



André Filipe Lopes Portela

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caraterização de *Metal Organic Frameworks* (MOFs) e Carvão Ativado como meio para purificação do Biogás – Aplicações em adsorção e permeação

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

Orientador: Doutora Luísa A. G. Neves, FCT-UNL

Co-orientadores: Doutora Isabel A. A. C. Esteves, FCT-UNL

Doutor Rui P.P. L. Ribeiro, FCT-UNL

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT-UNL

Arguente: Prof. Doutor Vitor Manuel Delgado Alves, ISA-UL

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves, FCT-UNL

André Filipe Lopes Portela

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caraterização de *Metal Organic Frameworks* (MOFs) e Carvão Ativado como meio para purificação do Biogás – Aplicações em adsorção e permeação

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

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves, FCT-UNL

Co-orientadores: Doutora Isabel A. A.C. Esteves, FCT-UNL

Doutor Rui P. P. L. Ribeiro, FCT-UNL

Caraterização de novos *Metal Organic Frameworks* (MOFs) como meio para purificação do Biogás – Aplicações em adsorção e permeação

'Copyright'

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

Agradecimentos

Eu, André Portela, sinto-me extremamente grato pela oportunidade que me foi concebida de desfrutar de 6 meses excelentes alicerçados a uma orientação irrepreensível e fenomenal proveniente da experiência dos esplêndidos orientadores, Doutora Luísa Neves, Doutora Isabel Esteves e Doutor Rui Ribeiro.

Reconhecimento pelo apoio assim como pelo carinho, pelas críticas construtivas aliadas a uma experiência profissional invejável que se revelam altamente desafiantes para a realização de um trabalho de nível de exigência máximo.

De um modo formal, agradeço de uma forma especial às Doutoradas Luísa Neves e Isabel Esteves e ao Doutor Rui Ribeiro por abraçarem este projeto em conjunto comigo, e por me terem proporcionado uma experiência inesquecível na área de investigação. A força, a motivação e a partilha de experiências profissionais levaram-me a querer sempre mais e mais, esforçando-me a cada dia para atingir os objetivos propostos. Um grande e saudoso obrigado.

Ao Doutor Vitor Alves, do Instituto Superior de Agronomia, um louvável agradecimento pela disponibilidade demonstrada na realização de testes realizados neste instituto académico, assim como a sua prontidão e clareza nos esclarecimentos de dúvidas momentâneos ou via *e-mail*.

À Doutora Isabel Nogueira, do Instituto Superior Técnico, um enorme agradecimento pela eupatia e entusiasmo demonstrado na explicação clara e precisa na realização dos testes.

Um agradecimento especial acompanhado de um forte e sentido abraço às companheiras com quem dividia o laboratório e passava bons momentos, Carla Daniel, Carla Martins e Rita Ferreira, que se demonstraram disponíveis para o esclarecimento de qualquer tipo de dúvida.

Aos meus colegas e parceiros na conclusão da dissertação, André Oliveira, Ana Rita Nabais e Olga Sulim um enorme e forte abraço e um grande obrigado por me aturarem nos dias menos felizes, assim como pelo companheirismo e entreatura demonstrado no nosso grupo. Um agradecimento especial à minha colega estagiária e aprendiz das técnicas de permeação gasosa aplicadas nesta dissertação, Liliana Beatriz.

Por fim, e de um modo muito sentido, imortalizando os que mais me querem bem, agradeço aos meus avós e pais que sempre me ajudaram financeiramente para que esta etapa fosse concluída. Aos meus pais, avós, irmão e familiares, um abraço do tamanho do mundo carregado de amor e amizade, agradecendo por toda a força e esperança depositada em mim, e por de uma forma sobrenatural me ajudarem a nunca desistir e continuar esta longa caminhada. Aos meus amigos, agradeço pela amizade, por toda a força que me deram e pela confiança e motivação que sempre me transmitiram para eu concluir esta etapa obtendo um grau de elevado mérito alcançável pelos melhores.

A todos os mencionados e aos que participaram neste ciclo académico e pessoal, um enorme gesto de gratidão.

Dedicatória

Força, Foco e Fé, foram três palavras iniciadas por F que estimularam todo este percurso académico, e que hoje se Finaliza.

O culminar desta etapa académica que foi longa com vários altos e baixos, reflete em mim uma enorme satisfação e prazer, traduzidos num sorriso do tamanho do Mundo.

O projeto que abracei em parceria com as Doutoradas Luísa Neves e Isabel Esteves e Doutor Rui Ribeiro incide numa área “verde”, o que suscita um interesse enorme, visto ser um tema bastante relevante a nível Mundial que coloca em jogo a manutenção de um ecossistema habitável. Em busca de condições sustentáveis, dedico esta tese a todos os habitantes do planeta Terra.

Ao fim de cinco anos de percurso académico nesta instituição, passeando pela minha mente, foram vários os altos e baixos que vivi neste percurso, momentos esses que me motivaram sempre a ter mais força para triunfar, sendo competitivo comigo mesmo depositando toda a minha confiança em mim e traçando metas alcançáveis por vencedores. A todas as pessoas que participaram nesta história académica bonita, aos que participam ativamente na minha vida e com os quais gosto de partilhar bons momentos, que sempre me apoiaram com muito amor, carinho e compreensão, esta tese é fruto de todos esses momentos.

À minha família, em especial aos meus pais, avós e irmão, dedico esta tese aos momentos de amor, carinho e todos os afetos que me demonstraram durante toda a minha formação até à finalização desta etapa. Há 23 anos que me demonstram amor, que me dão força para alcançar os meus objetivos e me tornam uma pessoa cada vez mais ambiciosa. Aos restantes membros da família por tudo o que fizeram por mim, por todos os momentos familiares engraçados que vivi convosco, assim como pela paciência, força e motivação que demonstraram nos momentos menos bons, ajudaram-me a crescer e a tornar-me um homem responsável e maduro, por tudo isso, esta tese também vos pertence. De um modo muito emocional, dedico esta tese aos meus avós paternos que se encontram “entre as estrelas”, mas que nas noites mais claras e estreladas, quando me ponho a pensar e olho para o céu me transmitem força e me guiam para o caminho da felicidade.

Por último, concluo esta tese com um ditado “Grandes batalhas são feitas para grandes guerreiros”.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a relação entre os fenômenos de adsorção e de permeação gasosa na purificação de biogás, ao introduzir um adsorvente numa membrana polimérica (Matrimid®5218). Os adsorventes utilizados foram um *Metal Organic Framework* (MOF), ZIF-8, e um Carvão Ativado (CA).

O equilíbrio de adsorção dos gases puros, CO₂ e CH₄, no ZIF-8 foi estudado pelo método volumétrico numa gama de pressões dos 0 aos 16 bar e às temperaturas 30°C, 50°C e 80°C. O CA foi medido pelo método gravimétrico a 25°C e 50°C. Verificou-se que a quantidade adsorvida de CO₂ é superior à de CH₄ devido à sua maior afinidade com a superfície do adsorvente e menor diâmetro cinético.

Preparam-se membranas de matriz mista (MMMs) de polímero Matrimid®5218 com diferentes concentrações de ZIF-8 e de CA: 0%, 5%, 10%, 20% e 30% (p/p), para avaliar a capacidade de permeação gasosa ao CH₄ e CO₂ a 30°C. As membranas foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM), Termogravimetria (TG), ensaios de perfuração e medição de ângulos de contato. Para todas as membranas conclui-se que têm uma estrutura densa.

Pela impregnação de ZIF-8 obtiveram-se membranas hidrofóbicas e com CA membranas hidrofílicas. Verificou-se que o aumento da concentração de ZIF-8 nas membranas provoca a diminuição da resistência mecânica e o aumento da concentração de CA tem um efeito contrário. As membranas com ZIF-8 degradam-se a partir de $\pm 350^{\circ}\text{C}$ e as com CA a partir dos $\pm 410^{\circ}\text{C}$.

Nas membranas com ZIF-8 e com CA ocorre um aumento de permeabilidades até concentrações de 20% (p/p). As permeabilidades obtidas para as membranas de CA são superiores às obtidas para as de ZIF-8 e a seletividade ideal aumenta com o aumento da percentagem de impregnação de ZIF-8 e de CA.

Devido à maior capacidade de adsorção do CA e pelas propriedades das membranas após a sua incorporação, verificou-se que o CA apresenta uma melhoria na *performance* para a purificação do biogás.

Palavras-Chave: Purificação do Biogás, *Metal Organic Frameworks* (MOFs), ZIF-8, Carvão Ativado, Adsorção, Permeação Gasosa

Abstract

The work developed in this thesis aimed at the study of the relationship between the phenomena of adsorption and permeation in biogas purification by introducing an adsorbent into a polymeric membrane (Matrimid®5218). The adsorbents used were the Metal Organic Framework (MOF), ZIF-8 and Activated Carbon (AC).

The adsorption equilibrium of the pure gases, CO₂ and CH₄, on ZIF-8 was studied by volumetric method in a range of pressures from 0 to 16 bar and at temperatures of 30°C, 50°C and 80°C. AC was measured by gravimetric method at 25°C and 50°C. The amount absorbed of CO₂ was higher to the CH₄, due to its higher affinity with the adsorbent surface and smaller kinetic diameter.

Matrimid®5218 membranes were prepared with different concentrations of ZIF-8 and AC: 0%, 5%, 10%, 20% and 30% (w/w). Membranes were characterized through Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric (TG) assays, puncture tests, contact angle measurements and gas permeation assays for CH₄ and CO₂ at 30°C.

The prepared membranes were dense. The impregnation of membranes with ZIF-8 makes the membranes hydrophobic and with AC makes them hydrophilic. It was verified that the increase of ZIF-8 concentration in the membranes produces the decrease of its mechanical resistance, but in the other hand, the increase in AC concentration as an opposite effect. Membranes with ZIF-8 suffer degradation starting at ± 350°C and AC at ± 410°C. CO₂ presents a higher permeability than CH₄. In membranes with ZIF-8 and AC, there was an increase in the permeabilities until concentrations of 20% (w/w). The permeabilities obtained for the AC membranes were higher than those obtained with ZIF-8 and the ideal selectivity suffers an increase with the increase of impregnation concentration of ZIF-8 and AC.

Due to the higher adsorption capacity of the AC and to the characteristics exhibited by the membranes after its incorporation, it was found that AC presents a promising performance in biogas purification.

Keywords: Biogas Purification, Metal Organic Frameworks (MOF), ZIF-8, Activated Carbon, Matrimid®5218, Adsorption, Gaseous Permeation

Índice Geral

1. Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Estrutura da Tese	4
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1. Biogás.....	5
2.2. Adsorção.....	6
2.2.1. Fenómeno e Fundamentos.....	6
2.2.2. Adsorventes.....	9
2.2.3. Metodologias de Medidas de Equilíbrio de Adsorção.....	14
2.2.4. Metodologia de Purificação de Biogás.....	15
2.3. Permeação Gasosa.....	16
3. Materiais e Métodos.....	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Equilíbrio de Adsorção Gasosa	22
3.2.1. Picnometria de Hélio (He)	22
3.2.2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K.....	22
3.2.3. Metodologia Experimental de Adsorção	22
3.2.4. Calibração da Unidade Volumétrica	24
3.2.5. Medição de Equilíbrio de Adsorção.....	25
3.3. Preparação e Caraterização das Membranas.....	27
3.3.1. Preparação das Membranas	27
3.3.2. Caraterização das Membranas	28
4. Resultados Experimentais e Discussão	35
4.1. Equilíbrio de Adsorção Gasosa	35
4.1.1. Picnometria de Hélio (He)	35
4.1.2. Isotérmica de adsorção N ₂ a 77 K no ZIF-8.....	36
4.1.3. Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ e CH ₄	37
4.2. Caraterização das Membranas.....	49
4.2.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	49
4.2.2. Medição de Ângulos de Contato	54
4.2.3. Ensaio de Perfuração	56

4.2.4.	Termogravimetria (TG)	60
4.2.5.	Ensaio de Permeação Gasosa ao CO ₂ e CH ₄	62
5.	Conclusão e Trabalho Futuro	71
5.1.	Conclusão	71
5.2.	Trabalho futuro	73
6.	Bibliografia	75
7.	Anexos	A
7.1.	Calibração da Unidade Volumétrica/Manométrica para Medição de Equilíbrio de Adsorção	A
7.2.	Medição do Equilíbrio de Adsorção	D
7.3.	Resultados da Medição do Equilíbrio de Adsorção	F
7.4.	Microscopia de Varrimento Eletrónico (SEM)	L
7.5.	Ensaio de Perfuração	O
7.6.	Permeação Gasosa	S

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Fenómeno de adsorção e dessorção	7
Figura 2.2 - Classificação IUPAC das isotérmicas de adsorção física	9
Figura 2.3 - Construção estrutural do MOF de uma unidade unidimensional para uma unidade tridimensional	11
Figura 2.4 - Estrutura dinâmica apresentada por 3 tipos de MOFs	12
Figura 2.5 - Geometria dos íões metálicos e dos ligandos orgânicos	13
Figura 2.6 - Estrutura cristalina do ZIF-8.....	14
Figura 2.7 - Sequência de passos apresentados pelo Ciclo de Skarstrom para PSA.....	16
Figura 2.8 - Esquema representativo de Permeação através duma Membrana	17
Figura 2.9 - Relação entre seletividade CO ₂ /CH ₄ e permeabilidade de CO ₂ descrito por Robeson	19
Figura 3.1 - Forno com células de adsorção.....	23
Figura 3.2 - Instalação de Adsorção (a) linha 1 e 2; (b) linha 1	23
Figura 3.3 - Esquema da instalação de adsorção.....	23
Figura 3.4 – Células de adsorção (A) cell1 e cell2; (b) interior da cell1 cheia de adsorvente	24
Figura 3.5 - Texturómetro equipado para ensaios de perfuração.....	30
Figura 3.6 - Esquema da instalação usada nos ensaios de permeação gasosa.....	31
Figura 4.1 - Distribuição do tamanho de poros obtida por Picnometria de He	36
Figura 4.2 - Isotérmica de N ₂ a 77 K do ZIF-8	37
Figura 4.3 - Isotérmicas de adsorção de CH ₄ a 30°C em ZIF-8.....	39
Figura 4.4 - Isotérmicas de adsorção do CO ₂ a 30°C em ZIF-8	40
Figura 4.5 - Isotérmicas de adsorção total de CH ₄ a 30°C, 50°C e 80°C em ZIF-8.....	41
Figura 4.6 - Isotérmicas de adsorção total de CO ₂ a 30°C, 50°C e 80°C em ZIF-8.....	42
Figura 4.7 – Seletividade do ZIF-8 em Função da Pressão.....	43
Figura 4.8 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO ₂ a 30°C em ZIF-8- Comparação do método gravimétrico com o método volumétrico.....	44
Figura 4.9 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção total de CH ₄ a 25°C e 50°C no CA.....	45
Figura 4.10 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção total de CO ₂ a 25°C e 50°C no CA	46
Figura 4.11 – Seletividade do Carvão Ativado em função da pressão	47
Figura 4.12 – Comparação das quantidades totais adsorvidas a 30°C no ZIF-8 e no CA	48
Figura 4.13 – Comparação da quantidade total adsorvida a 50°C no ZIF-8 e no CA	48
Figura 4.14 - SEM (Superfície e Secção de corte) da Matrimid®5218.....	50
Figura 4.15 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens ZIF-8	51
Figura 4.16 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de Carvão Ativado	53
Figura 4.17 - Variação dos Ângulos de contato em função da percentagem de impregnação de ZIF-8 e CA na membrana de Matrimid®5218.....	55

Figura 4.18 - Variação da tensão suportada com a percentagem de incorporação de ZIF-8	58
Figura 4.19 - Variação da tensão suportada com a percentagem de incorporação de CA.....	59
Figura 4.20 - Percentagem de massa perdida do ZIF-8 em relação à massa inicial em função da temperatura	61
Figura 4.21 – Percentagem de massa perdida das membranas em relação à massa inicial em função da temperatura	62
Figura 4.22 - Permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações de ZIF-8, relativamente ao CO ₂ e ao CH ₄	65
Figura 4.23 - Permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações de CA, relativamente ao CO ₂ e ao CH ₄	66
Figura 4.24 – Robeson <i>Upper Bond</i> para membranas de Matrimid®5218 com ZIF-8 impregnado.....	68
Figura 4.25 – Robeson <i>Upper Bond</i> para membranas de Matrimid®5218 com Carvão Ativado impregnado.....	68
Figura 7.1 - SEM (Superfície e Secção de corte) da Matrimid®5218.....	L
Figura 7.2 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens ZIF-8	M
Figura 7.3 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de Carvão Ativado	N
Figura 7.4 - Ensaios de Perfuração à membrana de Matrimid®5218.....	O
Figura 7.5 - Ensaios de Perfuração à membrana de 5% (p/p) ZIF-8.....	O
Figura 7.6 - Ensaios de Perfuração à membrana de 10% (p/p) ZIF-8.....	P
Figura 7.7 - Ensaios de Perfuração à membrana de 20% (p/p) ZIF-8.....	P
Figura 7.8 - Ensaios de Perfuração à membrana de 30% (p/p) ZIF-8.....	Q
Figura 7.9 - Ensaios de Perfuração à membrana de 5% (p/p) CA.....	Q
Figura 7.10 - Ensaios de Perfuração à membrana de 10% (p/p) CA	R
Figura 7.11 - Ensaios de Perfuração à membrana de 20% (p/p) CA	R
Figura 7.12 - Ensaios de Perfuração à membrana de 30% (p/p) CA	S
Figura 7.13 - Variação da pressão no compartimento da alimentação e do permeado num intervalo de tempo numa membrana de 10% (p/p) de ZIF-8 para o CO ₂	T
Figura 7.14 - Permeabilidade ao CO ₂ da membrana de 10% (p/p) ZIF-8.....	T

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Fórmula química e estrutura molecular dos compostos utilizados no trabalho.	21
Tabela 3.2 - Volumes de referência da linha 1 e linha 2 e respectivos volumes de células	25
Tabela 4.1 - Resultados das Propriedades Mecânicas a membranas com diferentes percentagens de ZIF-8	57
Tabela 4.2 - Variação da tensão de rutura com o aumento da impregnação de vários MOFs incorporados em matrizes poliméricas em ensaios de perfuração	58
Tabela 4.3 – Resultados das Propriedades mecânicas a membranas com diferentes percentagens de Carvão Ativado	59
Tabela 4.4 - Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid®5218, Matrimid®5218 c/ ZIF-8 ao CH ₄ e CO ₂ , a 30°C	63
Tabela 4.5 - Permeabilidade para o CO ₂ e para o CH ₄ para vários MOFs impregnados em Matrimid®5218	64
Tabela 4.6 - Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid®5218, Matrimid®5218 c/ CA ao CH ₄ e CO ₂ , a 30°C	65
Tabela 4.7 - Resultados da seletividade ideal CO ₂ /CH ₄ das membranas de Matrimid®5218 com ZIF-8 e Carvão Ativado impregnados	67
Tabela 7.1 - Resultados Experimentais V_{cell1}	B
Tabela 7.2 - Resultados Experimentais V_{cell2}	C
Tabela 7.3 – Volumes de células calculados com densidades	C
Tabela 7.4 - Volumes de células calculados com Pressões	C
Tabela 7.5 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CH ₄ no ZIF-8 a 30°C	F
Tabela 7.6 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ no ZIF-8 a 30°C	G
Tabela 7.7 - Medidas de equilíbrio de adsorção de CH ₄ no ZIF-8 a 50°C	H
Tabela 7.8 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ no ZIF-8 a 50°C	I
Tabela 7.9 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CH ₄ no ZIF-8 a 80°C	J
Tabela 7.10 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ no ZIF-8 a 80°C	K
Tabela 7.11 - Determinação do Parâmetro Geométrico de cada Célula	S
Tabela 7.12 - Valores teóricos para determinar a reta de Robeson	U

Lista de Abreviaturas

CA	Carvão Ativado
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
FEG	Tungsten Field Emission
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MMM	Membrana de Matriz Mista
MOF	Metal Organic Framework
PSA	Pressure Swing Adsorption
SEM	Espetroscopia Eletrônica de Varrimento
TGA	Termogravimetria
TMAC	Taxa Média Anual de Crescimento
TSA	Temperatura Swing Adsorption
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
ZIF	Zeolite Imidazolate Framework

Lista de Variáveis

D	Difusividade ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
F	Força (N)
l	Espessura da Membrana (m)
l_f	Distância Final (m)
l_i	Distância Inicial (m)
P	Permeabilidade ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$P_{\text{alimentação}}$	Pressão da alimentação (bar)
P_{permeado}	Pressão do permeado (bar)
Q_{net}	Quantidade de Adsorção “net”
Q_{ex}	Quantidade de Adsorção de excesso
Q_t	Quantidade de Adsorção total
R	Raio da sonda do Texturómetro (m)
S	Área da secção reta (m^2)
t	Tempo (s)
$V_{\text{alimentação}}$	Volume da alimentação (m^3)
V_{permeado}	Volume do permeado (m^3)
V_{REF}	Volume de Referência (m^3)
V_{CEL}	Volume de Célula (m^3)

Letras Gregas

β	Parâmetro geométrico (m^{-1})
α	Seletividade
σ	Tensão (Pa)
ε	Alongamento (%)

1. Introdução

1.1. Motivação

Recuando até ao século XVIII, aquando da Revolução Industrial, e até à atualidade, a concentração de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico tem vindo a aumentar significativamente [1–4]. Esta acumulação é devida ao excesso de produção deste gás quer por fontes humanas (CO₂ antropogénico) quer naturais. As fontes humanas incluem a combustão de combustíveis fósseis, a produção de energia e processos industriais [5,6]. A combustão dos combustíveis fósseis representa a maior parcela correspondendo a 87% do total de emissões [1,2,6-8].

No ano de 2015, as emissões globais de CO₂ atingiram um valor expressivo de aproximadamente 36 Gton, crescendo a uma Taxa Média Anual de Crescimento (TMAC) de 38.4% desde os anos 90 [7–9]. A elevada produção de CO₂ deve-se ao crescimento industrial mundial, assim como um crescimento populacional em vários países [1]. Como exemplo, o elevado crescimento populacional na China que tem ocorrido nos últimos anos fez com que a sua economia disparasse, assim como as suas emissões de CO₂, representando no ano de 2015, 9.7 biliões de ton de CO₂ emitido, o que representa aproximadamente 27% das emissões mundiais, sendo seguida pelos Estados Unidos da América que apresentaram emissões aproximadas de 5.6 biliões de ton [7,8]. Em Portugal, no ano de 2014, foram emitidas aproximadamente 48 ton métricas de CO₂ o que corresponde a 4.7 ton métricas *per capita*, estando este valor dentro da média de emissões europeias [9-11].

O aumento da deposição atmosférica deste gás e de outros, como por exemplo o metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e clorofluorcarbonetos (CFCs), considerados gases de efeito de estufa está a alterar a composição da atmosfera gerando um aumento da temperatura média terrestre [4,10,12]. O efeito de estufa é o responsável pela manutenção da temperatura média terrestre, que se situa nos 15°C, influenciando as quantidades de radiação solar que entra na atmosfera e a que é refletida e dissipada para o espaço [10,13]. A ausência desta camada tornaria a temperatura média terrestre de aproximadamente -18°C. No entanto, a elevada concentração de gases de estufa na atmosfera registada está a originar um aquecimento global, traduzindo-se num efeito nocivo tanto para o ambiente como para a economia à escala mundial [1,14].

Com tudo isto, ao longo dos anos, têm existido vários protocolos, como por exemplo o Protocolo de Quioto (1997), que visam reduzir as emissões deste gás para atmosfera [12,15]. Contudo, devido a alguns incumprimentos e ratificações de vários países, existe a necessidade da realização de várias cimeiras e convenções anuais, com o intuito de aprovar novos valores de emissões mínimas e definir novas metas. Em Dezembro de 2015, ocorreu em Paris a 21ª Cimeira do Clima (COP21), onde foi assinado um documento que deverá entrar em vigor até ao ano de 2020 [16]. Entre os pontos principais do acordo que foi alcançado entre os 195 países presentes, está a manutenção do aumento médio da temperatura global abaixo dos 2°C [16].

Este objetivo foi definido na última cimeira que decorreu em Copenhaga, onde se definiu uma maior aposta nas energias renováveis, traduzindo-se numa menor dependência de combustíveis fósseis mas também numa aposta na reforestação. Definiu-se também que a produção de veículos a gasóleo e a gasolina deviam ter valores limites de emissões, pelo que os carros produzidos durante o ano de 2015 não deveriam emitir mais que 130 g CO₂/Km, baixando esse valor para 95 g CO₂/Km até ao ano 2021.

Deste modo, o objetivo traçado nas cimeiras mundiais passa pela redução do uso de combustíveis fósseis e diminuição das emissões industriais (responsáveis por 65% das emissões de CO₂), relegando estas energias convencionais para segundo plano e incentivando ao uso de alternativas “verdes” [1,15,16].

A utilização de alternativas “verdes” consiste numa aposta em energias alternativas provenientes de recursos naturais para gerar energia térmica ou elétrica. Com uma relação de compromisso enorme entre a emissão de CO₂ e a duração do uso destas e devido à sua proveniência de recursos inesgotáveis, como o sol, vento, chuva, marés e energia geotérmica, surge a palavra renovável como descrição para este tipo de energias [1,15,16]. Apesar de descritas como renováveis, diminuindo as emissões de CO₂ para a atmosfera, minimizando o impacto ambiental devido à redução da dependência de combustíveis fósseis por parte da sociedade, estas energias apresentam algumas desvantagens, tais como, custos de infraestruturas e investimento elevados, impactos visuais no meio ambiente, erosão dos solos e elevado ruído associado às turbinas de geração de energia eólica [1,15,16].

