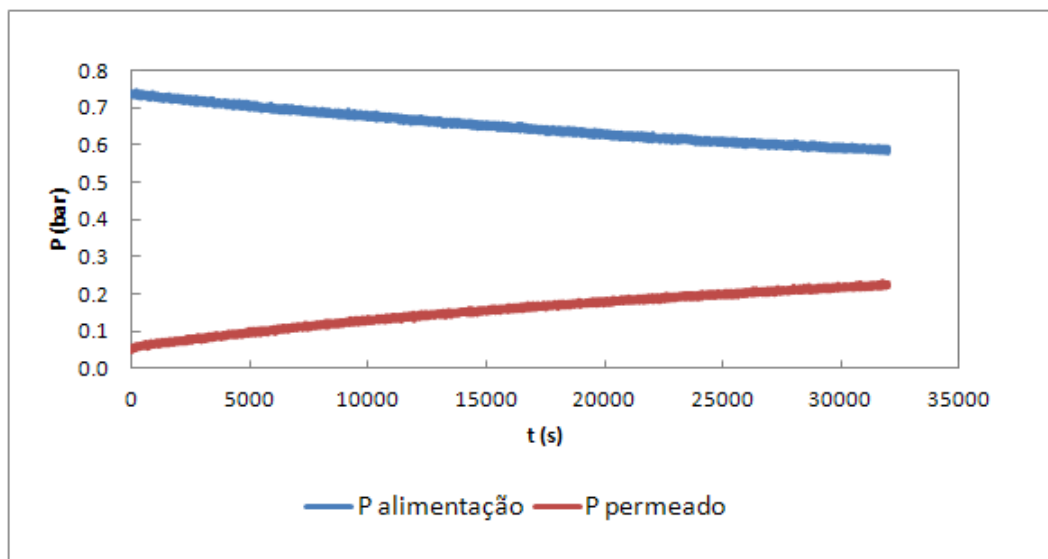


Figura A.9: Variação da pressão na alimentação e no permeado em função do tempo.

## A.4 Propriedades mecânicas

Na figura A.10 está representada a força exercida em função da distancia.

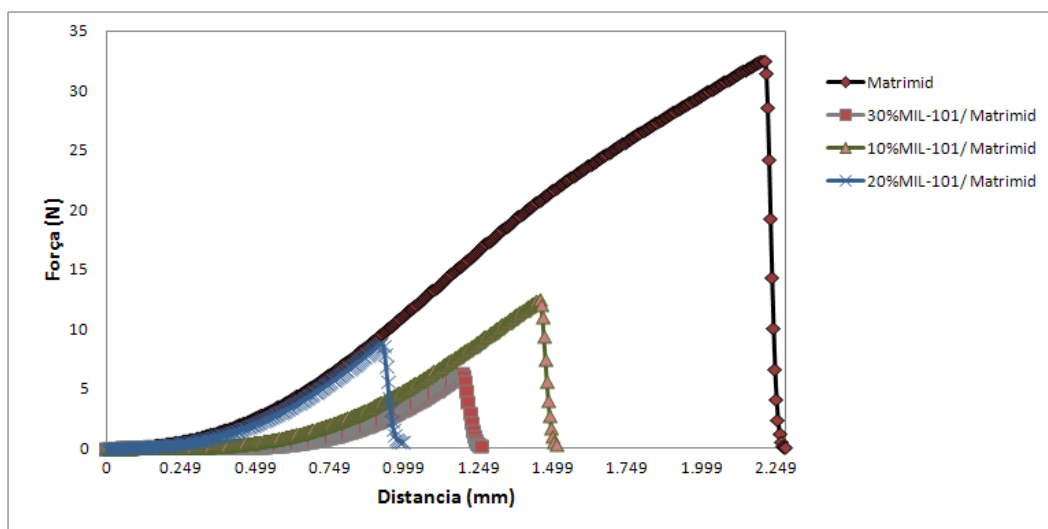


Figura A.10: Determinação das propriedades mecânicas.