No ano de 2015, o setor das energias renováveis alcançou um crescimento mundial recorde, sendo este crescimento impulsionado pelo crescimento de 26% no uso de energia solar [16]. Contudo a energia hídrica continua a ser o tipo de energia renovável mais importante, apresentado cerca de 61% da capacidade mundial instalada no final do ano de 2015, situada nos 1985 GWatts [15,16]. Das energias renováveis disponíveis, as energias bio, provenientes da degradação de compostos biológicos, apresentam uma parcela pequena em toda a capacidade instalada.

Como alternativa ao gás natural, um dos combustíveis fósseis e não renováveis, surge o Biogás, constituído maioritariamente por CH₄ (60%) e CO₂ (40%), apresentando um potencial energético muito elevado assim como o poder calorífico semelhante ao gás natural [17–19]. Produzido numa atmosfera livre de oxigénio através da fermentação anaeróbica de resíduos de madeira, resíduos agrícolas, biomassa, entre outras, define-o como um combustível biológico e renovável [20]. Contudo a elevada quantidade de CO₂ presente na sua composição limita este combustível energeticamente e não reduz as emissões de CO₂ para a atmosfera [18]. Consequentemente, existe a necessidade de purificar este combustível renovável, aumentando a sua percentagem em CH₄ e o seu rendimento energético [18,19]. Para se proceder à purificação deste combustível (*Biogas upgrading*) existem estratégias de remoção de impurezas (humidade, H₂S, CO₂, NH₃, etc) que deverão ser aplicadas com vista à obtenção de biometano [18]. O método mais convencional para a remoção de CO₂ é a absorção com aminas, processo que garante uma taxa de recuperação de CO₂ situada nos 95%. Contudo, encarece os custos de fabrico de biometano, pois consome aproximadamente 30% da capacidade energética da fábrica e devido ao uso de solventes químicos ocorre corrosão dos equipamentos [21–24]. Por conseguinte, para

se conseguir uma captura de CO₂ mais eficiente e com um menor consumo energético foram desenvolvidas técnicas de purificação alternativas [22,25–27].

Processos de separação por adsorção definem-se como uma alternativa fiável para a captura de CO₂ [27]. O fenómeno de adsorção corresponde à adesão de moléculas de um gás ou de um líquido a uma superfície de um adsorvente sólido, ficando essa mistura retida nos poros deste adsorvente [25,28,29]. Numa mistura, quer seja gasosa ou líquida (definido como adsorbato), existe uma diferença de afinidades sobre a superfície do adsorvente utilizado, pelo que, a separação/purificação se dá de acordo com a maior afinidade de um adsorbato no adsorvente [30,31]. Esta adsorção pode ser física ou química consoante o tipo de interações adsorbato-adsorvente. A separação do CO₂ através do fenómeno de adsorção pode ocorrer utilizando diferentes processos, sendo que o mais comum é um sistema de leito fixo, onde se procede ao fenómeno de adsorção e posterior regeneração do material sólido [31]. A regeneração tem como intuito a remoção do adsorbato da superfície do adsorvente para que este sólido possa ser reutilizado e é geralmente efetuada por redução de pressão (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) ou por aumento de temperatura do adsorvente (*Temperature Swing Adsorption*, TSA). O adsorvente deve conjugar boas propriedades cinéticas com uma boa capacidade de adsorção, e para isso devem apresentar uma elevada área superficial e um elevado número de poros, de modo a reterem o adsorbato na sua superfície [30,32]. Recentemente, surgiu uma nova classe de materiais designados por *Metal Organic Frameworks* (MOF) que apresentam boas características morfológicas e elevado potencial para aplicação nestes processos [30].

Outra das alternativas para a purificação do biogás é a utilização de membranas [19]. Associadas a barreiras semipermeáveis, as membranas possuem a capacidade de deixar passar alguns componentes e reter outros, através de mecanismos de transporte e adsorção [8,33,34]. Desde 1980 as membranas têm ganho destaque na separação de gases de efeito de estufa, purificação de gases incondensáveis (H₂, N₂, etc) e atualmente apresentam aplicabilidade em processos de purificação de gás natural e de biogás [35]. Estas podem ter na sua génese bases orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (caso do carbono, zeólitos, cerâmicos ou metálicos), sendo porosas ou não porosas. No entanto, as membranas de matriz mista (MMM) que conjugam bases orgânicas e inorgânicas têm vindo a demonstrar excelentes propriedades de permeabilidade e/ou seletividade, ganhando ênfase na separação de CO₂. A escolha da membrana ideal deve conjugar uma elevada permeabilidade para CO₂ com elevada seletividade para CO₂/CH₄ [33,34,36].

As membranas apresentam várias vantagens relativamente aos outros métodos, tais como, simplicidade processual, baixos custos de manutenção e de investimento, reduzida necessidade de energia e apresentam um baixo impacto ambiental [25,34].

O objetivo desta tese de mestrado é tentar perceber a relação existente entre a adsorção num adsorvente em pó e a impregnação deste adsorvente num material polimérico de forma a desenvolver novas membranas para avaliação do seu potencial na separação CO₂/CH₄. Como adsorvente utiliza-se o ZIF-8 (MOF comercial de nome completo *Zeolitic Imidazolate Framework-8*, Basolite® Z1200 da BASF SE), impregnado numa matriz polimérica de Matrimid®5218, assim como um Carvão Ativado comercial (*Sutcliffe Speakman Carbons Ltd*, GB) impregnado no mesmo polímero. Através de

diferentes técnicas de caraterização, procede-se a uma análise dos adsorventes e das membranas desenvolvidas. A *performance* da permeação e a sua relação com o fenómeno de adsorção são avaliadas através da comparação entre a análise dos dados de permeabilidade de CO₂ e CH₄ segundo as membranas com percentagem 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de adsorvente e a análise da quantidade de gases puros adsorvidos pelos diferentes materiais utilizados.

1.2. Estrutura da Tese

Esta tese está dividida em 5 capítulos:

- **Capítulo 1:** Introdução

Este capítulo apresenta um enquadramento do tema de dissertação de mestrado. Apresenta os problemas associados ao excesso de dióxido de carbono na atmosfera e propõe a utilização de uma alternativa verde. Propõe-se dois processos para purificar este combustível renovável. Este capítulo também apresenta a organização desta tese.

- **Capítulo 2:** Fundamentos Teóricos

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica assim como conceitos e fundamentos aplicáveis nos processos usados para purificação do biogás, assim como o seu conceito e meio de produção. Apresenta a explicação do fenómeno de adsorção, carateriza adsorventes, em particular o MOF utilizado neste estudo, ZIF-8. Apresenta também os fundamentos teóricos associados ao fenómeno de permeação, assim como a explicação dos diferentes tipos de membranas existentes.

- **Capítulo 3:** Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os diferentes métodos utilizados neste trabalho. Apresenta métodos de caraterização mecânica e estrutural dos materiais utilizados, assim como os métodos de adsorção e permeação gasosa.

- **Capítulo 4:** Resultados Experimentais e Discussão de Resultados

Este capítulo apresenta os resultados experimentais assim como as análises e discussões dos mesmos. Também apresenta comparações dos resultados obtidos nesta tese com resultados da literatura e compara e discute a ligação entre os métodos de adsorção e permeação gasosa.

- **Capítulo 5:** Conclusões e Trabalho Futuro

Este capítulo sumariza o trabalho feito nesta dissertação, e apresenta uma conclusão a todo o trabalho desenvolvido e aos resultados obtidos. Indica trabalho futuro para otimização e continuação de estudos relacionados com o tema.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Biogás

A decomposição de biomassa por parte de atividade bacteriana em atmosfera anaeróbica provoca a libertação de gases e calor. Assim surge o biogás, que se considera como uma fonte de energia barata, abundante, renovável e não poluidora e considerado como uma alternativa viável aos convencionais combustíveis fósseis [18,37].

A sua produção em atmosfera anaeróbica ocorre através da decomposição de materiais de origem biológica, tais como resíduos de madeira, resíduos agrícolas, fezes de animais assim como degradação de óleos vegetais e lixo doméstico. Por norma este processo ocorre em locais de acumulação destes compostos, tais como lixeiras, pântanos ou até mesmo em biodigestores, onde a mistura gasosa formada tem a finalidade de ser usada como combustível. Composto maioritariamente por CH_4 e CO_2 , a sua composição varia consoante a fonte a partir da qual é produzido, contudo, na maioria dos casos o seu teor em CH_4 é aproximadamente 60% sendo a restante percentagem correspondente a CO_2 e impurezas [18,38]. A variação da sua composição é afetada por vários fatores, tais como composição dos resíduos, humidade, temperatura, pH e idade do lixo [18].

Este combustível alternativo apresenta enorme interesse energético devido ao seu principal constituinte ser o CH_4 , visto este composto apresentar um elevado poder calorífico semelhante ao do gás natural assim como potencial energético muito elevado que torna viável a sua queima para posterior geração de energia térmica e elétrica [37].

Na sua constituição mais comum, o poder calorífico do biogás varia entre os 5 e os 7 kcal/m³ [18]. De forma a maximizar o rendimento deste combustível, é necessário aumentar a quantidade de CH_4 presente na mistura gasosa, aumentando o seu poder calorífico para valores máximos de 12 kcal/m³ [18]. Entre as impurezas presentes neste gás, encontra-se o CO_2 , mas também a humidade, que apresenta uma influência direta no processo de combustão de biogás, tornando a chama menos intensa, baixando os seus limites de inflamabilidade e diminuindo o seu poder calorífico [18]. A maximização da percentagem mássica de CH_4 presente na mistura gasosa diminui o peso específico desta através da redução das suas impurezas quer pela técnica convencional, absorção com aminas, quer por técnicas alternativas como é o caso da adsorção ou processos com membranas [18,19,38].

Contudo, a purificação deste combustível pelo método convencional que é a absorção com aminas, apresenta inúmeras desvantagens, tais como, um capital de operação elevado devido à elevada energia necessária para o processo assim como pela complexidade do sistema, mas também apresenta problemas a nível corrosivo devido ao uso de solventes químicos [21]. Deste modo, a adsorção e a permeação com membranas demonstram elevado potencial para aplicações de purificação de biogás, apresentando consumos energéticos e custos de trabalho mais baixos assim como facilidade de operação e fácil *scale-up* [39].

2.2. Adsorção

2.2.1. Fenómeno e Fundamentos

O fenómeno de adsorção tem adquirido uma extrema importância devido à sua versatilidade de aplicações em diferentes tipos de processos indústrias [28,30]. As civilizações Egípcias, Gregas e Romanas descreviam vários processos que hoje podem ser associados à adsorção, como por exemplo a dessalinização da água, a desaturação da gordura e do óleo e purificação de substâncias médicas, trazendo vantagens medicinais devido à remoção de impurezas [30]. A adsorção de gases por um sólido (carvão na altura) foi descrita em primeiro lugar por C. W. Scheele no ano de 1773 [30,31]. As aplicações comerciais de adsorção gasosa começaram a ter um maior foco aproximadamente no ano 1920 [30].

A evolução dos processos e exigências tem levado à aplicação do fenómeno de adsorção a vários tipos de indústrias incluindo a proteção ambiental [28,30]. Deste modo, há a destacar algumas aplicações industriais, tais como a separação e purificação de misturas gasosas e líquidas (produção de azoto, purificação de oxigénio, recuperação de p-xileno, etc), remoção de impurezas, secagem de gases e líquidos, recuperação de produtos químicos e de gases de exaustão assim como armazenamento de gases no adsorvente, como por exemplo o CO₂ [30,31,40].

O fenómeno de adsorção é definido como a adesão de moléculas de um gás ou de um líquido a uma superfície de um adsorvente sólido, ficando as espécies em causa retidas nos poros deste adsorvente [25,28,29]. Numa mistura, quer seja gasosa ou líquida (contendo diferentes adsorbatos), existe uma diferença de afinidades sobre a superfície do adsorvente utilizado, pelo que, a separação/purificação se dá de acordo com a maior afinidade de uma espécie para com o adsorvente [25,30,31]. Quando ocorre o fenómeno contrário, ou seja as moléculas que se encontram retidas à superfície do adsorvente sólido se começam a libertar para a fase fluída, ocorre dessorção [31]. O equilíbrio de adsorção é definido quando há um equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas e as dessorvidas num certo intervalo de tempo.

Este fenómeno também se revela bastante importante na caraterização da superfície dos adsorventes assim como na textura dos pós tais como cimentos, pigmentos ou enchimento [30].

A **Figura 2.1** mostra o processo de adsorção e dessorção, em que o componente gasoso ou líquido penetra nos poros do componente sólido aderindo à sua superfície.

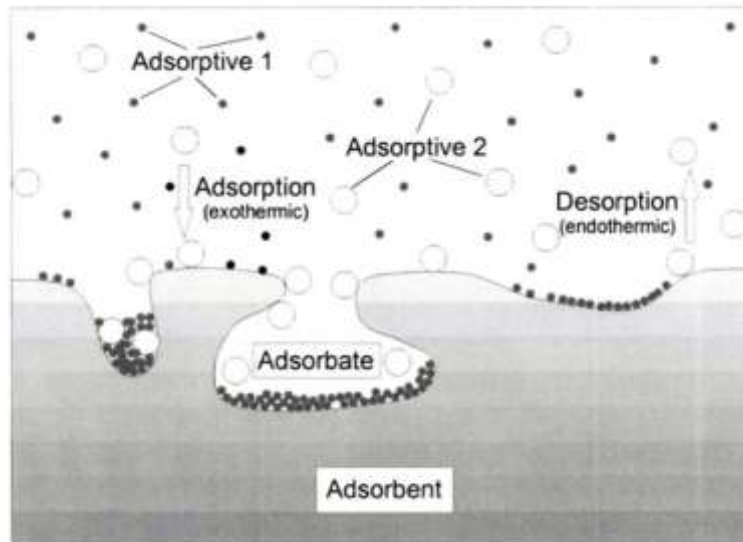


Figura 2.1 - Fenômeno de adsorção e dessorção [29]

Contudo, durante a adsorção, podem ocorrer outros tipos de fenômenos derivados das diferentes ligações entre o adsorbato e o adsorvente. Consoante o tipo de interação ocorrida e a energia envolvida neste processo, o fenômeno de adsorção pode apresentar duas designações: adsorção química ou adsorção física [29].

- **Adsorção Química:** definida por uma reação química que gera ligações covalentes fortes entre o adsorbato e o adsorvente, origina uma perda da identidade inicial do adsorvente. Devido à geração de novas ligações químicas, a adsorção é irreversível [29,30]. Apresenta uma cinética lenta e o fenômeno de adsorção apenas se dá em monocamada [29].
- **Adsorção Física:** baseada nas forças eletrostáticas e de Van der Waals que ocorrem entre o adsorbato e o adsorvente, induzindo interações dipolo-dipolo, as ligações geradas são geralmente mais fracas o que facilita a reversibilidade do processo [30]. A reversibilidade do processo (dessorção) é levada a cabo por uma redução na pressão ou por um aumento na temperatura [29]. Apresenta uma cinética rápida e pode ocorrer em monocamada ou multicamada e por norma é exotérmica. Neste tipo de adsorção, as moléculas de adsorbato mantêm a sua estrutura original [29,30].

A adsorção apresenta uma elevada dependência com a temperatura e a pressão (que pode ser traduzida em concentração).

A adsorção física, como referida em cima, não provoca uma degradação no material adsorvente, e normalmente é traduzida por isotérmicas de adsorção a uma temperatura constante, que retratam uma relação entre a quantidade adsorvida por massa de sólido e a pressão de equilíbrio do gás. Isto representa o equilíbrio entre a quantidade adsorvida, q , e a pressão parcial do adsorbato, p , a uma temperatura constante, T , como descreve a **Equação 2.1** [31,41].

$$q = q(p) \quad (T \text{ constante}) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

A relação adsorvente-adsorbato pode originar diferentes tipos de isotérmicas. No ano de 1940, Brunauer identificou experimentalmente 5 tipos de isotérmicas de gases puros, contudo, a IUPAC recomenda uma classificação baseada em 6 tipos de isotérmicas, que podem ser observadas na **Figura 2.2** [41]. Brunauer, Deming, Deming e Teller são os responsáveis pelas primeiras 5 isotérmicas experimentais propostas referentes à classificação BDDT [42]. Em alguns casos, a relação adsorvente-adsorbato encontra-se nos casos limites entre os diferentes tipos, pelo que se apresentam como casos difíceis de classificar. A IUPAC recomenda uma classificação expressa nos tipos: I(a); I (b), II, III, IV(a), IV(b), V e VI. Os diferentes tipos de isotérmicas podem ser definidos da seguinte forma [41]:

- **Tipo I:** corresponde às isotérmicas descritas por uma adsorção mono-molecular, formando uma camada mono-molecular de adsorbato. Apresenta uma quantidade máxima de adsorvido, típica de gases que se encontram acima da sua temperatura crítica [30,31]. A representação da isotérmica I(a) é típica de materiais microporosos e com poros estreitos que se encontram numa gama inferior a 1 nm; A representação isotérmica I(b) é típica de materiais que apresentam uma distribuição de poros situada no intervalo 1nm-2nm [41].
- **Tipo II:** este tipo de isotérmica de adsorção corresponde a uma adsorção BET de multicamada. Este tipo de adsorção ocorre em camadas consecutivas, sendo que a primeira camada apresenta o maior calor de adsorção que decresce à medida que se avança nas camadas, e cada camada é assumida para ter um calor de adsorção igual ao calor de condensação [30]. Usualmente este tipo de isotérmica é referente a gases que se encontram a temperatura abaixo da sua temperatura crítica e pressões que são inferiores ou aproximadas à sua pressão de saturação [31,41].
- **Tipo III:** tal como a isotérmica do Tipo II, este tipo de isotérmica também corresponde a uma adsorção BET de multicamada. Esta adsorção ocorre por camadas, mas, ao contrário da adsorção Tipo II, a primeira camada apresenta um calor de adsorção inferior que vai crescendo à medida que se avança nas camadas [30]. Esta isotérmica representa uma adsorção retardada visto o calor de adsorção da primeira camada ser próxima de zero, demorando um certo tempo a se atingir a pressão de saturação. Consequentemente, esta tipologia de isotérmica considera-se como indesejável, pois demonstra capacidades de adsorção bastante baixas a pressões baixas [30,31,41].
- **Tipo IV e V:** este tipo de isotérmicas corresponde às versões de condensação capilar das isotérmicas do tipo II e III [30]. A adsorção nestas isotérmicas ocorre antes da pressão de saturação ser atingida. No caso da representação isotérmica IV(a), ocorre o fenómeno de histerese. Histerese ocorre em regiões de adsorção multi-molecular, que se encontra demonstrada pela ramificação ascendente devido à ocorrência de adsorção multi-molecular e condensação capilar em simultâneo. O ramo descendente corresponde à dessorção. Contudo, este fenómeno não é exclusivo deste tipo de isotérmica, podendo ocorrer também noutros tipos caso haja presença de impurezas [30,31,41].

- **Tipo VI:** este tipo de isotérmica corresponde a uma isotérmica camada a camada reversível, sendo que ocorre uma adsorção por camada de sólido não poroso e uniforme. Cada degrau corresponde a uma camada com uma certa capacidade de adsorção [30,31,41].

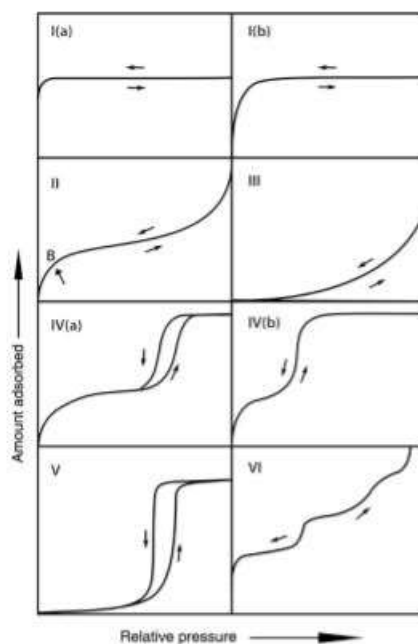


Figura 2.2 - Classificação IUPAC das isotérmicas de adsorção física [41]

2.2.2. Adsorventes

A separação dos gases dá-se por adesão de líquido ou gás à superfície de um sólido poroso, sendo que a porosidade é uma variável crítica neste processo [30,32]. O sucesso ou insucesso do processo está profundamente ligado à *performance* apresentada pelo sistema fluído-sólido tanto no equilíbrio como na cinética de adsorção. Deste modo, um sólido com uma boa capacidade mas uma cinética lenta, não é considerado como uma boa escolha, visto as moléculas do adsorbato demorarem bastante tempo a atingir o interior do adsorvente, o que significa um elevado tempo de residência na coluna [30,32]. Contudo, caso o sólido apresente uma cinética rápida mas uma capacidade pequena, este adsorvente não será uma boa escolha também, visto ser necessário uma elevada quantidade de sólido para ocorrer a adesão à superfície [32]. Deste modo, um bom adsorvente deve conjugar boas propriedades cinéticas com uma boa capacidade, e para isso, deve apresentar uma elevada área superficial e volume de poros elevado de modo a reter o adsorbato [30,32]. Os poros são definidos de acordo com o seu diâmetro, pelo que microporos apresentam diâmetro inferior a 2 nanómetros e os macroporos diâmetro superior a 50 nanómetros [30,32].

Com o intuito de satisfazer as duas características desejáveis, o adsorvente deve ser composto por partículas finas, apresentar um pequeno tamanho de poros com uma porosidade razoável, o que se pode traduzir numa distribuição bimodal de poros (conjugação de microporos e macroporos, por

exemplo) [30,32]. A sua área interfacial deve apresentar um valor superior a 1000 m²/g [32]. O adsorvente escolhido também deve apresentar uma elevada capacidade de regeneração, pois poderá haver necessidade de limpar o sólido e eventualmente recuperar o adsorbato retido. A regeneração do adsorvente pode ser efetuada por diminuição da pressão, através de processos de PSA [40,42].

De acordo com o tipo de separação a efetuar pode optar-se por diferentes tipos de adsorventes, sendo que os mais utilizados são os carvões ativados, os zeólitos, as aluminas ativadas e recentemente foram publicados inúmeros estudos que usam *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) [28,30,31,40,43]. Contudo, os novos materiais que têm surgido apresentam custos bastante elevados devido às suas matérias-primas e são vulgarmente disponibilizados comercialmente na forma de pó, que é uma morfologia indesejável para aplicação em processos de separação gasosa devido às enormes quedas de pressão originadas através das colunas empacotadas com este tipo de materiais [28,30].

- **Carvão Ativado**

A separação do CO₂ do biogás é preferencialmente efetuada com recurso ao Carvão Ativado, devido à conjugação de excelentes propriedades morfológicas com uma cinética consideravelmente rápida [22,28–30,44].

Apresenta-se como um dos sólidos mais complexos mas também se considera com um dos mais económicos e versáteis devido à sua elevada área superficial e volume de microporos [22,28–30,44]. A sua distribuição de tamanho de poros normalmente bimodal revela um excelente acesso das moléculas de adsorbato ao interior deste. A sua estrutura é complexa sendo este constituído por uma estrutura amorfa com uma estrutura microcristalina de grafite [30,32]. Esta estrutura permite uma maior capacidade de adsorção gerando espaços capazes de acomodar as moléculas do adsorbato. O arranjo dos poros neste adsorvente é bastante semelhante ao apresentado na grafite pura. Contudo, as características morfológicas deste carvão são bastante dependentes da fonte de onde é proveniente e também dos procedimentos utilizados no processo de ativação do mesmo [22,28–30,44,45].

- **Zeólitos**

Além dos carvões ativados, os zeólitos pertencem à classe dos adsorventes com bastante interesse prático devido às suas características físicas [22,28–30,44].

Os zeólitos são materiais cristalinos com uma estrutura de poro bem definida com presença de alumínio na sua estrutura [22,28,46]. Muitos zeólitos apresentam pontos ácidos fortes na sua superfície o que os torna bons catalisadores. Os catiões contidos na maioria dos zeólitos conhecidos como “catiões de compensação de carga” são livres para migrar para fora da estrutura do zeólito, sendo estes bons permutadores de iões [28]. Desta forma, esta propriedade facilita a introdução de outros catiões na sua estrutura, gerando locais seletivos para o processo de adsorção [28,47]. Com isto, o tamanho dos seus poros estreito e a sua afinidade para certas moléculas torna-os adsorventes ideais para purificação seletiva de misturas gasosas ou para

encapsulação de compostos perigosos. Os zeólitos são conhecidos por apresentarem elevada seletividade mas também elevada capacidade de adsorção [28,44,46].

Por conseguinte, as espécies com diâmetro maior que não são capazes de se introduzir nos poros dos zeólitos são automaticamente peneiradas, o que facilita a reversibilidade de processos de adsorção com base no crivo molecular. Podem ser encontrados de forma natural ou ser sintetizados [28,44,46]. Contudo, de acordo com as suas boas caraterísticas, este tipo de adsorvente apresenta elevado custo quando comparado com o Carvão Ativado.

A seletividade (CO_2/CH_4) de diversos zeólitos é bastante elevada pelo que estes materiais podem ser considerados para separação de CO_2 de correntes ricas em CH_4 , todavia, apresentam elevada energia de regeneração [28,44,46,48].

- **MOFs**

Metal-Organic Framework ou redes metal-orgânico emergiram no ano de 1980, e desde então têm sido publicados vários estudos que demonstram o seu elevado potencial [49]. São materiais híbridos que são construídos via ligações covalentes entre os iões de metal/*clusters* metálicos através de ligandos orgânicos [44,47,48,50]. São definidos como a nova classe de materiais cristalinos microporosos, que exibem diversas funcionalidades, tais como uma elevada área superficial, uma enorme flexibilidade estrutural assim como excelentes propriedades para atividades catalíticas [28,44,48]. As estratégias para formar estes aglomerados metálicos seguem os princípios da síntese reticular, conferindo uma estrutura altamente ordenada e com ligações fortes. A maioria dos iões metálicos/*clusters* metálicos são metais de transição que possuem diferentes geometrias devido à sua versatilidade de números de coordenação. As suas geometrias incluem planos quadrados, tetraedros, octaedros entre outras [44,47,48]. Os metais podem ser halogenetos, cianetos e moléculas orgânicas aniónicas, como por exemplo o ácido dicarboxílico benzeno. Devido às boas caraterísticas morfológicas, apresentam-se com elevado potencial para processos de armazenamento de gases, adsorção, materiais magnéticos, materiais de luminescência e florescências, sensores assim como para libertação de fármacos [28,44,47,48,50].

Como exemplo, a **Figura 2.3** apresenta a construção do MOF através da estrutura metálica com ligações ao ligando orgânico de uma unidade unidimensional para unidade tridimensional com poros.

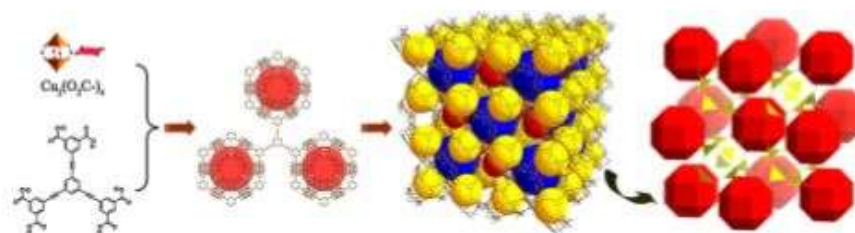


Figura 2.3 - Construção estrutural do MOF de uma unidade unidimensional para uma unidade tridimensional [28]

A dimensão dos seus poros facilita bastante a sua aplicação em processos de adsorção e captura de gases, devido a ser bastante flexível, demonstrando excelentes qualidades para aplicações em processos verdes e renováveis, sendo esta considerada uma das suas propriedades com mais destaque [28,44,47,48,50].

Os MOFs podem ser classificados em três tipos dependendo da sua flexibilidade [48]. O primeiro tipo é caracterizado por uma estrutura 2D rígida conectada covalentemente por pilares flexíveis. A adsorção das moléculas por parte deste tipo irá permitir um alongamento dos pilares levando a uma expansão da estrutura. O segundo tipo é caracterizado por uma rotação dos centros orgânicos provocada pelas interações moleculares que induzem uma variação no volume. O terceiro tipo, apresentando uma estrutura de “grade” 3D intrapenetrada que desliza, causando uma abertura ou fecho que facilita na adsorção das moléculas [28,48].

A **Figura 2.4** ilustra os três tipos de estrutura dinâmica dos MOFs supracitadas quando estes interagem com as moléculas adsorvidas.

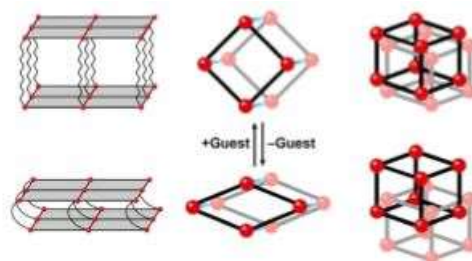


Figura 2.4 - Estrutura dinâmica apresentada por 3 tipos de MOFs [48]

Contudo, quando comparados com os zeólitos, apesar de serem bastante similares, apresentam uma menor estabilidade térmica, mas apresentam uma estrutura mais flexível que estes, tornando-os mais versáteis para as diversas aplicações [28,44,47,48,50]. Quando comparados com os carvões ativados apresentam potencialmente um maior volume poroso assim como uma maior área superficial [28,43,51].

A sua aplicação em processos de captura de CO₂ é vista como uma opção viável devido à elevada flexibilidade apresentada, capaz de capturar as moléculas deste gás alterando a sua matriz estrutural de modo a conseguir adsorver elevadas quantidades [28,43,51].

A **Figura 2.5** exemplifica a geometria dos íões metálicos e dos ligandos orgânicos que compõem a estrutura dos MOFs.

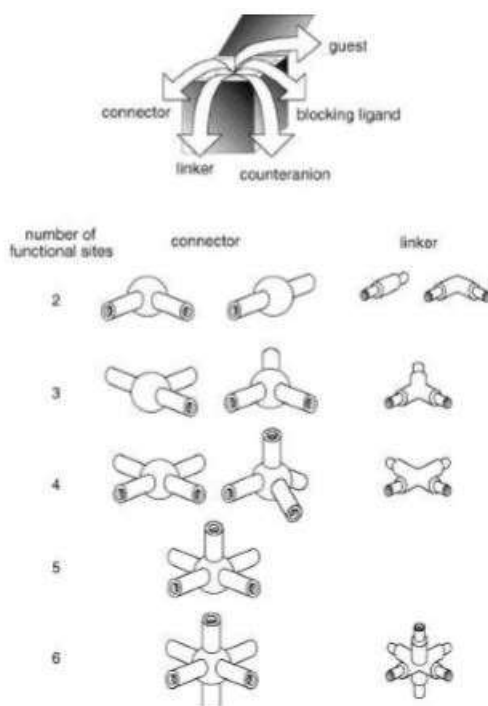


Figura 2.5 - Geometria dos íões metálicos e dos ligandos orgânicos [50]

o ZIF's

Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIF) são um tipo de MOFs com propriedades semelhantes aos zeólitos, devido ao ângulo formado entre as ligações ser semelhante nos dois materiais, fazendo um ângulo de ligação de 145° [51]. Constituídos por íões de zinco coordenados por anéis de imidazolato, contém poros regulares e canais que permitem o acesso e alojamento das moléculas a capturar [51–54]. O tamanho dos poros é aproximadamente o dobro das unidades homólogas de zeólitos, devido às ligações longas de imidazolato [54].

Apresentam vantagens sobre os zeólitos, visto a sua estrutura ser híbrida, demonstrado maior flexibilidade para modificação superficial, apresentando uma porosidade elevada assim como uma área superficial considerável [51,52,55].

Comparados com outros MOFs, estes apresentam maior estabilidade térmica, hidrotérmica e química, revelando um interesse enorme para várias aplicações tais como armazenamento de gases, separações gasosas, catálise e sensores químicos [52,54,55].

Alguns dos MOFs existentes apresentam alguma estabilidade em água, conseguindo adsorver uma certa quantidade desta, mas a sua adsorção é física e química, o que pode danificar a estrutura do MOF. Contudo, dos MOFs mais estudados, o ZIF-8 e toda a classe dos MIL (*Matériaux de l' Institut Lavoisier*) apresentam elevada estabilidade em água, podendo adsorver elevadas quantidades de vapor de água a temperaturas superiores a 300°C [54–56].

Um dos ZIFs mais estudado é o ZIF-8, que é um MOF constituído por iões de zinco coordenados por quatro anéis de imidazolato formando uma estrutura cristalina como mostra a **Figura 2.6** [52].

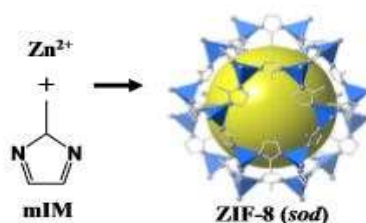


Figura 2.6 - Estrutura cristalina do ZIF-8 [52]

Este ZIF apresenta um diâmetro de abertura de 0,34 nm, e o diâmetro maior da sua esfera é de 1.19 nm, e tem flexibilidade para capturar moléculas com diâmetros superiores a 0.34 nm [55].

2.2.3. Metodologias de Medidas de Equilíbrio de Adsorção

As medidas de equilíbrio de adsorção são utilizadas com a finalidade de determinar a capacidade de adsorção de um certo adsorvente sob diferentes condições de pressão e temperatura. Para a realização de ensaios de adsorção existem várias técnicas, sendo que as mais usadas consistem nos métodos volumétrico/manométrico e gravimétrico.

- **Volumétrico/Manométrico:** também conhecido com método volumétrico BET, é baseado em medidas de pressão de um gás em volumes não variáveis previamente calibrados que se encontram a temperatura constante. É o método mais antigo e simples para determinar as isotérmicas de adsorção [29,30,57]. A unidade a usar neste método pode apresentar diferentes configurações, contudo, os *layouts* operacionais são básicos e seguem o mesmo princípio. No decorrer de uma experiência deste tipo, um volume de referência é carregado com uma quantidade de gás conhecida, que depois é expandido para um volume confinado que contém adsorvente a uma temperatura constante [29,30,57]. Ao ocorrer o contato entre o adsorvente e o adsorbato, dá-se início à adsorção, pelo que ocorre uma diminuição instantânea da pressão no volume total (volume de referência e volume contendo a amostra de adsorvente) até se atingir o equilíbrio de adsorção. A variação entre as pressões inicial e final dá-nos a quantidade de adsorbato adsorvida no material em estudo [29,30,57]. De um modo inverso, ao se retirar pressão ao sistema é possível obter-se pontos de dessorção. O objetivo deste tipo de método centra-se na avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes usados. Apesar da simplicidade deste método e do seu baixo custo de implementação, apresenta algumas

desvantagens, tais como, uma precisão menor nos dados quando comparado com outros métodos, como por exemplo o gravimétrico [29,30,41,57].

- **Gravimétrico:** baseado na medição de massa do material adsorvente poroso numa balança altamente sensível (tipicamente uma microbalança) que é capaz de medir com alta precisão pequenas variações relativas na massa do adsorvente durante o processo de adsorção [29,30]. As medidas de adsorção por este método são usadas para medir o equilíbrio de adsorção de um gás, para caraterizar meios porosos e ainda para medir a cinética de adsorção [29,30]. Como vantagens, este método apresenta uma elevada precisão. Como principal desvantagem, este método apresenta um equipamento bastante complexo, o que por conseguinte o torna mais dispendioso. Além da desvantagem supracitada, a elevada sensibilidade a interferências eletromagnéticas e mecânicas demonstrada pelas microbalanças, pode causar oscilações no equilíbrio e consequentemente causar problemas experimentais durante os ensaios [29,30].

2.2.4. Metodologia de Purificação de Biogás

A aplicação de técnicas de adsorção para purificação do Biogás já se encontra estudada, pelo que o processo utilizado é o *Pressure Swing Adsorption* (PSA) [19]. Todavia a nível industrial, apenas existem implementadas unidades de purificação de hidrogénio e de separação de ar, produzindo azoto e oxigénio [58].

- **Pressure Swing Adsorption (PSA)**

Através desta técnica, o CO₂ é removido da corrente de biogás (CH₄) por adsorção. Porém, o CO₂ não é a única impureza presente no biogás, existem outras, como por exemplo a humidade, H₂S e NH₃, pelo que se deve proceder a uma remoção prévia destes compostos [19,59].

Nesta técnica, a purificação do biogás ocorre numa coluna (leito-fixo) onde se encontra empacotado o adsorvente a utilizar. O passo de alimentação da mistura, no qual o CO₂ é retido na coluna, é realizado à pressão máxima do ciclo. Antes da saturação do adsorvente em CO₂ e consequente rutura do mesmo, a alimentação é dirigida para uma outra coluna (previamente regenerada) e o adsorvente presente na primeira coluna é regenerado através da despressurização da mesma. Esta técnica centra-se no uso de dois tipos de adsorventes, carvões ativados e zeólitos, contudo, existem vários estudos para aplicações de MOFs [19,22,47,59].

O gás dessorvido nos vários passos, volta ao gás de alimentação em forma “bruta” para a coluna seguinte, visto por vezes haver coexistência de adsorção do CO₂ e alguma quantidade de CH₄. Quando o gás dessorvido é totalmente livre de metano, é armazenado [19].

A existência deste reciclo visa melhorar a *performance* do processo e aumentar a percentagem em produto recuperado. O ciclo descrito anteriormente foi proposto por Skarstrom no ano de 1957, e encontra-se apresentado na **Figura 2.7** [60].

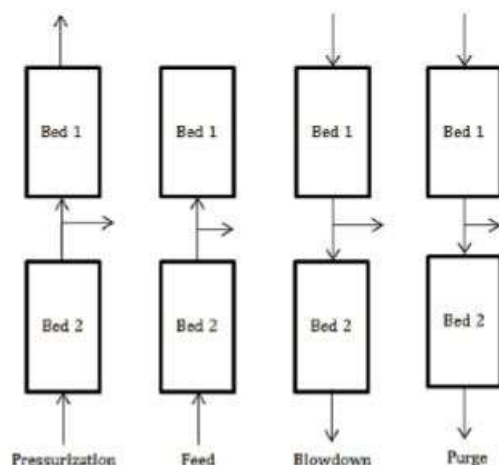


Figura 2.7 - Sequência de passos apresentados pelo Ciclo de Skarstrom para PSA [60]

2.3. Permeação Gasosa

A utilização de membranas seletivas para a separação de misturas gasosas a partir de um fluxo de gás é um conceito recente, que arrancou comercialmente na década de 80, pelo que pode ter várias aplicações (por exemplo: separação de CO₂ do gás de combustão em sistemas de captura pós-combustão, de separação de CO₂ do gás natural, de separação de CO₂ a partir de H₂ em sistemas de captura pré-combustão, assim como de separação de O₂ a partir de N₂ em sistemas de captura oxi-combustão) e separação de ar, que se apresenta como o mercado com maior potencial na aplicação de membranas (atinge-se produções de azoto na ordem dos 95%) [23,33,34,39, 61,62].

As membranas possuem a capacidade de deixar passar alguns componentes e reter outros, através de mecanismos de transporte e sorção como representado na **Figura 2.8**. Estas podem ter na sua génese bases orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (caso do carbono, zeólitos, cerâmicos ou metálicos), e podem ser porosas ou não porosas [23,24]. Recentemente, as membranas de matriz mista (MMM) que conjugam bases orgânicas e inorgânicas têm vindo a demonstrar excelentes propriedades de permeabilidade e/ou seletividade, ganhando ênfase na separação de CO₂ [33,34,36].

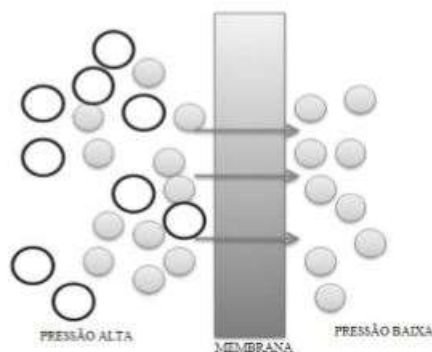


Figura 2.8 - Esquema representativo de Permeação através duma Membrana (adaptado de [23])

Em estudos anteriores é mencionado que as membranas apresentam várias vantagens relativamente a outros métodos de separação/purificação, tais como, o facto de ser fácil de operar assim como a versatilidade processual demonstrada, serem compactas, apresentarem fácil *scale-up*, baixos custos de manutenção e de operação, reduzida necessidade de energia e baixo impacto ambiental [61].

A escolha da constituição de uma membrana para captura de CO₂ em correntes de biogás deve ser regida por algumas características, tais como, elevada permeabilidade para CO₂, elevada seletividade para CO₂/CH₄, resistência térmica e química (podendo suportar temperaturas elevadas assim como pressões sem se degradar), resistência à plastificação, resistência ao envelhecimento, baixo custo efetivo assim como capacidade de fabricação em ampla escala com baixo custo [61].

A constituição destas membranas pode ter por base materiais orgânicos, inorgânicos ou então uma combinação entre os dois (usualmente definidas como membranas de matriz mista) [36,61].

➤ **Membranas Orgânicas (Poliméricas)**

Este tipo de membranas tem sido desenvolvido para diversos tipos de aplicações industriais, incluindo permeação gasosa. Em permeação gasosa, a permeabilidade e a seletividade são os dois parâmetros mais relevantes que indicam se uma determinada membrana apresenta potencial para uma determinada aplicação [33,34].

Tipicamente, este tipo de membranas apresenta uma elevada resistência mecânica, sendo bastante flexível apresentando características de elastómeros [8,33,34].

Normalmente não são estáveis a temperaturas elevadas, podendo ser biodegradáveis, pelo que se podem destinar principalmente para aplicações de embalagens para produtos alimentares, tratamento de gás industrial ou natural em atmosferas confinadas, tais como cabines de aviões, descarbonação de gases usados em células combustíveis, tratamento de biomassa e uso medicinal [33].

Contudo, estas membranas apresentam como desvantagem um défice na estabilidade térmica a elevadas temperaturas e pressões, e algumas limitações relativas à relação permeabilidade-seletividade no fluxo gasoso CO₂/N₂ (vantagens das membranas inorgânicas) [33].

Estas membranas podem ser produzidas a partir de polímeros vítreos ou de polímeros elastoméricos [63–65]. Dependendo da temperatura de operação e da temperatura de transição vítrea (T_g), opta-se por o uso de um dos polímeros. O uso de polímeros vítreos tem sido bastante estudado nos últimos 60 anos e está associado a uma temperatura de operação abaixo da temperatura de transição vítrea (na gama dos 300-425°C), o que define a sua elevada estabilidade térmica e mecânica [66]. A classe das poliamidas, no qual se insere a Matrimid®5218, faz parte dos polímeros vítreos e exhibe uma boa relação permeabilidade/seletividade para a separação CO₂/CH₄ e apresenta uma temperatura de transição vítrea de 313°C que determina a sua elevada estabilidade térmica [67,68].

➤ **Membranas Inorgânicas**

As membranas inorgânicas apresentam bons resultados na separação gasosa demonstrando uma estabilidade química e térmica apreciável, e suportando maiores fluxos gasosos quando comparadas com as membranas poliméricas [8,25,33,34].

Membranas inorgânicas têm por norma bases metálicas, cerâmicas ou de carbono pirolisado. Membranas cerâmicas, incluídas nesta classe, apresentam uma estabilidade térmica até aproximadamente 400°C. Este tipo de membranas é caracterizado por altas permeabilidades mas baixas seletividades [25,33,34].

Os zeólitos e os carvões apresentam uma elevada seletividade, superior aos polímeros para componentes gasosos específicos. O seu tamanho e forma relativa à distribuição de poros geralmente estreita garante uma seletividade superior. Contudo, em contrapartida estes materiais apresentam dificuldades na produção de filmes finos livres de defeitos e elevados custos de fabrico [25,33,34].

➤ **Membranas de Matriz Mista**

De modo a contornar as limitações apresentadas pelas tipologias das membranas supracitadas, surgem as Membranas de Matriz Mista (MMMs), que combinam a melhor *performance* dos materiais inorgânicos com as boas propriedades físicas dos polímeros [8,25,33,34]. Nestas membranas, os compostos inorgânicos são inseridos na matriz polimérica [8,25,33,34]. Os compostos inorgânicos podem ser peneiros moleculares (zeólitos), MOFs, carvões ativados, entre outros, que se encontram dispersos sobre a matriz polimérica. Estas membranas apresentam um elevado potencial para separações gasosas, apresentando uma elevada estabilidade para separação/purificação de vários gases [8,25,33,34].

As principais questões são focadas na dispersão homogénea dos materiais assim como a adesão feita entre as fases heterogéneas [25,33,34].

As MMMs têm o potencial para alcançar uma maior permeabilidade ou seletividade em relação às membranas poliméricas existentes, que é resultado da adição das partículas inorgânicas com as suas características de separação superiores inerentes. Ao mesmo tempo, a fragilidade inerente às membranas inorgânicas pode ser evitada pela utilização de um polímero flexível.

De modo a avaliar a *performance* das membranas existentes, Robeson sugeriu uma relação de compromisso entre a seletividade e permeabilidade que pudesse ser representada com um limite superior agregado ao desempenho relativo da membrana, como demonstrado na **Figura 2.9** [62].

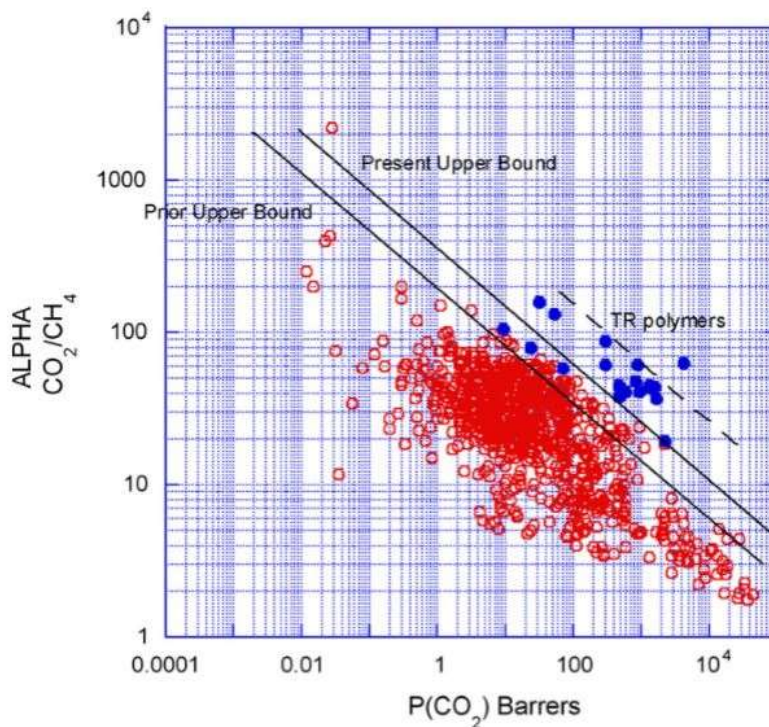


Figura 2.9 - Relação entre seletividade CO₂/CH₄ e permeabilidade de CO₂ descrito por Robeson [62]

Desde a sua descoberta até aos dias de hoje, têm sido propostas várias soluções que visam aumentar o desempenho das membranas para que consigam estar localizadas acima do limite de Robeson. Desta maneira, vários polímeros têm sido alterados com diferentes concentrações de partículas inorgânicas, tais como os já referidos anteriormente, zeólitos, carvões ativados ou até mesmo sílicas mesoporosas com a finalidade de produzir membranas de matriz mista (MMMs) [25,33,34]. Tanto a base polimérica, como o enchimento inorgânico afetam fortemente a morfologia, e conseqüentemente o seu desempenho. Relativamente ao material inorgânico a inserir, as variáveis fortemente causadoras das variações morfológicas, são a sua estrutura química, a superfície e a distribuição do tamanho do poro, sendo que a incompatibilidade de enchimento com o polímero e a porosidade revelam-se como os principais inconvenientes para que MMMs com zeólitos, sílicas ou carvões ativados não tenham sido implementados à escala industrial. Deste modo, todos os estudos com MMMs apresentam quantidades de material inorgânico impregnado muito baixas, para que não se comprometa o desempenho esperado na separação gasosa [25,33,34].

3. Materiais e Métodos


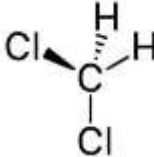
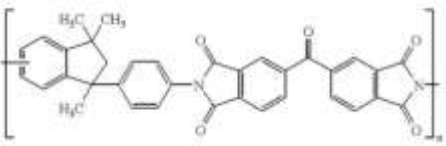
Este capítulo divide-se em três partes. A primeira parte corresponde aos materiais utilizados nesta dissertação. A segunda parte corresponde aos métodos e técnicas de adsorção. A terceira parte corresponde aos métodos de caraterização das membranas e ensaios de permeação gasosa.

3.1. Materiais

No âmbito do trabalho experimental da tese, foram produzidas membranas de matriz mista, através da junção do MOF comercial ZIF-8 (Basolite® Z1200, BASF SE) com um polímero da família das poliamidas (polímero vítreo), Matrimid® 5218 (Hunstman Advance Materials, E.U.A.). O solvente utilizado para a dissolução do polímero foi diclorometano (CH₂Cl₂), fabricado pela Fisher Chemicals, com uma pureza de 99%. Também se efetuou membranas de matriz mista com um Carvão Ativado comercial (Sutcliffe Speakman Carbons Ltd, GB) impregnado no mesmo polímero. Na **Tabela 3.1** apresentam-se as fórmulas químicas e estruturas moleculares destes compostos.

Para o estudo de purificação de biogás proposto, foram utilizados os dois gases que maioritariamente o compõem, o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂), fornecidos pela Praxair (Portugal) com purezas de 99.5% e 99.998%, respetivamente. Especificamente para calibrar a unidade de permeação foi usado ainda azoto (N₂), também fornecido pela Praxair (Portugal), com uma pureza de 99.99%.

Tabela 3.1 - Fórmula química e estrutura molecular dos compostos utilizados no trabalho.

Polímero	Formula Química	Estrutura Molecular	Rerefência
ZIF-8	Zn(C ₄ N ₂ H ₅) ₂		[69]
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂		[70]
Matrimid®5218	(C ₁₈ H ₂₂ N ₂ .C ₁₇ H ₆ O ₇) _n		[71]

3.2. Equilíbrio de Adsorção Gasosa

Para caraterizar a capacidade de adsorção dos gases em estudo no MOF e no Carvão Ativado utilizados no trabalho, foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção/dessorção dos componentes puros (CO₂ e CH₄) nos adsorventes referidos, às temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C.

3.2.1. Picnometria de Hélio (He)

A Picnometria de Hélio (He) determina o volume ocupado pela amostra através da medição da pressão de He num volume calibrado (a célula usada apresenta um volume de 1 cm³). Este método foi utilizado a fim de especificar a densidade esquelética da amostra, e a densidade deriva automaticamente do volume e da massa da amostra. Esta técnica foi medida a 35°C num picnómetro de deslocamento de gás automatizado (*AccuPyc 1330, Micrometrics*), no Instituto Nacional del Carbón, (INCAR-CSIC) localizado em Oviedo (Espanha).

3.2.2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K

A isotérmica de adsorção de Azoto (N₂) a 77 K da amostra determina o volume poroso da amostra e ainda é possível realizar uma estimativa da área de superfície. Foi medida usando um *ASAP® 2420 DA Micrometrics* (Sistema de Porosimetria e Área de Superfície Acelerada) no Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) localizado em Oviedo (Espanha).

3.2.3. Metodologia Experimental de Adsorção

Para os estudos de adsorção foi aplicado o método volumétrico numa unidade experimental laboratorial (**Figura 3.3**), previamente construída e constituída por um forno e duas linhas experimentais como representado nas **Figuras 3.1 e 3.2**.

A instalação possui duas células de adsorção (cell1 e cell2), o que permite efetuar medidas em duas amostras em simultâneo. Antes de se proceder ao arranque dos ensaios, deverá garantir-se que as amostras são desgaseificadas, pelo que as amostras são submetidas a um aquecimento em vácuo, *in situ*, a uma velocidade de 2°C/min até se atingir a temperatura limite de 100°C. Esta temperatura permite que as amostras de ZIF-8 e CA fiquem livres de impurezas, garantindo que não há compostos adsorvidos nos materiais. As amostras permanecem a esta temperatura durante pelo menos 3 horas. A temperatura de desgaseificação é definida de acordo com a informação fornecida pelos fabricantes das amostras, mas foi também confirmada experimentalmente através das análises de TG.



Figura 3.1 - Forno com células de adsorção



(a)

(b)

Figura 3.2 - Instalação de Adsorção (a) linha 1 e 2; (b) linha 1

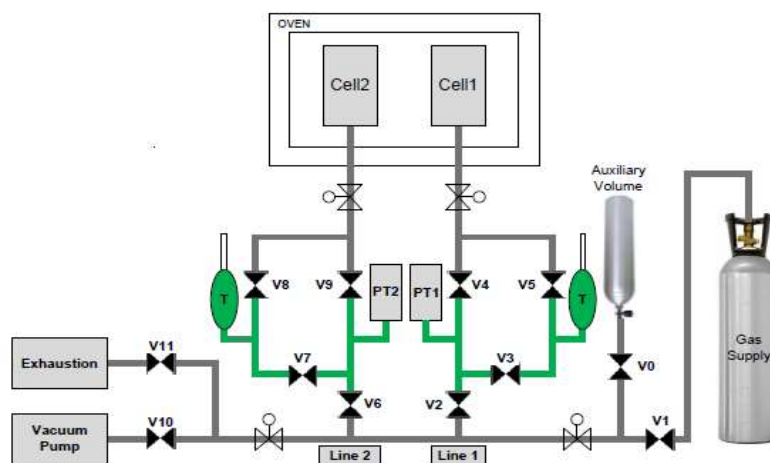


Figura 3.3 - Esquema da instalação de adsorção [72]

3.2.4. Calibração da Unidade Volumétrica

Após verificação da inexistência de fugas no sistema, e previamente à realização dos ensaios de equilíbrio de adsorção, é necessário calibrar a unidade experimental, relativamente aos seus volumes de trabalho. Se necessário, a calibração dos transdutores de pressão (PT) descritos na **Figura 3.3** pode ser verificada através das voltagens adquiridas à pressão atmosférica e a vácuo. Sempre que ocorrer alteração de componentes físicos na unidade, é necessário proceder à recalibração dos volumes de operação.

Os volumes de referência (V_{REF}) e os volumes de célula (V_{cell}) também devem ser conhecidos. Os volumes V_{REF1} e V_{REF2} designam os Volumes de Referência da linha 1 (representado do lado direito na **Figura 3.3**) e linha 2 (representado do lado esquerdo na **Figura 3.3**), respetivamente. V_{REF1} é o volume contido entre as válvulas V_2 , V_4 e V_5 com V_3 aberta. V_{REF2} é o volume contido entre as válvulas V_6 , V_8 e V_9 com V_7 aberta. Estes volumes são determinados com ajuda de um volume auxiliar e foram anteriormente reportados [73].

Os volumes de célula V_{CELL1} e V_{CELL2} são os volumes das células referentes à linha 1 e linha 2, respetivamente. O V_{CELL1} corresponde ao volume entre as válvulas V_4 e V_5 e o volume interior da cell1 e o V_{CELL2} corresponde ao volume entre as válvulas V_8 e V_9 e o volume interior da cell2, e as células usadas encontram-se na **Figura 3.4**.

Uma descrição detalhada do procedimento de calibração pode ser encontrada no **Anexo 7.1**.

As densidades dos gases a diferentes pressões e temperaturas foram retiradas do NIST *Standard Reference Database* [74].

Na **Tabela 3.2** estão dispostas as médias dos volumes de referência (V_{REF}) e de célula (V_{CELL}) e os seus desvios padrão.



Figura 3.4 – Células de adsorção (A) cell1 e cell2; (b) interior da cell1 cheia de adsorvente

Tabela 3.2 - Volumes de referência da linha 1 e linha 2 e respetivos volumes de células

	Linha 1	Linha 2
V_{ref} (cm ³)	41.54 ± 0.03	41.51 ± 0.03
V_{cell} (cm ³)	6.04 ± 0.01	6.23 ± 0.11

3.2.5. Medição de Equilíbrio de Adsorção

Após efetuada a calibração e com conhecimento dos Volumes de Referência (V_{REF1} e V_{REF2}) e das Células (V_{CELL1} e V_{CELL2}), procede-se à realização das medidas das isotérmicas de equilíbrio de adsorção, levadas a cabo na unidade volumétrica esquematizada na **Figura 3.3**.

A massa de cada amostra a estudar é previamente medida, de modo a registar a sua massa inicial antes da desgaseificação, e é posteriormente colocada nas células onde irá ocorrer o contato com o gás (cell1 e cell2).

Antes de se iniciar as medidas, e após a colocação das amostras nas células, as ligações são novamente testadas através da alimentação de Hélio (He) a uma pressão de aproximadamente 17 bar. Após a colocação das amostras nas células de medida, a verificação da existência de fugas é feita necessariamente com hélio visto que este é um gás inerte cuja quantidade adsorvida é extremamente baixa, podendo ser considerada nula. Após confirmadas todas as ligações e anuladas todas as possíveis fugas, procede-se à desgaseificação das amostras e posterior estabilização das mesmas à temperatura do ensaio. O Hélio (He) utilizado foi fornecido pela *Praxair* (Portugal) com uma pureza de 99.999 %.

Devido à impossibilidade de medição direta, na instalação experimental utilizada, da massa de adsorvente na célula após desgaseificação, é efetuada uma determinação indireta da mesma. Para a construção das isotérmicas, é através do TG que se obtém a percentagem mássica perdida num determinado patamar durante um certo intervalo de tempo. Através desta desgaseificação, o sólido é totalmente regenerado, perdendo 1% da sua massa inicial através do aquecimento para libertação de impurezas até uma temperatura de 100°C (colocou-se inicialmente uma massa de 0.727 g que após desgaseificação se fixou nos 0.720 g).

Após a amostra estar desgaseificada, procede-se ao arrefecimento do forno até à temperatura pretendida para medição da isotérmica. Atingida essa temperatura, o gás é alimentado ao volume de referência (V_{REF1}) abrindo as válvulas V_1 , V_2 e V_6 (descritas na **Figura 3.3**) até à pressão pretendida. Atingida a pressão pretendida, fecham-se as válvulas supracitadas e aguarda-se aproximadamente 10 minutos de modo a se obter uma estabilização da temperatura e pressão. Após esse período de tempo, abre-se a válvula V_4 , expandindo a pressão que se encontrava no V_{REF1} para a célula (V_{CELL1}), sendo a pressão medida em cada instante de tempo pelos transdutores de pressão (PT) até se atingir o equilíbrio. Supõe-se que o equilíbrio de adsorção é atingido quando a pressão se apresenta constante. Para verificar que a pressão é constante, deve ser representada graficamente a Pressão (P) vs tempo (t) e traçada a linha de tendência, sendo que esta deve apresentar um declive próximo de zero,

traduzindo-se tal facto numa pressão constante ao longo do tempo. Por norma, para se assegurar o equilíbrio, este passo demora no mínimo 3 a 4 horas.

No **Anexo 7.2** é possível ver em maior pormenor o protocolo seguido nos ensaios de equilíbrio de adsorção.

Na análise das medidas de equilíbrio de adsorção diferentes definições são utilizadas, sendo a primeira a quantidade de adsorção “net” (q_{net}) que é calculada através da subtração entre a quantidade total de gás presente na célula que contém o adsorvente e a quantidade que deveria estar contida na célula na ausência de adsorvente nas mesmas condições de pressão e temperatura. Os dados de equilíbrio de adsorção também podem ser reportados em quantidade de adsorção de excesso (q_{ex}) que se caracteriza como a quantidade de adsorbato que é posto em contato com o adsorvente menos a quantidade de adsorbato que permanece em fase gasosa após estabilização do sistema. Por último, os dados também podem ser reportados em quantidade total adsorvida (q_t), medida esta que relaciona as medidas anteriores e que representa a quantidade real adsorvida descrita nas isotérmicas.

Para se fazer o cálculo de q_{ex} e q_t é necessário conhecer as características do adsorvente, tais como a densidade da matriz sólida e o volume específico de poros. Caso não haja conhecimento dessas características, os resultados de equilíbrio de adsorção podem ser reportados em q_{net} .

Para calcular a quantidade adsorvida “net” (q_{net}) aplicam-se as **Equações 3.1** e **3.2**, onde: $m_{net,i}$ é a massa adsorvida “net” (g) quando é atingido o equilíbrio de adsorção (Note-se que $m_{net,i} = m_{net,n-1}$, ou seja a massa “net” adsorvida no início de cada passo é a mesma que se encontrava adsorvida no final do passo anterior); ρ_{ref} e ρ_{cell} correspondem às densidades do adsorbato nos volumes de referência e de célula, respetivamente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), no início i : $\rho_{ref,i} = \rho(T_i, P_i)$; e no final f após expansão: $\rho_{ref,f} = \rho(T_f, P_f)$; $\rho_{cell,i} = \rho(T_{formo}, P_i)$; V_{ref} e V_{cell} são os volumes de referência e de célula, respetivamente (cm^3); m_s é a massa de adsorvente colocada na célula e após ativação (g); M_M é a massa molar do adsorbato utilizado ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [57]. Note-se que

$$m_{net,f} = m_{net,i} + (\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f})V_{ref} + (\rho_{cell,i} - \rho_{cell,f})V_{cell} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$q_{net} = \frac{m_{net}}{m_s \cdot M_M} * 1000 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Para calcular a quantidade adsorvida de excesso (q_{ex}) aplica-se as **Equações 3.3** e **3.4**, onde: m_{ex} é a massa adsorvida de excesso no equilíbrio (g) ($m_{ex,i} = m_{ex, n-1}$); ρ_{ref} e ρ_{cell} correspondem às densidades do adsorbato nos volumes de referência e de célula respetivamente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). V_s é o volume de sólido contido na célula (cm^3); m_s é a massa de adsorvente colocada na célula e após ativação (g) [57].

$$m_{ex} = m_{ex,i} + (\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f})V_{ref} + (\rho_{cell,i} - \rho_{cell,f})(V_{cell} + V_s) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$q_{ex} = \frac{m_{ex}}{m_s * MM} * 1000 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Para calcular a quantidade adsorvida total (q_t), aplica-se a **Equação 3.4** que relaciona as características da amostra com a quantidade adsorvida de excesso, onde V_p é o volume específico de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) na amostra [57].

$$q_t = \left(\frac{q_{ex} + \rho_{cell,f} V_p}{MM} \right) * 1000 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

3.3. Preparação e Caraterização das Membranas

Para caraterizar a *performance* e aplicabilidade das membranas em estudo (com MOF e com Carvão Ativado), foram realizadas várias técnicas que caraterizam a membrana quanto às suas propriedades físicas e químicas, afetando a permeação gasosa através desta.

3.3.1. Preparação das Membranas

- **Membrana de Matrimid® 5218**

A preparação da membrana de Matrimid® 5218 seguiu um protocolo definido anteriormente [75]. Este polímero é a base polimérica de todas as membranas preparadas nesta tese, visto apresentar excelentes propriedades para permeação do CO_2 e ainda combinar tais características com uma temperatura de transição vítrea elevada ($T_g = 313^\circ\text{C}$), que garante uma estabilidade de operação e manutenção das características do polímero até temperaturas elevadas. Deste modo, colocaram-se 2 g de Matrimid® 5218 num *vial* ao qual se adicionou 18 mL de diclorometano. Após adicionado o solvente e encapsulado o *vial*, colocou-se a mistura num sonicador durante um período de tempo de 4 horas. A mistura foi depois colocada em agitação durante um período de 24 horas, após o qual é disposta numa placa de *petri* dentro de um exsiccador, de modo a que ocorra uma evaporação lenta do solvente. Ao fim de uma semana, a membrana totalmente seca é colocada noutra placa de *petri* limpa.

- **Membranas de Matrimid® 5218/ZIF-8**

No seguimento do trabalho, foram preparadas membranas de matriz mista constituídas pelo polímero Matrimid® 5218 e diferentes percentagens do MOF ZIF-8, de acordo com protocolos utilizados previamente. Deste modo, foram preparadas membranas com 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de ZIF-8 no polímero. Para cada composição, foram misturadas 2 g de Matrimid® 5218 com 9 mL de diclorometano

num *vial*. Simultaneamente, foram misturadas em diferentes *vials* cerca de 0.1, 0.2, 0.4 e 0.6 g de ZIF-8 com 9 mL de diclorometano, para preparar as membranas com 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de ZIF-8 no polímero, respetivamente. Todos os *vials* foram seguidamente encapsulados. De referir que o MOF foi previamente ativado a 100°C sob vácuo durante pelo menos 3 h, período após o qual foi mantido em exsiccador para assegurar que o material se mantém limpo de contaminantes, sem qualquer espécie adsorvida à sua superfície.

Após se proceder ao encapsulamento, ambas as misturas de polímero e as de MOF foram colocadas no sonicador durante um período de 4 horas. Finalizado esse período, colocaram-se as misturas numa placa de agitação durante 24 horas. Após 1 dia, juntaram-se os *vials* de Matrimid® 5218 e de MOF num único, e colocou-se o *vial* em agitação durante 1 hora. Decorrido esse tempo, colocaram-se as misturas finais em placas de *petri*, dentro de um exsiccador para que ocorresse uma evaporação lenta e controlada do solvente. Decorrida uma semana, as membranas totalmente secas foram retiradas do exsiccador e colocadas em novas placas de *petri*.

- **Membranas de Matrimid® 5218/Carvão Ativado**

No seguimento do trabalho, foram ainda preparadas membranas de Matrimid® 5218 com diferentes percentagens (p/p) de Carvão Ativado (CA), de acordo com o protocolo utilizado previamente para as membranas com incorporação de ZIF-8. Deste modo, foram preparadas membranas com 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de CA no polímero. Para cada composição, foram misturadas 0.5 g de Matrimid® 5218 com 4.5 mL de diclorometano num *vial*. Simultaneamente, foram misturadas em diferentes *vials* cerca de 0.025, 0.05, 0.1 e 0.15 g de CA com 4.5 mL de diclorometano, para preparar as membranas com 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de CA no polímero, respetivamente. Todos os *vials* foram seguidamente encapsulados. De referir que o carvão foi previamente ativado a 100°C sob vácuo durante um período de pelo menos 3 h, após o qual foi mantido em exsiccador para assegurar a que o material se mantém limpo de contaminantes, sem moléculas de qualquer espécie adsorvidas.

3.3.2. Caraterização das Membranas

3.3.2.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

Esta técnica tem como finalidade analisar a morfologia de distribuição dos MOFs e do Carvão Ativado nas membranas preparadas. Deste modo, recorreu-se a uma análise duma amostra através de um microscópio eletrónico de varrimento (*Scanning Electron Microscope, SEM*) existente no Instituto Superior Técnico (IST).

Na realização desta técnica, existem pré-requisitos, sendo que as amostras a analisar devem ter uma dimensão mínima de 1x1 cm, sendo revestidas por ouro uma vez que por norma as membranas apresentam uma má condução dos eletrões presentes. As observações foram realizadas através do FEG/SEM da marca *Hitachi*, modelo S 240, e com uma energia de feixe de luz de 15 kV.

3.3.2.2. Medição de Ângulos de Contato

Esta técnica tem como objetivo medir o grau de hidrofobicidade das membranas produzidas, característica esta que determina a capacidade de cada membrana para atrair ou repelir a água ou outro solvente. Esta técnica consiste na medição do ângulo que uma gota forma com a superfície da membrana.

Para se efetuar esta técnica, recorre-se a um sistema de leitura ótica e ao *software* CAM2008 e KSV. Este método baseia-se na aquisição de projeções da imagem de uma gota por um sistema ótico, que permite calcular o ângulo de contato numa quantidade de *frames* definidos. Foram definidos 10 *frames*, que através da análise ótica utilizando o *software*, permitem determinar o ângulo de contato formado. Foram realizados 4 ensaios por membrana para obter um ângulo de contato médio para cada membrana.

Esta técnica foi realizada à temperatura ambiente, aproximadamente 23°C, em amostras retangulares sem requisito de uma dimensão bem definida.

O ângulo formado é definido entre o plano tangente da fase líquido-ar e o plano formado entra a fase sólido-liquido, sendo calculado em 10 locais diferentes, e devolvido pelo *software* o ângulo em cada um desses locais. Conforme o ângulo obtido é possível caraterizar a membrana, pelo que, se este ângulo for superior a 90°C, quando se usa água, a membrana apresenta-se como hidrofóbica, caso contrário, a membrana define-se como hidrofílica.

3.3.2.3. Ensaios de Perfuração

A caraterização mecânica dos materiais através de testes de perfuração tem como objetivo analisar o seu comportamento quando este é sujeito a uma força externa, caraterizando assim cada membrana quanto à sua capacidade de resistir ou transmitir esses esforços sem se fraturar ou deformar irreversivelmente. Para as membranas preparadas foi determinada a força necessária para perfurar cada membrana e definir o seu alongamento máximo antes da perfuração. As análises foram realizadas em amostras de 3x3 cm de tamanho médio e à temperatura ambiente num texturómetro, (TA XT Plus Texture Analyser – *Stable Micro Systems*, Reino Unido) presente no Instituto Superior de Agronomia (ISA). Previamente à realização dos ensaios, mediu-se a espessura média da membrana através de um Micrómetro (*Elcometer*) calculada através da média de 3 registos na zona central da membrana

onde ocorre a perfuração. O equipamento representado na **Figura 3.5**, possui um texturómetro, com uma sonda cilíndrica de 2 mm de diâmetro que perfura as membranas que se encontram fixas ao suporte.



Figura 3.5 - Texturómetro equipado para ensaios de perfuração [75]

O braço móvel onde se encontra inserida a sonda de perfuração, quando iniciado o ensaio desloca-se a uma velocidade constante de 1 mm/s.

Após o início do teste, a sonda irá percorrer um caminho descendente até entrar em contato com a membrana, registando-se a força exercida (N) pela sonda sobre a membrana em função do tempo (s) e da distância percorrida (mm). Foram realizados 2 ensaios para cada membrana, de modo a se calcular a média das forças e a média dos alongamentos. Após registo direto da força no *software*, calcula-se a tensão observada, tendo em conta a força aplicada (F) sobre uma determinada superfície, recorrendo às **Equações 3.6 e 3.7**.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

$$S = \pi * r^2 \quad (\text{Eq. 3.7})$$

onde σ representa a Tensão (Pa), F a força aplicada (N), S a área da secção reta a perfurar (m^2) e r é o raio da sonda cilíndrica do texturómetro (m).

3.3.2.4. Termogravimetria (TG)

Esta técnica é uma técnica termoanalítica que tem como objetivo verificar a variação da massa das membranas em função da temperatura até à sua degradação. Adicionalmente, permite analisar a variação de massa da amostra em função do tempo para patamares de temperatura constante controlada. Deste modo é possível verificar a estabilidade das membranas nas condições operatórias pretendidas.

Os ensaios a que cada membrana produzida foi sujeita foram realizados num equipamento Analisador Térmico Simultâneo (TG/DSC) (*LABSYS evo STA 1600, Setaram, França*), numa atmosfera de Argon (Ar), a um caudal de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ seguindo uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.2.5. Ensaios de Permeação Gasosa

Neste trabalho, o objetivo centrou-se na preparação de membranas de matriz mista com capacidade para separar CO_2 de diferentes misturas com a finalidade de purificar biogás. Além destas membranas, foi preparada uma membrana de referência com o objetivo de comparar e comprovar resultados de literatura. Os ensaios de permeação gasosa permitem determinar a permeabilidade da membrana para os gases em estudo, assim como calcular a seletividade da membrana para uma determinada separação. Os ensaios de permeabilidade foram realizados com gases puros e decorreram na instalação esquematizada na **Figura 3.6**.

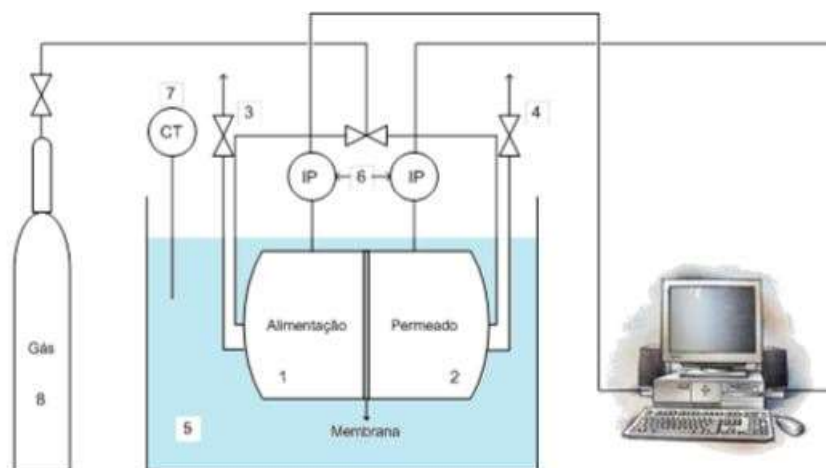


Figura 3.6 - Esquema da instalação usada nos ensaios de permeação gasosa (1 – Compartimento da alimentação; 2 – Compartimento do permeado; 3,4 – Válvulas de saída; 5 – Banho termostático de água; 6 – Indicadores de Pressão (IP); 7 – Controlador de temperatura (CT); 8 – Gás de alimentação (CO_2 e CH_4)) [75]

O sistema é composto por uma célula de aço inox, da qual fazem parte dois reservatórios com volumes iguais, sendo esta mergulhada num banho termostático de água desionizada na qual se encontra inserido um controlador de temperatura (*Haake C10, Alemanha*) que mantém a temperatura do banho a 30°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Aos compartimentos da alimentação e permeado encontram-se ligados dois indicadores de pressão (IP) (*Druck PCDR 910 modelos 99166 e 991675, Reino Unido*), ligados a uma placa de aquisição de dados (*Nacional Instruments – NI USB 6009*) para recolha de dados *on-line*.

Os dois reservatórios acima mencionados, alimentação e permeado, possuem volumes idênticos e uma área de 7.55 cm². A membrana a estudar é colocada entre os dois compartimentos (alimentação e permeado).

Experimentalmente, em primeiro lugar procede-se a uma calibração com uma membrana bastante permeável, PDMS (*Specialty Silicone Products, USA*), com Permeabilidade (P) conhecida, através da qual se alimenta o compartimento da alimentação com um gás; neste caso azoto, N₂, e através dos dados registados procede-se ao cálculo do parâmetro geométrico β (m⁻¹) que é uma característica da célula utilizada. A calibração ocorre a uma temperatura controlada de 30°C. Este parâmetro será utilizado posteriormente para o cálculo da Permeabilidade (P) das membranas utilizadas.

Os procedimentos de calibração e para cálculo da permeabilidade das membranas estudadas são análogos. Este procedimento tem por base a pressurização de ambos os reservatórios, sendo que inicialmente se pressuriza o sistema com todas as válvulas abertas, de modo a purgar o sistema com o gás do ensaio e a expulsar o ar presente em cada reservatório. Simultaneamente, a presença de fugas e o funcionamento das válvulas são verificadas. Após este procedimento preliminar, as válvulas de saída são fechadas (válvulas 3 e 4 da **Figura 3.6**) e procede-se a uma pressurização do sistema com o gás em estudo (CH₄ ou CO₂). Esta pressurização é efetuada até se atingir um valor aproximado de 0.7 bar, valor máximo de utilização destes indicadores de pressão (IP), e, uma vez atingido esse valor, as válvulas de entrada são fechadas e é registado o valor de pressão durante o tempo que demora a estabilizar nos dois compartimentos. Decorrido esse intervalo, abre-se e fecha-se a válvula de saída do permeado (válvula 4 da **Figura 3.6**), e através deste passo é gerada uma diferença de pressões entre os compartimentos, a força motriz para a permeação na membrana em análise.

Após o início do ensaio experimental, existe um registo contínuo dos dados resultantes da leitura dos indicadores de pressão (IP), sendo estes dados processados e exibidos no *software* instalado no computador. É expectável que com o decorrer do tempo, a pressão do gás existente no compartimento da alimentação (compartimento este que possui a pressão mais elevada após aplicação da força motriz) diminua de forma simétrica ao aumento da pressão de gás no permeado. Para efeitos de análise dos ensaios realizados, o instante inicial, t_0 , é considerado como o instante em que se procede à aplicação da força motriz.

A permeabilidade dos gases foi calculada através das pressões de gás obtidas nos dois compartimentos, através da **Equação 3.8** [76].

$$\frac{1}{\beta} * \ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p}\right) = P * \frac{t}{l} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

onde β é o parâmetro geométrico (m^{-1}), Δp_0 é a diferença de pressão no instante inicial (bar), Δp é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado ao longo do tempo (bar), P é a permeabilidade ($m^2 \cdot s^{-1}$), t é o tempo (s) e l é a espessura da membrana (m).

No cálculo do parâmetro geométrico característico da célula utilizada, este pode ser calculado segundo a **Equação 3.9** [76].

$$\beta = A * \left(\frac{1}{V_{alimentação}} + \frac{1}{V_{permeado}} \right) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

onde A é a área da membrana (m^2), e $V_{alimentação}$ e $V_{permeado}$ correspondem aos volumes dos compartimentos de alimentação e permeado, respetivamente (m^3). Este parâmetro geométrico pode também ser calculado através da calibração, utilizando a membrana PDMS já referida anteriormente, que possui uma Permeabilidade conhecida ($2.075 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$) e recorrendo à **Equação 3.10** [76].

$$\frac{1}{P} * \ln \left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right) = \beta * \frac{t}{l} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Tanto para o cálculo da Permeabilidade (P) como do parâmetro geométrico (β), recorre-se a uma representação gráfica das **Equações 3.8** e **3.10** onde o declive de cada representação corresponde ao P e ao β , respetivamente.

Posteriormente, para o cálculo da seletividade ideal entre os dois gases em estudo ($\alpha_{A/B}$) em cada membrana, calcula-se esse parâmetro que se encontra relacionado com a permeabilidade dos dois gases puros, através da **Equação 3.11** [76].

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

onde P_A , é a permeabilidade do gás A, e P_B , é a permeabilidade do gás B.

4. Resultados Experimentais e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos experimentalmente e a análise dos mesmos. Em simultâneo, foram estudados os processos de adsorção e de permeação gasosa com ZIF-8 e Carvão Ativado, de modo a compreender a relação entre estes os dois. O ZIF-8 foi sujeito a uma caraterização física se para conhecer as suas propriedades estruturais. As membranas produzidas foram sujeitas a caraterização física e química (SEM, TGA, Ensaio de Perfuração e Ângulos de contato).

4.1. Equilíbrio de Adsorção Gasosa

Para o cálculo das isotérmicas de adsorção gasosa em quantidade total adsorvida (q_t) é necessário ter um conhecimento pormenorizado das propriedades físicas do adsorvente em estudo, pelo que se efetuou um ensaio de picnometria de hélio e uma isotérmica de N₂ a 77 K para posteriormente se proceder à medição do equilíbrio de adsorção para o CO₂ e CH₄.

4.1.1. Picnometria de Hélio (He)

A distribuição do diâmetro de poros obtida pela picnometria de hélio encontra-se apresentada na **Figura 4.1**.

Através da realização da picnometria de hélio foi possível obter a densidade do sólido para a amostra de adsorvente, ZIF-8, na forma de pó. A densidade deriva automaticamente do volume e da massa da amostra, através duma comparação entre a variação da pressão de hélio no interior da amostra e da pressão num volume calibrado. O hélio é normalmente utilizado, porque além de ser inerte tem facilidade em penetrar facilmente nos poros das amostras, permitindo determinar o volume poroso do sólido com mais rigor.

O conhecimento da densidade esquelética do sólido é necessário para o cálculo da quantidade total adsorvida (q_t). Segundo esta técnica obteve-se uma densidade de 1.49 g.cm⁻³. Os resultados obtidos encontram-se na gama das densidades obtidas por estudos anteriores [77–79].

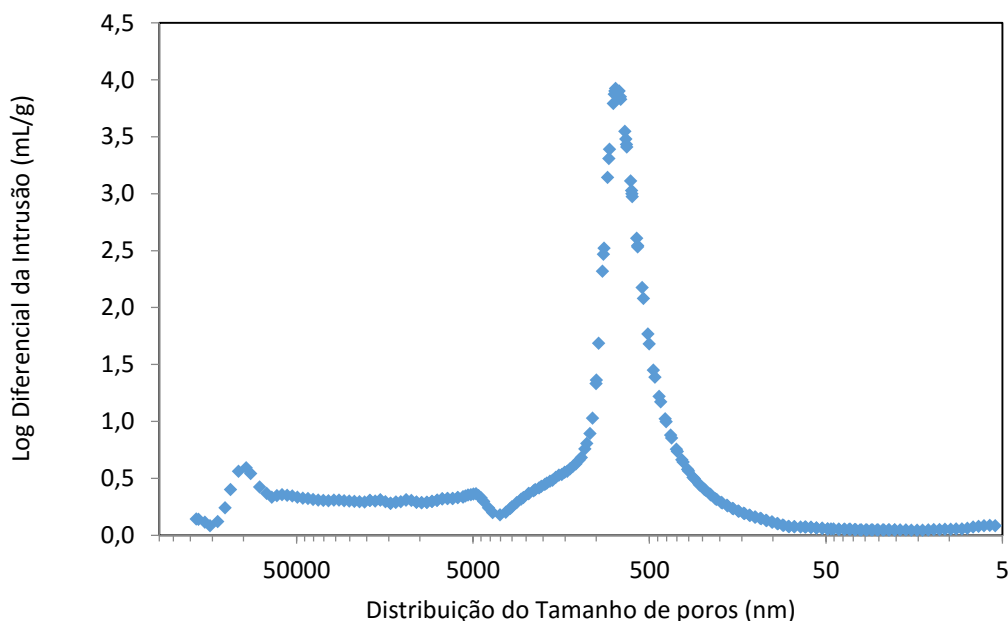


Figura 4.1 - Distribuição do tamanho de poros obtida por Picnometria de He

4.1.2. Isotérmica de adsorção N₂ a 77 K no ZIF-8

A **Figura 4.2** mostra a isotérmica de N₂ a 77 K para o ZIF-8, e os valores obtidos encontram-se semelhantes aos valores de literatura [79,80].

A isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K em ZIF-8 na forma de pó apresenta-se como uma isotérmica do Tipo I, segundo a classificação da IUPAC, que é característica de materiais microporosos, como é o caso do ZIF-8. Esta conclusão é obtida devido à existência de um grande pico de quantidade adsorvida a pressões relativas baixas, estabilizando posteriormente. A isotérmica medida não demonstra efeitos de histerese [41,79].

Através desta isotérmica foi estimada uma área específica de superfície de 1983 m².g⁻¹, e um volume poroso total de 0.778 cm³.g⁻¹, derivado da quantidade total de N₂ adsorvida a uma pressão relativa de 0.99. Este valor encontra-se dentro da gama de valores obtidos na literatura [81–83].

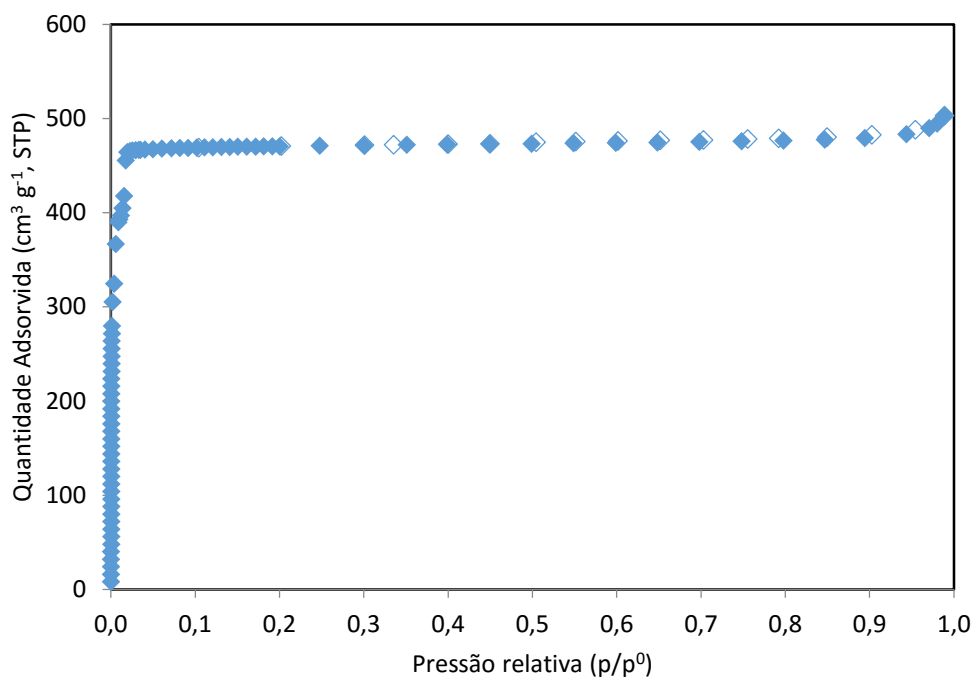


Figura 4.2 - Isotérmica de N₂ a 77 K do ZIF-8 (◆ Pontos de adsorção; ◇ Pontos de dessorção)

4.1.3. Equilíbrio de Adsorção de CO₂ e CH₄

O estudo do equilíbrio de adsorção dos gases puros é um requisito para avaliar a *performance* de um adsorvente num processo cíclico, como é o caso do PSA. Deste modo, a realização das medidas de equilíbrio de adsorção do CO₂ e CH₄ foram efetuadas na unidade volumétrica descrita na **Secção 3.2.3** e **Anexo 7.2**, com ensaios a 30°C, 50°C e 80°C e variando a pressão na gama de 0 a 16 bar. Para a comparação de isotérmicas, os pontos de adsorção e dessorção para as três temperaturas e dois gases supracitados, foram obtidos na mesma gama de pressões. A isotérmica de dessorção foi medida, de modo a verificar se existe efeito de histerese e analisar a regenerabilidade do adsorvente.

De modo a se efetuar uma validação dos resultados obtidos, estes foram comparados previamente com várias isotérmicas da literatura. As isotérmicas de adsorção são medidas com o intuito de examinar a capacidade de adsorção/dessorção dos vários adsorventes, sendo que neste caso em particular, foi medida para o ZIF-8 e para o Carvão Ativado [55,77,78,80,81,84–91].

Por norma, em todos os adsorventes reportados em literatura, a adsorção do CO₂ é superior à adsorção do CH₄, e depende de parâmetros estruturais do adsorvente, tais como, área superficial, volume de poro, grupos de superfície e densidade da partícula.

Todas as isotérmicas medidas nesta dissertação são classificadas como Tipo I segundo a classificação da IUPAC [41].

4.1.3.1. ZIF-8

A elevada área superficial do ZIF-8 é vantajosa para os processos de adsorção, mas também de permeação em membranas. Assim, a sua cavidade de poro elevada (11.6 Å) e a menor abertura de poro (3.4 Å) favorece mais a adsorção do CO₂ devido ao seu menor diâmetro cinético molecular (3.3 Å) comparativamente com o CH₄ (3.8 Å). Deste modo, é expectável que as quantidades adsorvidas de CO₂ sejam superiores às quantidades adsorvidas de CH₄ [54,81,91].

No **Anexo 7.3** encontram-se detalhadas as tabelas dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção/dessorção obtidos para o CO₂ e CH₄ a 30°C, 50°C e 80°C.

A **Figura 4.3** representa as isotérmicas de adsorção/dessorção de CH₄ a 30°C segundo as três interpretações de quantidade adsorvida, q_{net} , q_{exc} e q_t , como descrito na **Secção 3.2.5**.

Para o cálculo de isotérmicas, a densidade do sólido (ρ_s) é proveniente da análise de picnometria de Hélio (He), onde se obteve o valor de 1.49 g/cm³, como demonstrado na **Secção 4.1.1**. O Volume Poroso (V_p) é proveniente da análise da isotérmica de Azoto (N₂) a 77K, onde se obteve o valor de 0.778 cm³.g⁻¹, que se encontra apresentado na **Secção 4.1.2**.

De um modo simplificado, a representação gráfica em q_{net} , não contabiliza as características estruturais do adsorvente, desprezando a inclusão dos resultados obtidos da picnometria de hélio. A pressões inferiores a 1.5 bar, existe uma coincidência das representações gráficas para as diferentes isotérmicas de adsorção, mas para valores de pressões superiores, a representação em q_{net} , que exclui todos os outros fatores, encontra-se ligeiramente abaixo segundo um rácio. de 1.10 até 1.45 relativamente ao q_t como se pode ver na **Figura 4.3**.

Relativamente ao q_{exc} , que segundo as **Equações 3.3** e **3.4** descritas na **Secção 3.2.5**, já contabiliza a densidade e a massa do adsorvente colocado na célula de adsorção, apresenta-se como um valor intermédio entre q_{net} e q_t segundo um rácio que varia entre 1.10 e 1.15.

Por análise gráfica, visto a quantidade total de adsorvida (q_t) ser o valor que tem em conta as características físicas do adsorvente apresenta-se superior aos outros dois tipos, pois já considera o volume poroso, ou seja, contabiliza os espaços livres intraparticulares onde o gás a ser estudado irá introduzir-se permanecendo lá armazenado.

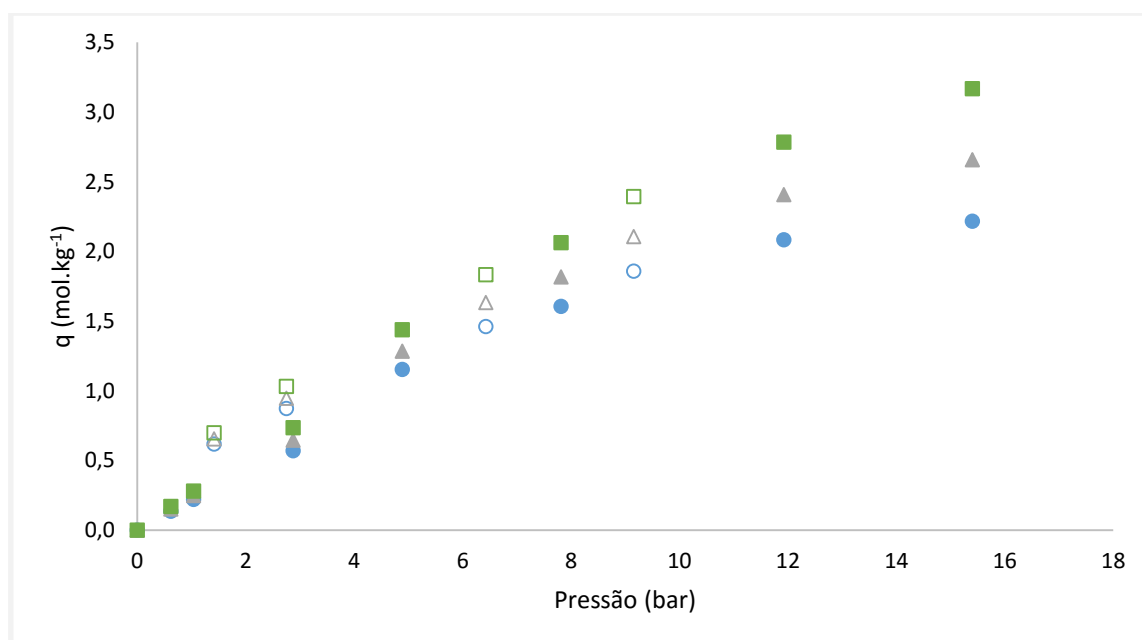


Figura 4.3 - Isotérmicas de adsorção de CH₄ a 30°C em ZIF-8 (● Isotérmica de adsorção em q_{net} ; ▲ Isotérmica de adsorção em q_{ex} ; ■ Isotérmica de adsorção em q_t ; os pontos com preenchimento representam pontos de adsorção, e os pontos sem preenchimento representam pontos de dessorção)

Segundo uma análise visual à **Figura 4.3**, é possível observar a ocorrência de alguma histerese nos pontos de dessorção, que se apresenta perceptível a pressões abaixo dos 5 bar, desviando um pouco a sua trajetória da isotérmica de adsorção, i.e. os “caminhos” de adsorção e dessorção apresentam pequenas diferenças.

Comparando com dados da literatura, a uma pressão experimental de 15.4 bar, obteve-se um q_t de 3.2 mol.kg⁻¹, enquanto que segundo estudos prévios a uma pressão de 15.1 bar obtiveram um q_t de 2.8 mol.kg⁻¹, o que, para uma pressão semelhante representa um aumento de 1.14 vezes relativamente a esse mesmo estudo [55]. Esta diferença relativa pode representar um tempo de estabilização de pressão superior no caso dos estudos anteriores ou erros na medição da pressão.

A **Figura 4.4**, apresenta os três tipos de representações de isotérmicas para o CO₂ a 30°C, em que o comportamento evidenciado para o CH₄ se repete para o CO₂.

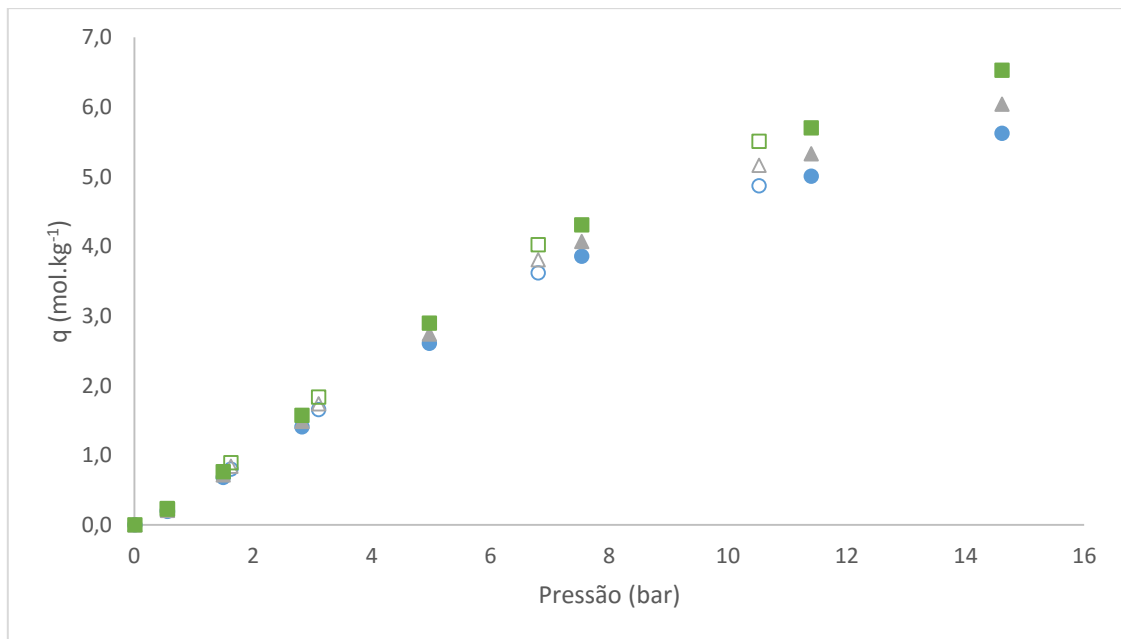


Figura 4.4 - Isotérmicas de adsorção do CO₂ a 30°C em ZIF-8 (● Isotérmica de adsorção em q_{net} ; ▲ Isotérmica de adsorção em q_{ex} ; ■ Isotérmica de adsorção em q_t ; os pontos com preenchimento representam pontos de adsorção, e os pontos sem preenchimento representam pontos de dessorção)

Comparando com dados da literatura, a uma pressão experimental de 14,6 bar, obteve-se um q_t de 6,5 mol.kg⁻¹, e que segundo estudos prévios, a uma pressão de 14,9 bar obtiveram um q_t de 6,7 mol.kg⁻¹, o que mostra que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura [55].

A **Figura 4.5**, apresenta as isotérmicas de adsorção de CH₄ às três temperaturas pretendidas (30°C, 50°C e 80°C).

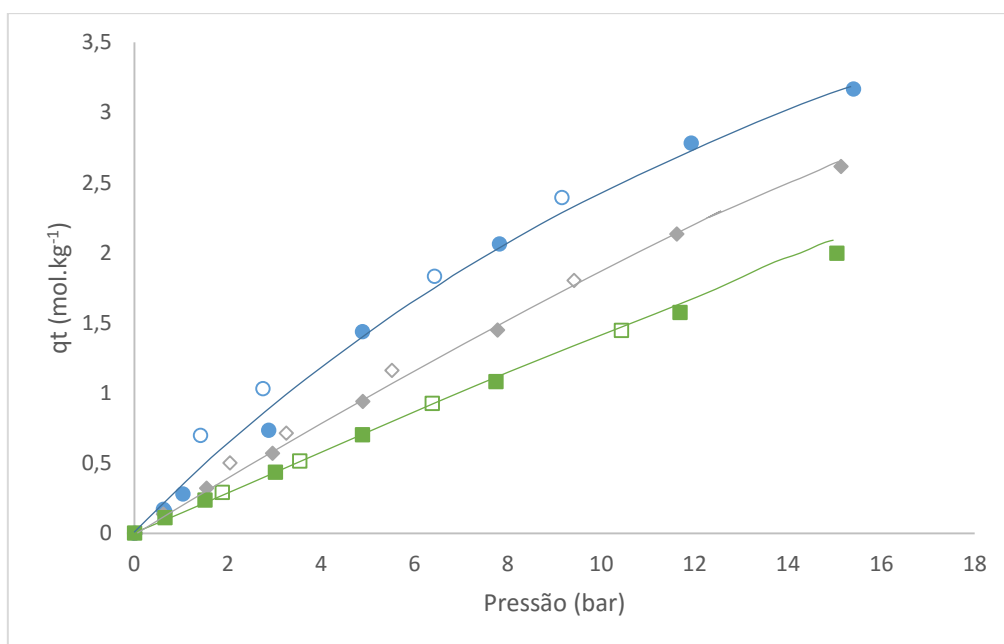


Figura 4.5 - Isotérmicas de adsorção total de CH₄ a 30°C, 50°C e 80°C em ZIF-8 (● Isotérmica de adsorção a 30°C; ◆ Isotérmica de adsorção a 50°C; ■ Isotérmica de adsorção a 80°C; os pontos com preenchimento representam pontos de adsorção, e os pontos sem preenchimento representam pontos de dessorção; as linhas representadas na figura correspondem a linhas guia)

Através da interpretação da **Figura 4.5**, comprova-se que a capacidade de adsorção de CH₄ é favorecida a baixas temperaturas, principalmente devido à diminuição das interações entre o adsorbato e o adsorvente variando a dispersão das moléculas de adsorbato nas várias interfaces sólido-gás com o aumento da temperatura.

Para pressões de trabalho máximas de 15 bar, a capacidade adsorvida a 30°C (3.2 mol.kg⁻¹) é aproximadamente 145% superior à adsorvida a 50°C (2.2 mol.kg⁻¹), e 160% superior à adsorvida a 80°C (2.0 mol.kg⁻¹).

A **Figura 4.6** apresenta as isotérmicas de adsorção de CO₂ às três temperaturas pretendidas (30°C, 50°C e 80°C).

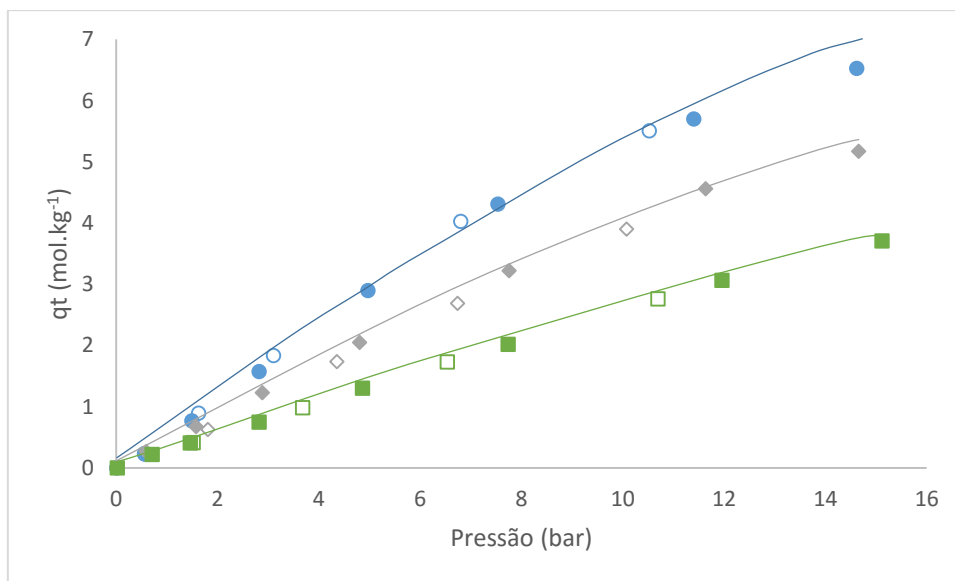


Figura 4.6 - Isotérmicas de adsorção total de CO₂ a 30°C, 50°C e 80°C em ZIF-8 (● Isotérmica de adsorção a 30°C; ◆ Isotérmica de adsorção a 50°C; ■ Isotérmica de adsorção a 80°C; os pontos com preenchimento representam pontos de adsorção, e os pontos sem preenchimento representam pontos de dessorção; as linhas representadas na figura correspondem a linhas guia)

Através da interpretação da **Figura 4.6**, comprova-se que a captura de CO₂ é favorecida a baixas temperaturas, como verificado anteriormente para o CH₄.

Para pressões de trabalho máximas de 15 bar, a capacidade adsorvida a 30°C (6.5 mol.kg⁻¹) é aproximadamente 125% superior à adsorvida a 50°C (5.2 mol.kg⁻¹), e 176% superior à adsorvida a 80°C (3.7 mol.kg⁻¹). Os efeitos na adsorção de CO₂ por norma são mais relevantes do que para os outros gases, e tal é comprovado através comparação das variações percentuais verificadas entre as isotérmicas de CO₂ às três temperaturas, assim como pelas isotérmicas do CH₄ [85].

A **Figura 4.7** descreve a variação da seletividade (α_{qCO_2/qCH_4}) em função do aumento da pressão às três temperaturas (30°C, 50°C e 80°C).

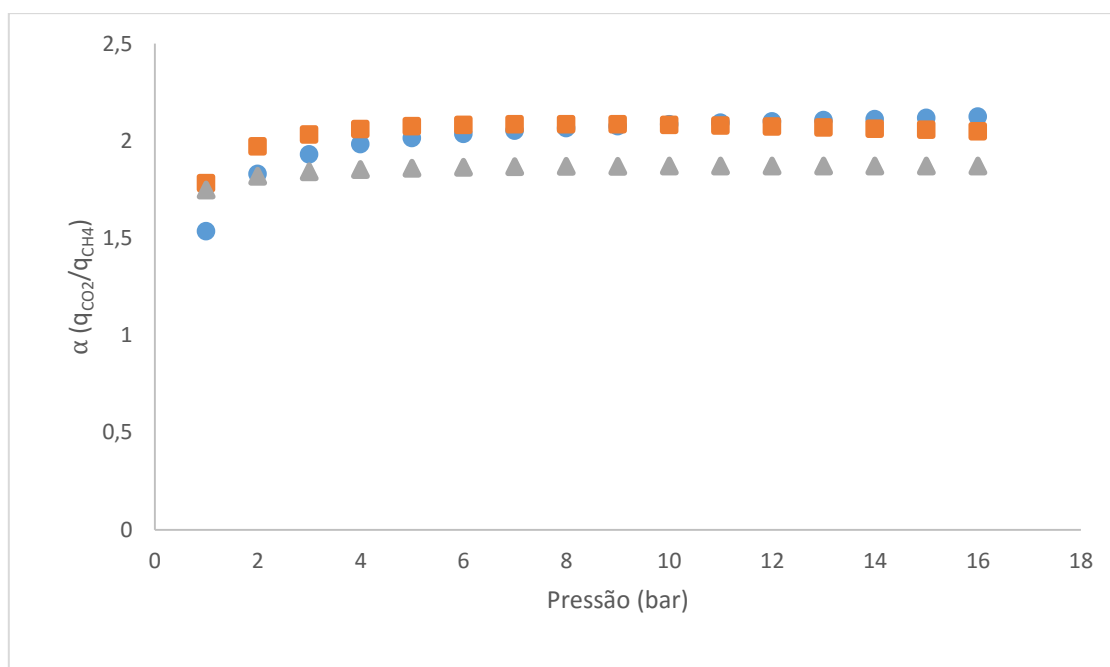


Figura 4.7 – Seletividade do ZIF-8 em Função da Pressão (● a 30°C, ■ a 50°C, ▲ a 80°C)

Na gama de pressões de estudo, é notório um aumento da seletividade de 1 bar até 4 bar, permanecendo constante para pressões superiores. A variação das temperaturas não imprime uma grande variação nas seletividades, pelo que, devido à menor captura de CH₄ e CO₂ a 80°C (**Figuras 4.5 e 4.6**), e conseqüentemente menor seletividade, não existe vantagens em operar a esta temperatura. Todavia, apesar da influência da temperatura na captura dos gases, as seletividades a 30°C e 50°C são semelhantes, pelo que, a única diferença registada é o pressão de captura para a mesma quantidade total adsorvida (q_t) ser menor a 30°C comparativamente com 50°C.

Comparando vários ZIFs, o ZIF-2 e o ZIF-3 apresentam uma maior capacidade de adsorção para CO₂ e CH₄ que o ZIF-8 devido a possuírem uma área superficial superior assim como uma porosidade maior [83]. Porém, quando comparado com Mg-MOF-74, Carvão Ativado, UiO-66(Zr), zeólito NAX, CuBTC (ou HKUST-1), o ZIF-8 exibe menor quantidade adsorvida de CO₂, mas quando comparado com MIL-53(Al) demonstra uma capacidade de adsorção superior às três temperaturas de estudo [92,93]. Na adsorção de CO₂, CH₄ e N₂, o ZIF-7 e o ZIF-9 apresentam uma maior seletividade que outros ZIFs, tais como ZIF-2, 3, 4, 5 e 8 [94].

A **Figura 4.8** surge nesta secção como modo de comparação de técnicas, visto comparar a medição de equilíbrio de adsorção segundo os métodos gravimétrico e volumétrico. As diferenças entre estes dois métodos é explicada na **Secção 2.2.3**. Esta figura, compara as isotérmicas de adsorção de CO₂ medidas a 30°C através da técnica gravimétrica (resultados previamente obtidos pelo grupo) e a técnica volumétrica utilizada neste trabalho.

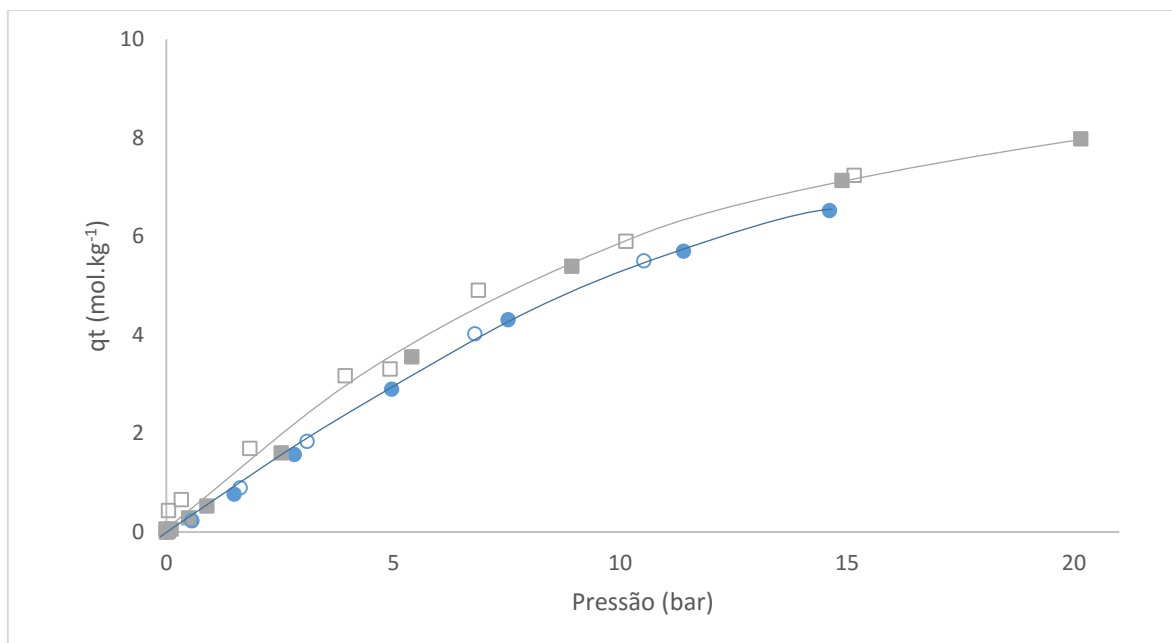


Figura 4.8 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 30°C em ZIF-8- Comparação do método gravimétrico (■) com o método volumétrico (●) (os pontos com preenchimento representam pontos de adsorção, e os pontos sem preenchimento representam pontos de dessorção; as linhas representadas na figura correspondem a linhas guia)

Os resultados obtidos pela técnica gravimétrica apresentam uma elevada precisão inerente à utilização de uma microbalança magnética de elevada precisão (*Rubotherm GmbH*, Alemanha).

Os valores de quantidade total adsorvida (q_t) pelo método gravimétrico a pressões baixas coincidem com os valores obtidos pelo método volumétrico, sendo que a uma pressão de aproximadamente 15 bar são apenas 9% superiores ($q_t = 6.5 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o método volumétrico; $q_t = 7.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o método gravimétrico). Contudo, a medição via método gravimétrico apresenta alguma histerese nos pontos de dessorção. Tal facto poderá ser devido à inclusão de pontos que ainda não se encontravam em equilíbrio mas também devido à elevada sensibilidade da microbalança aos sinais elétricos.

4.1.3.2. Carvão Ativado

Segundo ensaios anteriores, realizados pelo grupo de investigação, e com o objetivo de comparar a capacidade de adsorção de vários adsorventes, efetuou-se o estudo da capacidade de adsorção de CO₂ e CH₄ num Carvão Ativado [95].

Os carvões ativados apresentam as características físicas mais favoráveis para adsorver o CO₂, purificando uma corrente de biogás, visto apresentarem um elevado volume de microporos e de serem facilmente compactados numa coluna. Para além disso, são produzidos em larga escala, e segundo o processo de ativação do carvão, geram uma elevada área superficial para adsorção de gases [78,84,87,95,96].

Neste trabalho, o Carvão Ativado encontra-se na forma de *pellets* de 2 mm de diâmetro, e segundo a sua distribuição dos poros, apresenta-se como um adsorvente microporoso com volume específico de poros (V_p) de $0.850 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e densidade de sólido (ρ_s) de $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [95]. O CA estudado combina uma elevada capacidade de adsorção com uma rápida cinética de adsorção. Os valores de volume de poro e densidade de sólido encontram-se na gama dos obtidos em estudos anteriores [84,86–88].

As medidas de equilíbrio de adsorção para o Carvão Ativado foram realizadas segundo o método gravimétrico [95]. Tal como efetuado no estudo do ZIF-8, a pressão máxima de trabalho foi de aproximadamente 16 bar.

As isotérmicas medidas encontram-se validadas com alguns dados da literatura, visto as capacidades de adsorção obtidas apresentarem valores semelhantes aos obtidos anteriormente, contudo existem vários estudos que apresentam resultados diferentes, pois a formação deste tipo de carvões pode estar associada a diferentes percursos, técnicas de carbonação e também de ativação [84,86–88,95].

A **Figura 4.9** apresenta as isotérmicas de adsorção total (q_t) para o CH_4 a 25°C e 50°C .

A curvatura apresentada pelas linhas guia demonstra a inexistência de histerese, e a pequena dispersão apresentada pelos pontos às duas temperaturas estudadas garante uma boa interação entre o adsorvente e o adsorbato às duas temperaturas [87].

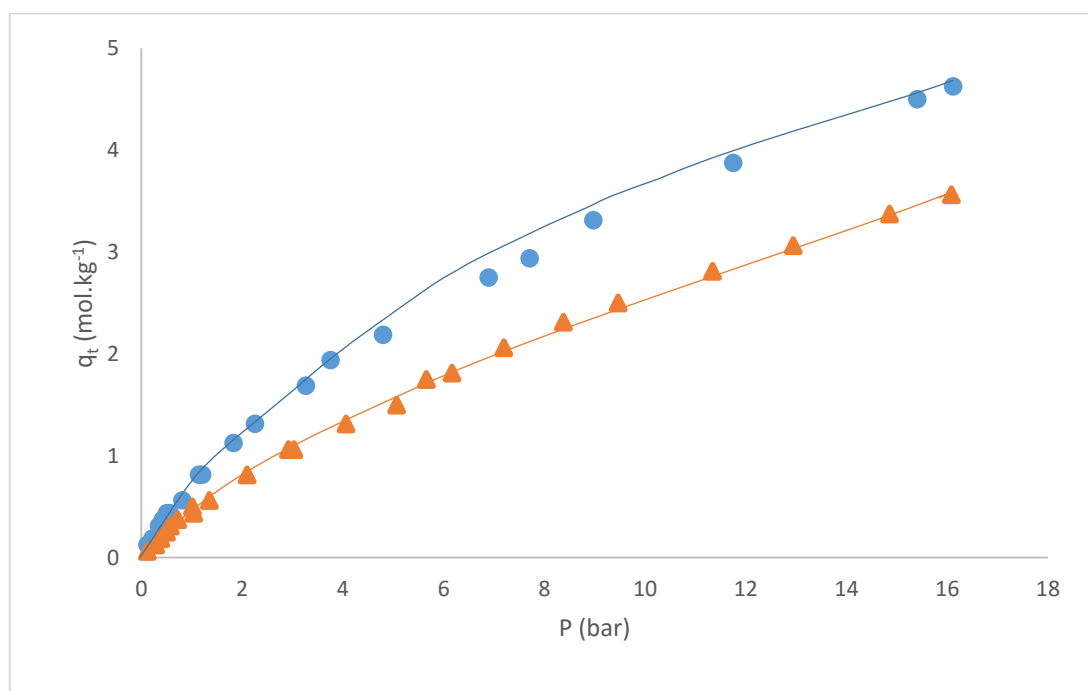


Figura 4.9 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção total de CH_4 a 25°C (●) e 50°C (▲) no CA (as linhas representadas na figura correspondem a linhas guia)

Comparando as capacidades de adsorção de CH_4 às temperaturas pretendidas, para uma pressão de aproximadamente 16 bar, a 25°C , a quantidade total adsorvida ($q_t = 4.6 \text{ mol.kg}^{-1}$) é superior 128% à quantidade total adsorvida a 50°C ($q_t = 3.6 \text{ mol.kg}^{-1}$).

A **Figura 4.10** apresenta as isotérmicas de adsorção total (q_t) para o CO_2 a 25°C e 50°C .

No caso da adsorção de CO_2 , a uma pressão de aproximadamente 16 bar, a quantidade adsorvida a 25°C ($q_t = 7.1 \text{ mol.kg}^{-1}$) demonstra-se 115% superior à quantidade adsorvida a 50°C ($q_t = 6.2 \text{ mol.kg}^{-1}$).

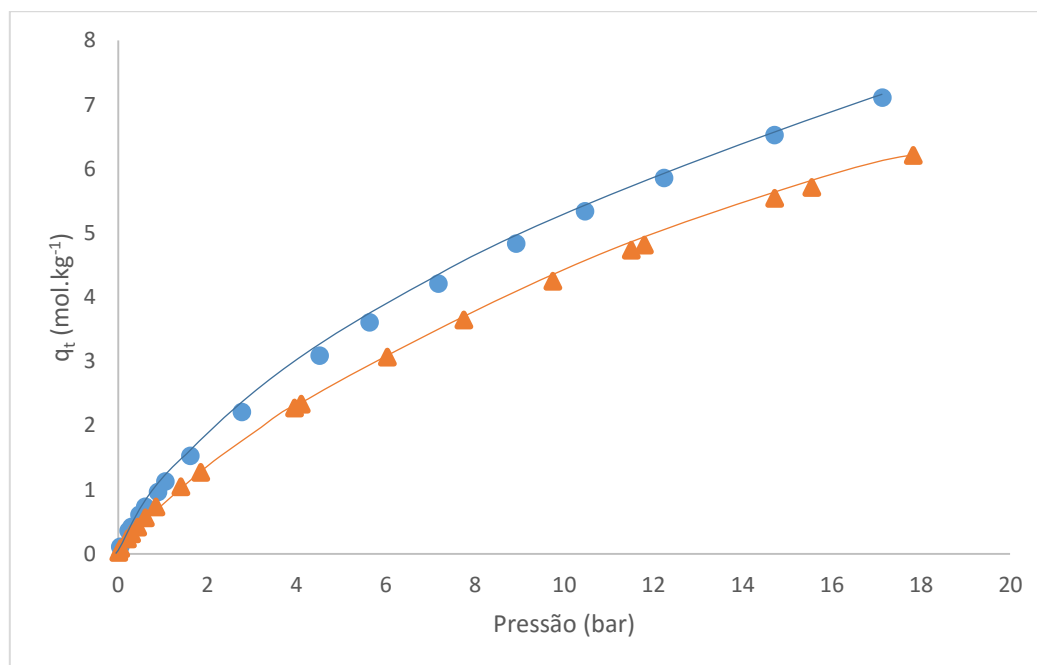


Figura 4.10 - Isotérmicas de adsorção total de CO_2 a 25°C (●) e 50°C (▲) no CA (as linhas representadas na figura correspondem a linhas guia)

De acordo com a literatura, as isotérmicas apresentadas nas **Figuras 4.9** e **4.10** são típicas de adsorventes microporosos.

A **Figura 4.11** descreve a variação da seletividade ($\alpha_{q_{\text{CO}_2}/q_{\text{CH}_4}}$) em função do aumento da pressão às três temperaturas (25°C e 50°C).

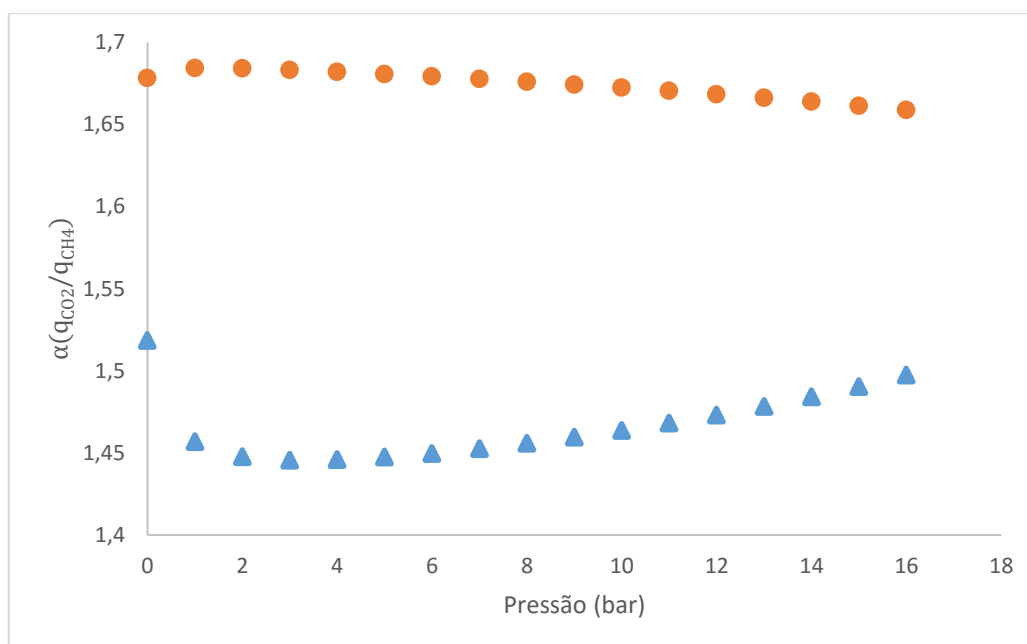


Figura 4.11 – Seletividade do Carvão Ativado em função da pressão (▲ a 25°C; ● a 50°C)

Na gama de pressões de estudo, a seletividade a 50°C é superior à obtida a 25°C. A seletividade a 25°C apresenta um crescimento notório no intervalo de 4 bar a 16 bar, pelo que a 50°C, a seletividade segue o comportamento inverso. Apesar da quantidade adsorvida de CO₂ e CH₄ ser menor a 50°C, a elevada seletividade obtida traduz-se num elevado potencial de separação de biogás a 50°C.

As Figuras 4.12 e 4.13 comparam a quantidade total adsorvida (q_t) de CO₂ e CH₄ no ZIF-8 e no Carvão Ativado a 30°C e 50°C. Os dados reportados de quantidade total adsorvida (q_t) no Carvão Ativado são referentes a 25°C, contudo, a comparação foi feita assumindo uma aproximação dos dados à temperatura de 30°C.

Analisando as capacidades dos dois adsorventes, conclui-se que estes são bastante seletivos ao CO₂, visto este adsorbato possuir uma entalpia de adsorção maior devido à elevada força Van der Waals estabelecida com a superfície dos adsorventes mas também devido a possuir um peso molecular superior. O facto da quantidade adsorvida de CO₂ ser superior à quantidade adsorvida de CH₄ também é devida ao maior *quadrupole moment* apresentado pelo CO₂, revelando uma maior afinidade da superfície do adsorvente a este gás, resultando numa maior captura [83,85,87,97].

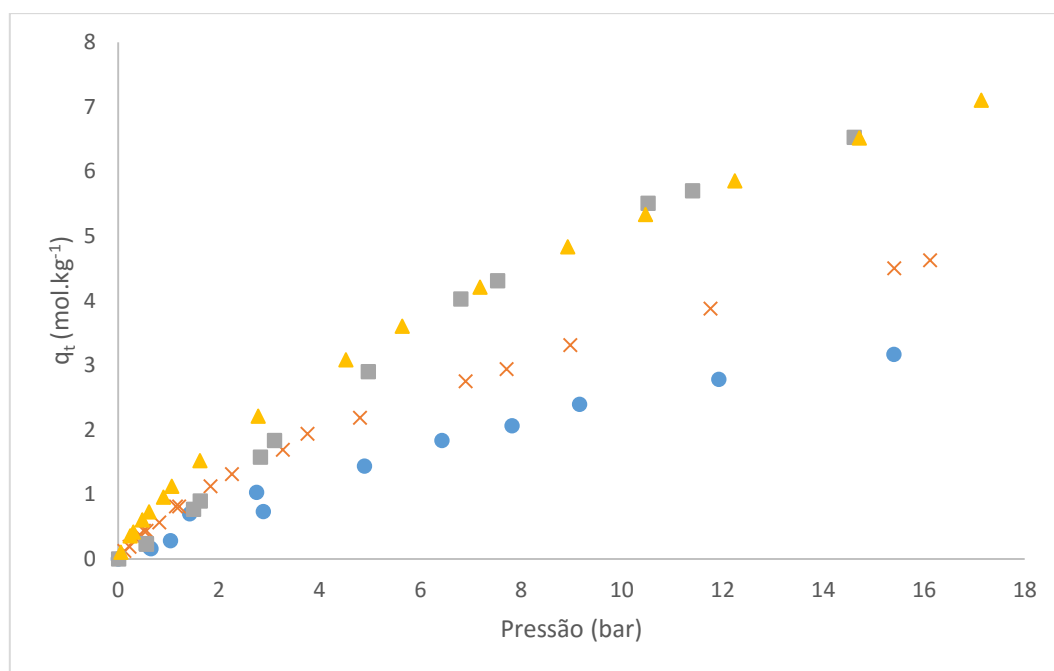


Figura 4.12 – Comparação das quantidades totais adsorvidas (q_t) a 30°C no ZIF-8 e no CA (ZIF-8: ● CH₄ e ■ CO₂; Carvão Ativado: × CH₄ e ▲ CO₂)

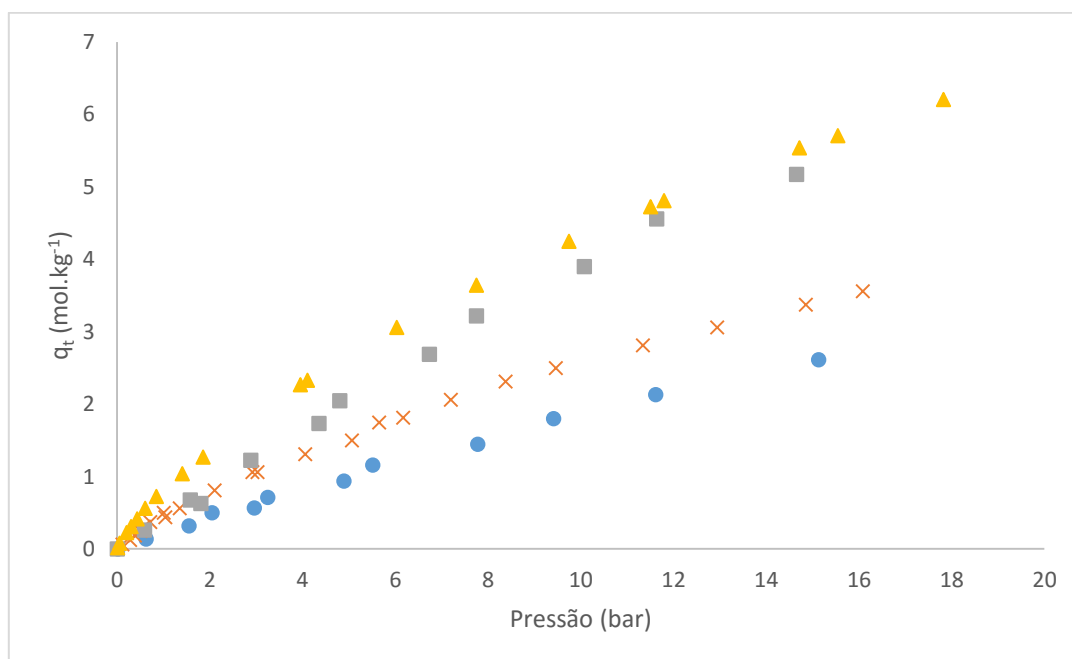


Figura 4.13 – Comparação da quantidade total adsorvida (q_t) a 50°C no ZIF-8 e no CA (ZIF-8: ● CH₄ e ■ CO₂; Carvão Ativado: × CH₄ e ▲ CO₂)

Quando comparado com o ZIF-8, o CA apresenta um volume poroso 9% superior e uma densidade 54% superior, o que lhe permite adsorver uma maior quantidade de adsorbato devido a apresentar um maior espaço vazio para o armazenar. Quando o adsorbato é o CH₄, o CA adsorve em média mais 40% que o ZIF-8 a 30°C, e 30% a 50°C. No caso do CO₂, a 30°C o CA adsorve em média mais 2% que

o ZIF-8, e a 50°C mais 7%. As diferenças de capacidades registadas para o CO₂ são menores, o que pode ser uma correlação entre o diâmetro cinético da molécula e a abertura do poro de ZIF-8. No caso do CH₄, as diferenças são superiores, visto o diâmetro cinético da molécula deste gás ser superior à abertura do poro de ZIF-8. Contudo, a abertura do poro de CA pode variar entre os 3-5 Å o que se retrata numa maior capacidade de adsorção a este gás quando comparado com o ZIF-8.

4.2. Caraterização das Membranas

Para o estudo das membranas produzidas, foi necessário avaliar as suas caraterísticas físicas e químicas antes de se efetuar os ensaios de permeação. Estes testes caraterizam a membrana segundo a dispersão do ZIF-8 e Carvão Ativado no polímero Matrimid®5218 (Microscopia Eletrónica de Varrimento), segundo a sua hidrofobicidade (Medição de Ângulos de contato), segundo a sua resistência mecânica (Ensaio de perfuração), segundo a sua resistência térmica (Termogravimetria).

4.2.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Como mencionado anteriormente o objetivo deste trabalho é a preparação de membranas de matriz mista (MMMs) e avaliação do seu potencial para purificação de biogás. Para esta aplicação, é preferível ter membranas densas [8,25,98–100].

A Microscopia Eletrónica de Varrimento tem com objetivo, através de imagens captadas com diferentes ampliações revelar o tipo de estrutura obtida na interação entre o polímero e as diferentes percentagens de MOF ou de Carvão Ativado impregnado, e também constatar a morfologia das membranas, sendo uma ajuda na sua caraterização. Deste modo, é possível através de uma análise das imagens captadas tanto à superfície (segundo ampliações de 1000, 5000, 10000 e 30000 x) como à secção de corte (segundo ampliações 100, 300, 500 e 1000 x) definir se as membranas são densas ou porosas.

No **Anexo 7.4** é possível consultar as imagens captadas à superfície e à secção de corte segundo varias ampliações.

Na **Figura 4.14**, correspondente ao SEM da Matrimid®5218, apresenta-se uma imagem da superfície segundo uma ampliação de 30000 x, e uma imagem da secção de corte, segundo uma ampliação 1000 x.

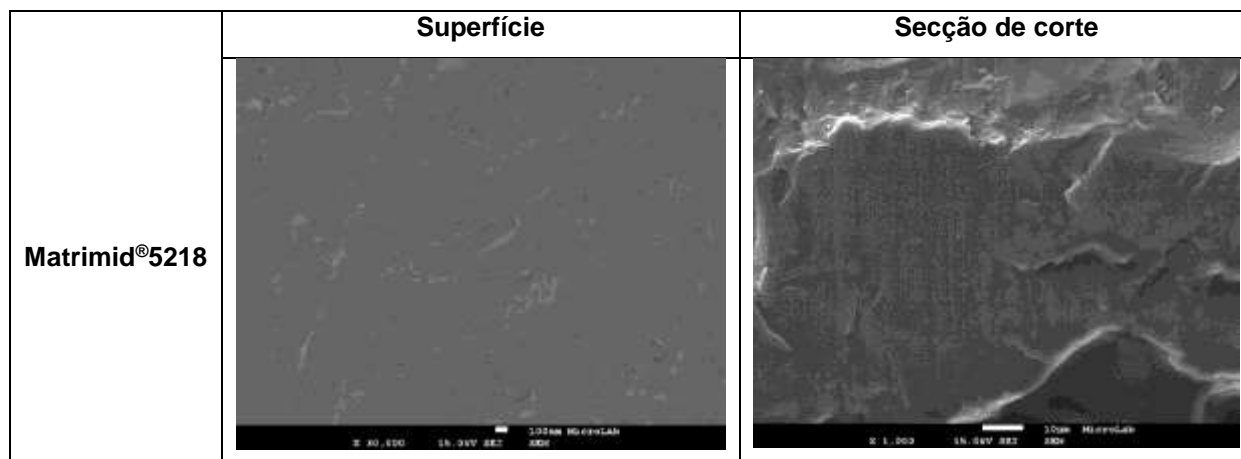


Figura 4.14 - SEM (Superfície e Secção de corte) da Matrimid®5218

Analisando a imagem captada à superfície da Matrimid®5218 mostra que existe uma dispersão homogênea deste polímero, não apresentando aglomerados. Através desta imagem também é possível afirmar que esta membrana não apresenta sinais de deformação, caracterizando-se como uma membrana densa e sem defeitos. É possível ainda visualizar alguns riscos na membrana, que podem ser devidos ao processo de secagem ou mesmo ao manuseamento da membrana.

Analisando a imagem captada à secção de corte são visíveis algumas deformações, que podem ser associadas à precisão do corte das porções para análise, uma vez que este foi efetuado com tesoura. Para se obter um corte mais objetivo e excluindo o efeito das deformações ao corte, poderia ser utilizado azoto líquido, tendo em conta a T_g das membranas [101]. Apesar das deformações supracitadas, a membrana é densa.

A **Figura 4.15** apresenta as várias imagens captadas à superfície e secção de corte das membranas com ZIF-8 impregnado (5%, 10%, 20% e 30% (p/p)). As imagens da superfície têm uma ampliação de 10000 x, e as imagens da secção de corte têm uma ampliação de 1000 x.

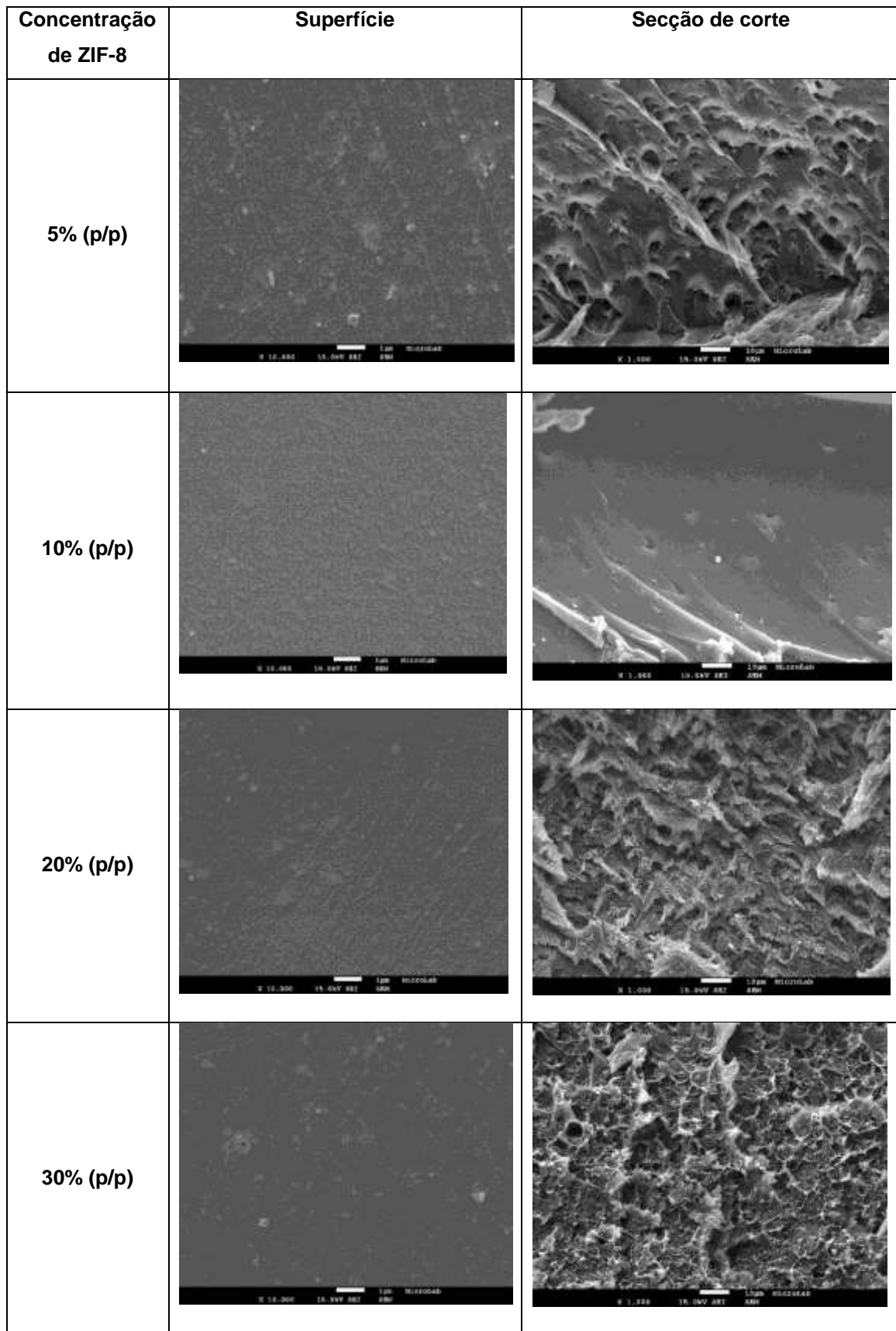


Figura 4.15 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens ZIF-8

As imagens captadas à superfície das membranas em estudo apresentam uma dispersão homogénea do ZIF-8 na matriz polimérica, Matrimid®5218, não sendo visíveis a formação de grandes aglomerados de composto assim como poros. Novamente, como referido para a membrana de Matrimid®5218, as superfícies das membranas apresentam alguns riscos que poderão estar associados ao corte e manuseamento desta.

Através duma análise às imagens captadas da secção de corte, são visíveis algumas deformações que são bastante associadas à precisão do corte da porção para análise. Contudo, é possível afirmar que o ZIF-8 se encontra disperso homogeneamente na matriz polimérica, visto observar-se uma relação de interação bastante boa a nível molecular entre as moléculas do ZIF-8 e da Matrimid®5218. O MOF encontra-se disperso em diferentes direções na matriz polimérica, preenchendo toda a sua espessura de forma uniforme, conforme uma comparação com estudos anteriores [91,101].

Em suma, numa análise conjunta às imagens captadas à membrana polimérica de Matrimid®5218 e às imagens captadas às membranas com ZIF-8 impregnado, ambas podem ser definidas como membranas com um perfil denso, encontrando-se aptas para aplicação em processos de purificação do biogás. Desde modo, a impregnação de ZIF-8 na matriz polimérica não veio alterar as suas características morfológicas, bem como a sua dispersão uniforme sobre toda a espessura membranar.

A **Figura 4.16** apresenta as várias imagens captadas à superfície e secção das membranas com Carvão Ativado impregnado (5%, 10%, 20% e 30% (p/p)). As imagens da superfície têm uma ampliação de 10000 x, e as imagens da secção de corte têm uma ampliação de 1000 x.

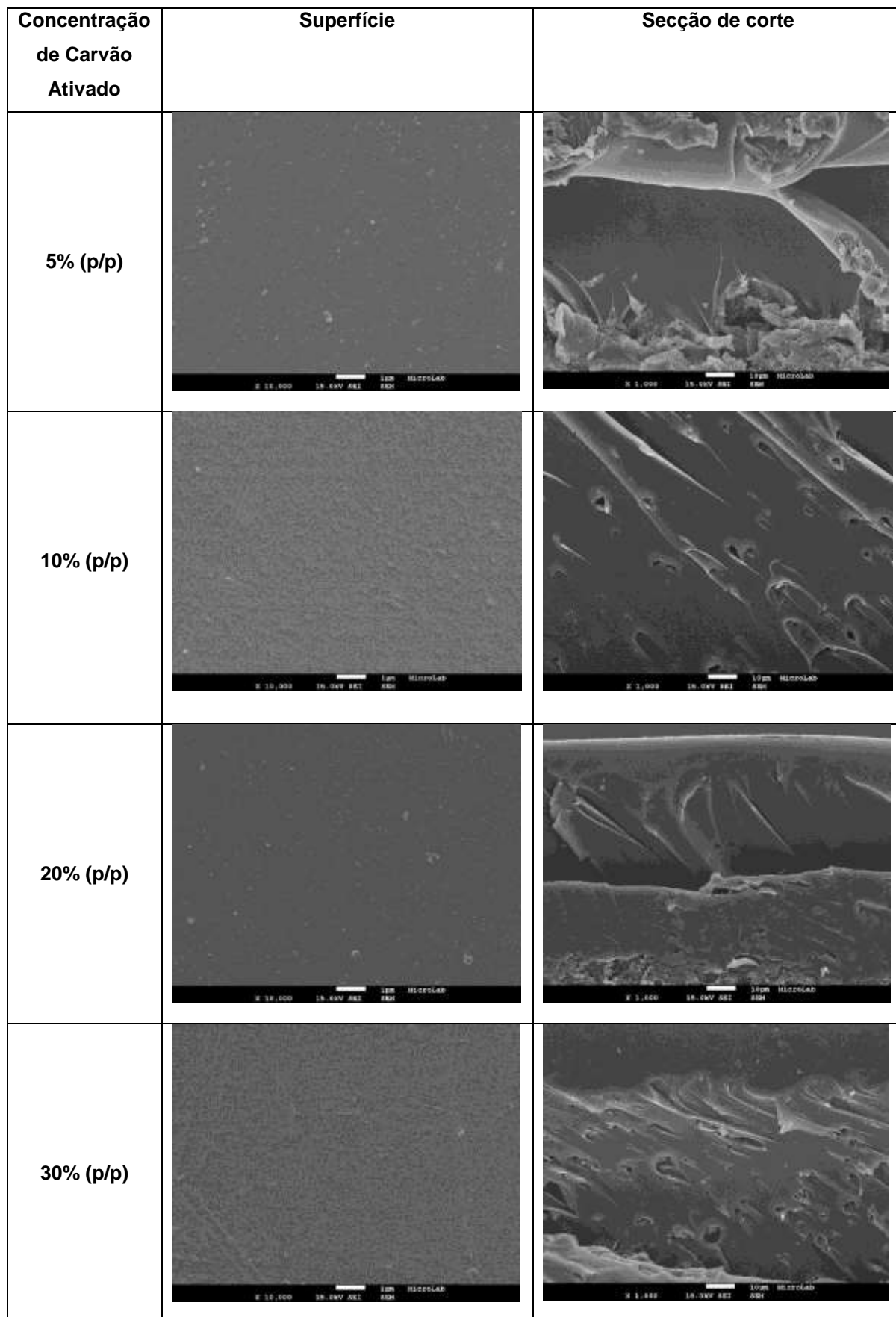


Figura 4.16 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de Carvão Ativado

Analisando a **Figura 4.16**, onde estão dispostas as imagens captadas à superfície e secção de corte das membranas com Carvão Ativado, pode-se concluir que relativamente às membranas com impregnação de 5%, 20% e 30% (p/p) não é visível a formação de aglomerados o que significa que existe uma dispersão uniforme do Carvão Ativado em toda a espessura da Matrimid®5218. Não são visíveis sinais de deformação e a inexistência de poros define-as como membranas densas. Relativamente à membrana de 10% (p/p), a imagem captada à sua superfície sugere a existência de aglomerados, o que se traduz numa dispersão heterógena do Carvão Ativado em toda a espessura membranar. Também se pode constatar através da imagem da secção de corte, que devido à pior distribuição de Carvão Ativado na base polimérica poderá ter originado uma camada densa suportada num meio poroso.

Deste modo, em geral a impregnação de Carvão Ativado na Matrimid®5218, em que esta última é a parte maioritária na constituição da membrana, não vem alterar a morfologia da membrana, mantendo esta as suas características de membrana densa. Relativamente à dispersão e formação de aglomerados, apresentam uma dispersão um pouco heterogénea na sua espessura, e a formação de aglomerados poderá ser devido a uma má trituração das *pellets* de Carvão Ativado, para posterior inserção do mesmo na membrana.

Em suma, os resultados obtidos pela Microscopia de Varrimento Eletrónico (SEM) comprovam uma boa compatibilidade de ZIF-8 e Carvão Ativado com a Matrimid®5218, gerando membranas densas aptas para testar o seu potencial para purificação de biogás.

4.2.2. Medição de Ângulos de Contato

Para se estudar a hidrofobicidade das membranas produzidas, efetuou-se uma medição de ângulos de contato entre a superfície e uma gota de água. Os resultados para as membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens de ZIF-8 e Carvão Ativado impregnados encontram-se dispostos na **Figura 4.17**, em que a linha representada a vermelho corresponde a transição de características mais hidrofílicas para características mais hidrofóbicas.

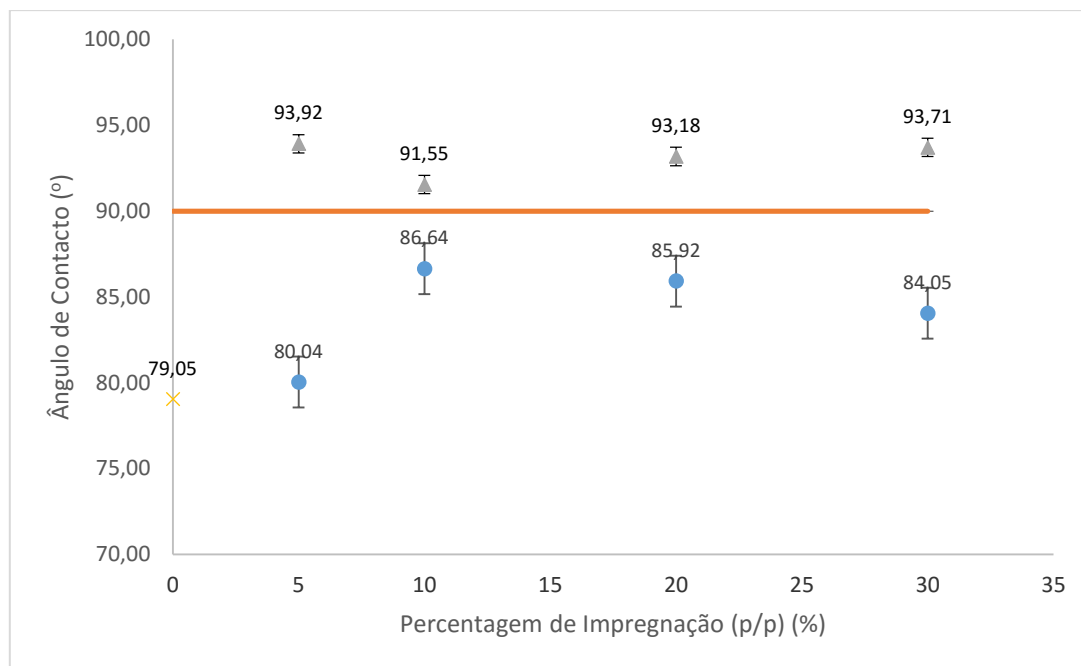


Figura 4.17 - Variação dos Ângulos de contato em função da percentagem de impregnação de ZIF-8 e CA na membrana de Matrimid®5218 (× Matrimid®5218; ▲ Matrimid®5218 c/ZIF-8; ● Matrimid®5218 c/CA)

Analisando a **Figura 4.17**, a Matrimid®5218, é a membrana que apresenta maior afinidade à água, o que, segundo o descrito na **Secção 3.3.2.2**, se traduz numa membrana com características hidrofílicas, pois o seu ângulo de contato médio apresenta um valor inferior a 90 graus, que se encontra de acordo com estudos anteriores [98,102].

A impregnação de ZIF-8 na Matrimid®5218 inverte a afinidade para a água apresentada pela Matrimid®5218, pelo que, o ângulo de contato entre a membrana e a gota de água apresenta um valor superior a 90 graus, denotando que estas membranas demonstram pouca afinidade para a água o que as caracteriza, segundo a **Secção 3.3.2.2**, como membranas com características mais hidrofóbicas. Estes dados encontram-se de acordo com a literatura que refere a hidrofobicidade do ZIF-8 [54,77,78].

Todas as membranas com Carvão Ativado impregnado apresentam afinidade à água, o que, segundo o descrito na **Secção 3.3.2.2**, se traduz numa membrana com características mais hidrofílicas, pois o seu ângulo de contato médio apresenta um valor inferior a 90 graus. Segundo estudos anteriores, as membranas de Carvão Ativado apresentam-se como mais hidrofílicas, não repelindo a água [103].

Os ângulos de contato apresentados pelas membranas com ZIF-8 não demonstram grande variação com o aumento da percentagem de impregnação. O mesmo acontece no caso da incorporação de Carvão Ativado na Matrimid®5218, contudo, a membrana com 5% (p/p) de Carvão Ativado incorporado apresenta-se como a mais hidrofílica, apresentando uma afinidade à água semelhante à de Matrimid®5218.

Para a purificação de biogás, as membranas com Carvão Ativado incorporado, caraterizadas como mais hidrofílicas, é expectável que apresentem uma maior afinidade ao CO₂, apresentando melhor *performance* para a separação CO₂/CH₄ [98].

4.2.3. Ensaios de Perfuração

O estudo das propriedades mecânicas de uma membrana, visa avaliar as suas resistências físicas a forças externas exercidas sobre a membrana. Este teste consistiu na aplicação de uma força que irá definir a força máxima suportada por uma membrana até esta ser perfurada. É através dessa força que se consegue definir a rigidez da membrana e assim calcular a pressão máxima suportada pela membrana.

Como já definido na **Secção 2.3.** o polímero Matrimid®5218, pertencente à classe polimérica das poliamidas, apresenta excelentes caraterísticas físicas e químicas, suportando elevadas pressões e estando capacitado a trabalhar sobre temperaturas elevadas para além de possuir uma elevada seletividade para a separação CO₂/CH₄ [104,105]. Neste estudo, impregnou-se o ZIF-8 e um Carvão Ativado no polímero Matrimid®5218 e verificou-se a variação da tensão suportada com a inserção destes compostos.

A descrição detalhada do método utilizado encontra-se na **Secção 3.3.2.3.**

A sonda utilizada na perfuração apresentava um diâmetro de 2 mm, o que perfaz uma área de secção reta de $3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$.

No **Anexo 7.5.** poderá ser consultado com mais pormenor a representação gráfica dos ensaios de perfuração realizados às membranas, em que se representa a força exercida sobre a membrana (N) em função da distância percorrida pela sonda (mm). Através destes gráficos, é possível verificar que a Matrimid®5218, assim como as membranas com ZIF-8 impregnado a 5%, 10% e 20% (p/p) e com carvão impregnado a 5% e 10% (p/p) apenas demonstram a existência de uma camada na sua constituição, e tal dado, pode ser obtido através da existência de um único pico na perfuração destas membranas. No caso das membranas com 30% (p/p) de ZIF-8 impregnado e com 20% e 30% (p/p) de Carvão Ativado impregnado, a representação gráfica apresenta-se com algumas irregularidades, o que pode ser traduzido numa irregularidade na constituição membranar, ou seja, a existência de mais que uma camada.

Não foi possível quantificar o alongamento das membranas, pois estas são demasiado quebradiças, demonstrando pequena elasticidade.

Através da análise da tensão suportada pela membrana, pode concluir-se a que condições de pressão esta pode operar. No caso de uma corrente de biogás, que normalmente se encontra a 15-30 bar, as membranas encontram-se preparadas para operar a elevadas pressões, gerando uma taxa de transferência elevada [18,20].

Tabela 4.1 - Resultados das Propriedades Mecânicas a membranas com diferentes percentagens de ZIF-8

% (p/p) de ZIF-8	Membranas				
	0	5	10	20	30
Espessura (μm)	1870 \pm 98	446 \pm 15	656 \pm 23	821 \pm 18	996 \pm 13
Força Máxima Suportada (N)	198.55	78.45	77.06	41.39	20.31
Tensão de rutura (MPa)	63.20	24.97	24.53	13.17	6.47

Na **Tabela 4.1**, encontram-se descritas as tensões de rutura suportadas pelas membranas (MPa) com diferentes percentagens (p/p) de ZIF-8. A tensão de rutura suportada pela membrana provém da relação da força máxima aplicada na membrana que leva à sua rutura sobre a área da sonda que a perfura, segundo a **Equação 3.6**. As tensões suportadas são extremamente dependentes da espessura da membrana. A variação da espessura traduz-se numa variação da força máxima suportada, sendo que, no caso do ZIF-8, o aumento da espessura associada ao aumento da percentagem de incorporação (p/p) gera uma variação na força máxima suportada.

A Matrimid®5218, descrita como 0% (p/p) de incorporação de ZIF-8 serve como base de comparação, pois devido a ser uma membrana polimérica, apresenta uma elevada resistência mecânica, devido ao seu comportamento mais elástico.

É possível verificar que a impregnação de ZIF-8 na matriz polimérica provoca um aumento na espessura e uma diminuição da tensão máxima suportada pela membrana. Esta impregnação irá resultar numa membrana mais rígida, apresentando um comportamento menos elástico em comparação com a Matrimid®5218. Este acréscimo de percentagem de ZIF-8 impregnado define a membrana como mais quebradiça, chegando esta a rutura com uma maior facilidade, visto os cristais do ZIF-8 serem interpretados como impurezas na matriz polimérica, enfraquecendo as ligações entre as moléculas que compõe esta matriz. Assim, a impregnação de ZIF-8 na matriz polimérica transforma o perfil de fratura dúctil apresentado pela Matrimid®5218, para um perfil de fratura frágil [106].

Estudos relativos a outros MOFs, como é o caso de, $[\text{Cu}(\text{BTC})_2]$, MIL-53(Al) e ZIF-8, comprovam que um aumento da percentagem de impregnação até 30% (p/p) origina decréscimo na tensão de rutura e alongamento [91]. Todavia, o comportamento mecânico apresentado por estes MOFs apresenta características semelhantes, visto a tensão de rutura decrescer com o aumento de incorporação de MOF. O mesmo acontece para o caso de impregnação de CU-BPY-HFS em Matrimid®5218 [107]. A **Tabela 4.2** apresenta a variação da tensão de rutura com a percentagem de incorporação dos MOFs supracitados.

Tabela 4.2 - Variação da tensão de rutura com o aumento da impregnação de vários MOFs incorporados em matrizes poliméricas em ensaios de perfuração

MMM	Tensão de Rutura (MPa)	Referência
Matrimid®9725	105 ± 2	
10% (p/p) [Cu(BTC) ₂],	96 ± 4	
30% (p/p) [Cu(BTC) ₂],	75.3 ± 2	
10% (p/p) MIL-53(Al)	82 ± 5	[91]
30% (p/p) MIL-53(Al)	66 ± 3	
10% (p/p) ZIF-8	90 ± 4	
30% (p/p) ZIF-8	61 ± 3	
Matrimid®5218	87.1 ± 2	
10% (p/p) Cu-BPY-HFS	75.1 ± 1.3	[107]
30% (p/p) Cu-BPY-HFS	53.4 ± 2.2	

Segundo a literatura, o aumento da impregnação da quantidade de ZIF-8 na matriz polimérica, gera uma diminuição na tensão de rutura da membrana, o que é comprovado graficamente através da **Figura 4.18**.

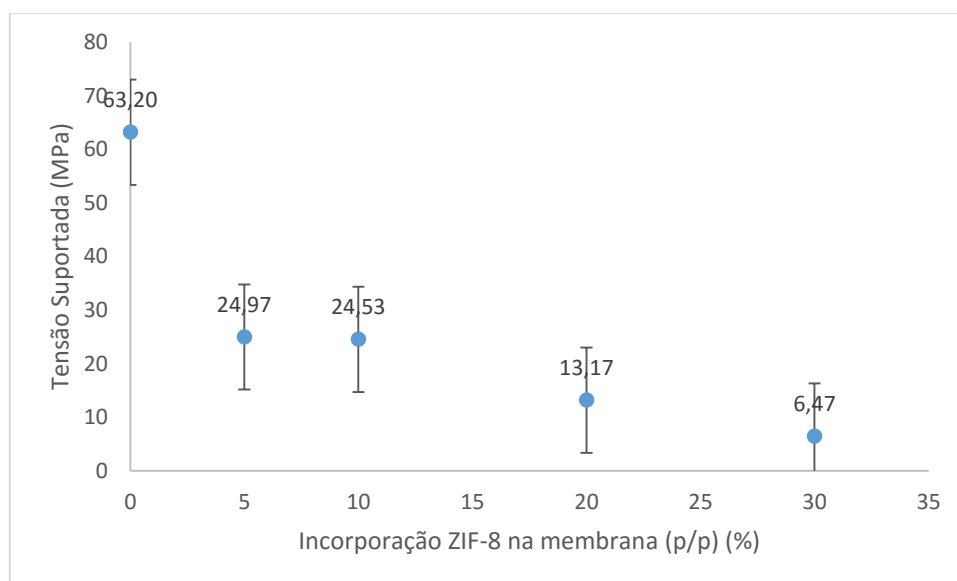


Figura 4.18 - Variação da Tensão suportada com a percentagem de incorporação de ZIF-8

Em suma, a impregnação de ZIF-8 na matriz polimérica, ao reduzir a tensão suportada por esta membrana poder ser vista como uma desvantagem, tornando a membrana menos resistente à pressão. Tal conclusão também deveria ter em conta uma análise ao alongamento, mas devido à elevada fragilidade apresentada por estas membranas esta componente não foi tida em conta.

A **Tabela 4.3** apresenta os resultados segundo testes de perfuração às membranas com Carvão Ativado impregnado.

Tabela 4.3 – Resultados das Propriedades mecânicas a membranas com diferentes percentagens de Carvão Ativado

% (p/p) de CA	Membranas			
	5	10	20	30
Espessura (µm)	184 ± 11	243.75 ± 20.25	312.75 ± 3.75	343.5 ± 17.5
Força Máxima Suportada (N)	14.53	15.26	17.39	17.65
Tensão (MPa)	4.63	4.86	5.54	5.62

Em análise à **Tabela 4.3**, a força máxima suportada pela membrana aquando da rotura segue um comportamento inverso ao das membranas de ZIF-8, pois o aumento da percentagem de incorporação leva a um aumento ligeiro da espessura, e consequentemente a força tende a aumentar com o aumento de concentração de Carvão Ativado.

A **Figura 4.19** apresenta a variação da tensão suportada pela membrana (MPa) em função da percentagem de Carvão Ativado impregnado.

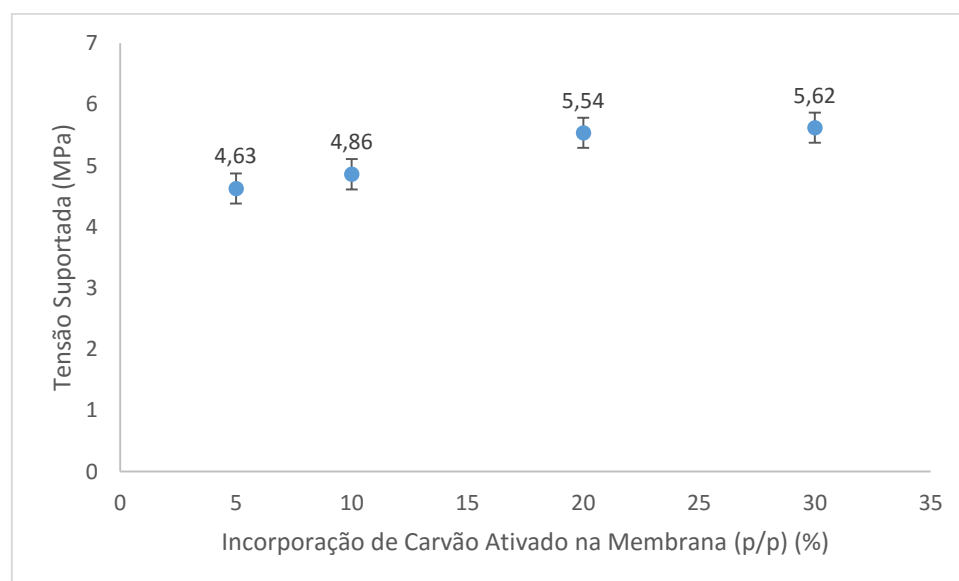


Figura 4.19 - Variação da tensão suportada com a percentagem de incorporação de CA

Em suma, a impregnação de Carvão Ativado na matriz polimérica, ao aumentar a tensão suportada por esta membrana poderá ser vista como uma vantagem, tornando a membrana mais resistente à pressão o que se traduz numa maior elasticidade e flexibilidade desta.

Comparando as **Figuras 4.18 e 4.19**, as membranas com ZIF-8 apresentam uma resistência maior para as mesmas percentagens de incorporação de Carvão Ativado. Contudo, estes valores são diretamente influenciados pela espessura.

Todas as membranas produzidas apresentam aplicabilidade para purificação do biogás, visto se encontrarem aptas a suportar correntes com pressões elevadas, desde os 43 bar até aos 630 bar, valores estes que se encontram acima da pressão normal das correntes de biogás.

4.2.4. Termogravimetria (TG)

Segundo uma análise Termogravimetrica é possível identificar a temperatura máxima a que um material pode ser sujeito sem perder as suas características originais, definindo a sua resistência térmica. Os resultados obtidos descrevem uma curva da percentagem de massa perdida em função da temperatura.

4.2.4.1. ZIF-8

A **Figura 4.20** descreve uma análise termogravimetrica ao ZIF-8 em pó. Segundo esta análise, é possível concluir que este material apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 450°C, temperatura a partir da qual começa a haver uma degradação progressiva levando à perda das propriedades físicas e químicas. Segundo a literatura, até aos 450°C, a percentagem de massa perdida é de aproximadamente 1% que é devida à dessorção de 2-metilimidazole da superfície [79]. Para valores superiores a 450°C, ocorre decomposição do ligando 2-metilimidazole. Através desta técnica é possível definir uma temperatura máxima de operação mantendo as características de operação do ZIF-8.

No processo de degaseificação a 100°C descrito na **Secção 3.2.5**, a amostra é sujeita a esta temperatura durante 3 horas com o objetivo de perder as suas impurezas, que segundo esta análise apresenta uma perda negligenciável de aproximadamente 1%.

Estudos anteriores descrevem temperaturas de degradação no intervalo dos 440°C a 470°C, o que está de acordo com os dados obtidos [72,91,108].

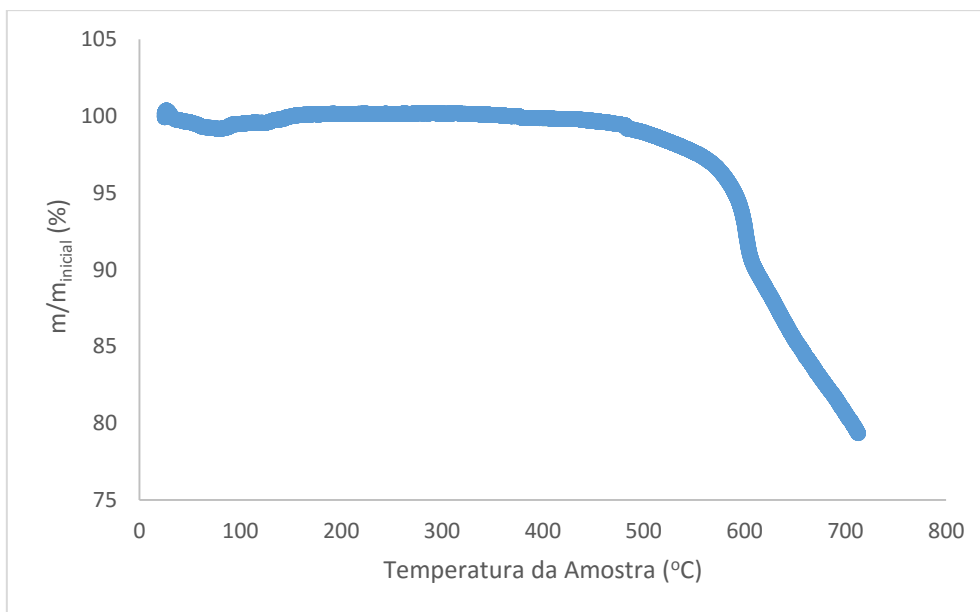


Figura 4.20 - Percentagem de massa perdida do ZIF-8 em relação à massa inicial em função da temperatura

4.2.4.2. Membranas

Através da **Figura 4.21** é possível verificar a estabilidade das membranas de acordo com a sua perda de massa em relação à massa inicial e assim definir uma temperatura ótima de funcionamento. Contudo, a estabilidade do ZIF-8 parece ser alterada para temperaturas inferiores a 100°C, sendo este efeito referente a uma má calibração do aparelho, pois quantitativamente o ZIF-8 não se degrada para temperaturas abaixo dos 450°C.

Devido à falta de tempo não foi possível fazer a análise termogravimétrica a todas as membranas, pelo que se encontram representadas as que apresentam maior percentagem de impregnação assim como o polímero que está na base de todas as MMM.

Segundo uma análise da **Figura 4.21**, verifica-se que as membranas apresentam perfis térmicos semelhantes, pelo que a que mais se distingue é a membrana de Matrimid®5218 com 10% de ZIF-8.

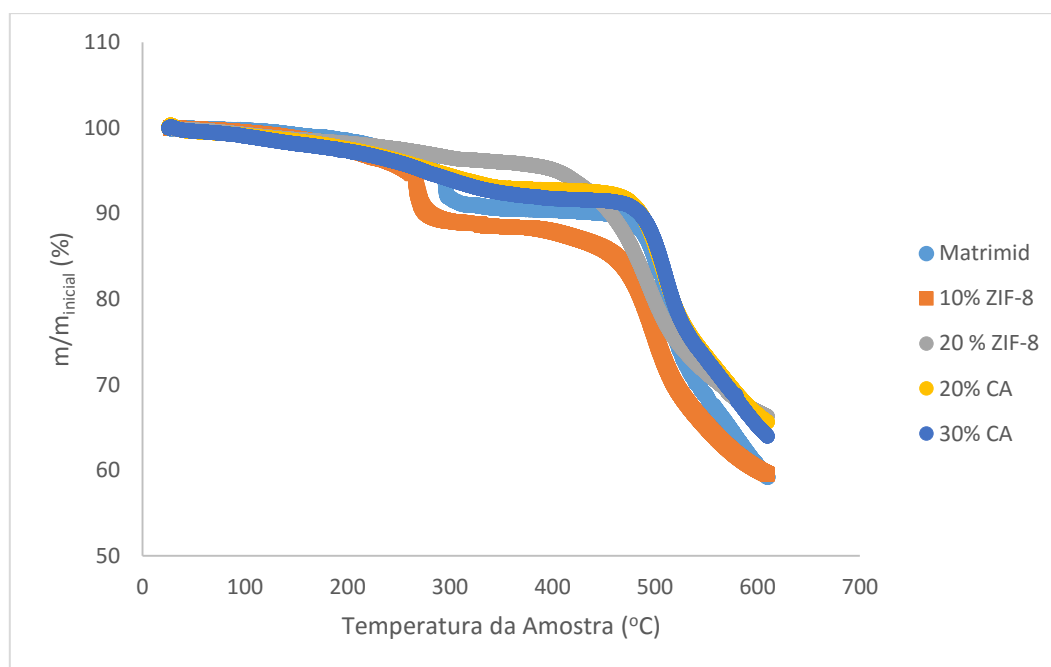


Figura 4.21 – Percentagem de massa perdida das membranas em relação à massa inicial em função da temperatura

Todas as membranas produzidas apresentam dois intervalos de temperatura em que perdem peso, em que o primeiro intervalo corresponde à perda de massa resultante da evaporação de pequenas quantidades de solvente presentes na membrana (dos 25 aos 200°C), e o segundo intervalo corresponde à quebra das ligações entre o ZIF-8 e a Matrimid®5218 (a partir dos 350°C), e o mesmo acontece nas membranas com CA incorporado (a partir dos 410°C). Nesse segundo intervalo de temperaturas, também ocorre degradação do polímero.

Relativamente ao polímero e segundo estudos anteriores este degrada-se num intervalo de temperatura com início entre os 450°C e os 500°C, não apresentando patamar de estabilização. Segundo análise os dados reportados na **Figura 4.21**, a Matrimid®5218 começa a degradar-se a partir de $\pm 450^\circ\text{C}$, valor este que está compreendido no intervalo descrito na literatura [79,106,107].

As membranas com CA incorporado degradam-se a temperaturas superiores às observadas para as com ZIF-8 incorporado, pelo que a degradação destas membranas se dá a partir de $\pm 410^\circ\text{C}$ até 600°C, e no caso das membranas com ZIF-8 impregnado essa degradação inicia-se a $\pm 350^\circ\text{C}$ até 600°C.

4.2.5. Ensaios de Permeação Gasosa ao CO₂ e CH₄

De modo a avaliar a capacidade de captura de CO₂, este trabalho tem como finalidade o desenvolvimento de membranas tornando-as aplicáveis em processos de purificação de biogás. É necessário desenvolver membranas que compreendam uma relação forte entre a permeabilidade e a seletividade.

Segundo as capacidades de adsorção e as seletividades demonstradas pelo ZIF-8 e pelo Carvão Ativado reportadas na **Secção 4.1.3**, a incorporação destes adsorventes numa matriz polimérica, apresenta-se como bastante vantajosa para a purificação de biogás.

Dos vários ZIFs estudados para a captura de CO₂, o ZIF-8 apresenta-se como um dos mais promissores e com maior potencial a par do ZIF-2. Relativamente ao Carvão Ativado, visto o processo de permeação apresentar um conjunto de fenómenos, tais como sorção, transporte e dessorção, este exibe-se como um excelente composto para introduzir nas membranas visto se encontrar demonstrado experimentalmente que é um dos melhores adsorventes, definindo-o como potencial composto para introdução num material polimérico. As interações entre o Carvão Ativado e o polímero não se encontram estudadas, pelo que, não há conhecimento de impregnação de Carvão Ativado em Matrimid[®]5218.

Os testes de permeação foram efetuados de acordo com o procedimento descrito na **Secção 3.3.2.5**, realizando-se todos os testes a uma temperatura de operação de 30°C, obtendo-se como resultados valores de permeabilidade e posteriormente, é calculada a seletividade ideal da membrana para CO₂/CH₄.

A permeabilidade (*P*) foi determinada pela **Equação 3.8** que se encontra descrita na **Secção 3.3.2.5**, sendo que, todos os ensaios decorreram um intervalo de tempo de 18-24 horas.

No **Anexo 7.6**, encontra-se representado graficamente um exemplo da representação da **Equação 3.9** de onde se obteve a Permeabilidade (*P*).

Devido à rigidez estrutural apresentada pela membrana de 30% ZIF-8, sendo pouco flexível e com uma elevada espessura, não foi possível realizar o teste de permeação para esta membrana, pois quando esta era colocada na célula de permeação acabava por se quebrar.

Tabela 4.4 - Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid[®]5218, Matrimid[®]5218 c/ ZIF-8 ao CH₄ e CO₂, a 30°C

% (p/p) ZIF-8	P _{CO2} (barrer)	P _{CH4} (barrer)
0	11.36	4.04
5	8.46	1.09
10	19.19	4.87
20	18.60	2.80

1 barrer = 8.3 x 10⁻¹³ m².s⁻¹; 1 barrer = 1 x 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm.cm⁻².cm⁻¹Hg.s⁻¹ [109]

A **Tabela 4.4** apresenta os resultados experimentais da permeabilidade das membranas de matriz mista com base polimérica Matrimid[®]5218 com impregnação de 5%, 10% e 20% (p/p) de ZIF-8 para os gases puros, CO₂ e CH₄.

A Matrimid[®]5218, base polimérica de todas as membranas, deu origem a uma membrana densa com uma permeabilidade ao CO₂ de 11.36 barrer e de 4.04 barrer ao CH₄. Segundo estudos anteriores,

para ensaios à mesma temperatura, a membrana de Matrimid®5218 apresenta uma permeabilidade de 9.52 barrer para o CO₂ e de 0.24 barrer para o CH₄, valores estes que se encontram inferiores aos dados experimentais obtidos [108]. Consequentemente, a seletividade ideal (CO₂/CH₄) obtida é de 2.81 valor que se encontra muito abaixo do apresentado na literatura ($\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PCH}_4} = 39$ [108]; $\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PCH}_4} = 35.3$ [110]; $\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PCH}_4} = 36.3$ [111]). Segundo um estudo anterior a permeabilidade da Matrimid®5218 obtida para o CO₂ foi de 12.05 barrer e de 0.60 barrer para o CH₄ ($\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PCH}_4} = 20$) [98].

Na permeação do CO₂, deveria ser visível uma tendência crescente nos valores de permeabilidade até à percentagem máxima estudada, contudo, para a membrana com impregnação de 5% (p/p) de ZIF-8 a permeabilidade ao CO₂ demonstra um ligeiro decréscimo relativamente à Matrimid®5218 para o mesmo gás, que poderá ser devido à introdução de um *filler* em pequena quantidade poder alterar a estabilidade das ligações polímero-polímero, levando a uma reorganização destas para gerar novas interações com o MOF, como discutido na literatura [91,106,108]. Este efeito também é observável para a permeação do CH₄.

A **Tabela 4.5** apresenta valores típicos de permeabilidades de CO₂ e CH₄ obtidos pela literatura para vários MOFs impregnados em Matrimid®5218

Tabela 4.5 - Permeabilidade para o CO₂ e para o CH₄ para vários MOFs impregnados em Matrimid®5218

MMMs	P _{CO₂} (barrer)	P _{CH₄} (barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	Referência
0% (p/p) MIL-53	6.2 ± 0.17	0.22 ± 0.013	28.2 ± 0.9	
10% (p/p) MIL-53	7.45 ± 0.42	0.24 ± 0.005	31.0 ± 1.1	[112]
20% (p/p) MIL-53	14.52 ± 0.26	0.96 ± 0.0035	15.1 ± 0.2	
0% (p/p) ZIF-8	9.52 ± 0.38	0.24 ± 0.02	39.84 ± 1.21	
20% (p/p) ZIF-8	9.03 ± 0.42	0.18 ± 0.04	51.06 ± 1.21	[108]
30% (p/p) ZIF-8	14.23 ± 1.24	0.38 ± 0.10	38.22 ± 6.52	
0% (p/p) Cu-BPY-HFS	7.29	0.21	34.71	
20% (p/p) Cu-BPY-HFS	9.88	0.36	27.62	[107]
30% (p/p) Cu-BPY-HFS	10.36	0.38	27.45	
0% (p/p) MOF-5	9.0 ± 0.1	0.22 ± 0.02	41.7 ± 3.3	
20% (p/p) MOF-5	13.8 ± 2.8	0.34 ± 0.04	51.1 ± 14.6	[113]
30% (p/p) MOF-5	20.2 ± 1.4	0.45 ± 0.06	40.5 ± 3.5	

Deste modo, segundo uma avaliação aos resultados obtidos, a membrana com 20% (p/p) de impregnação de ZIF-8 apresenta os melhores resultados de permeabilidade, tanto para o CO₂ como para o CH₄, e seletividade ($\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PCH}_4} = 7.39$) e para uma impregnação de 5% (p/p) não haveria vantagens na purificação de biogás. Para uma melhor visualização, todos estes resultados encontram-se apresentados na **Figura 4.22**.

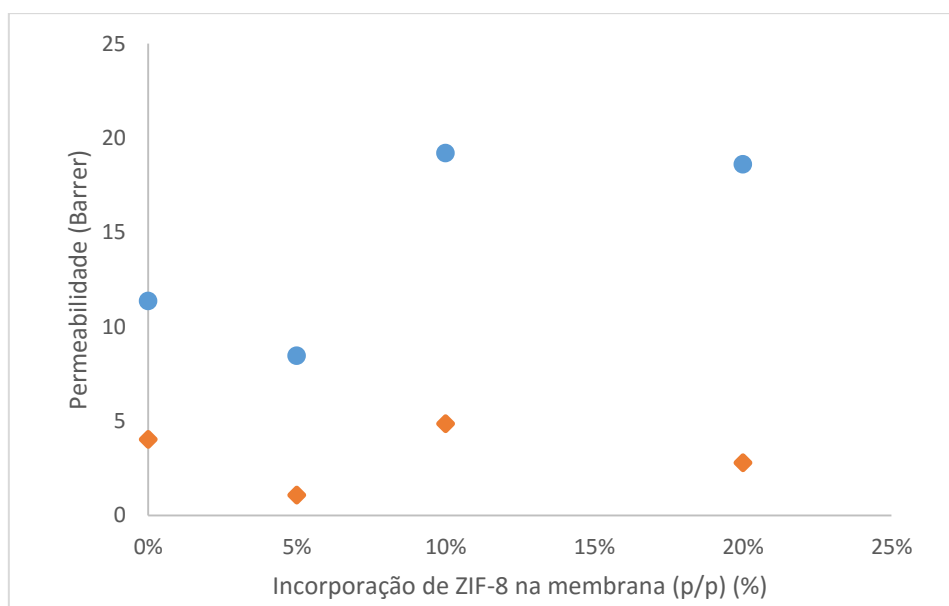


Figura 4.22 - Permeabilidade das membranas de Matrimid[®]5218 com diferentes concentrações de ZIF-8, relativamente ao CO₂ e ao CH₄ (● Permeabilidade ao CO₂; ◆ Permeabilidade ao CH₄)

A **Tabela 4.6** apresenta os resultados experimentais da permeabilidade das membranas de matriz mista com base polimérica Matrimid[®]5218 com impregnação de 5%, 20% e 30% (p/p) de CA.

Tabela 4.6 - Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid[®]5218, Matrimid[®]5218 c/ CA ao CH₄ e CO₂, a 30°C

% (p/p) de Carvão Ativado	P _{CO₂} (barrer)	P _{CH₄} (barrer)
0	11.36	4.04
5	12.33	3.80
20	113.82	18.10
30	76.60	10.37

1 barrer = $8.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 1 barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1} \text{Hg} \cdot \text{s}^{-1}$ [109]

Como evidenciado através da análise da imagem seccional obtida por SEM (**Figura 4.16**) para a membrana de 10% (p/p) CA impregnado, os resultados não se apresentam satisfatórios, devido à evidência da existência de alguns poros, não sendo possível determinar a permeabilidade.

Na permeação do CO₂ e CH₄, é visível uma tendência crescente nos valores de permeabilidade até 20 % de impregnação de Carvão Ativado. Na membrana com impregnação de 5% (p/p) de Carvão Ativado a permeabilidade ao CO₂ é semelhante à apresentada pela Matrimid[®]5218 para o mesmo gás, como verificado para a impregnação de ZIF-8, a introdução de pequena quantidade de *filler* poder alterar as interações polímero-polímero o que leva a um decréscimo ligeiro nas permeabilidades.

Deste modo, segundo uma avaliação aos resultados obtidos, a membrana com 20% (p/p) de impregnação de Carvão Ativado apresenta os melhores resultados de permeabilidade, tanto para o

CO₂ como para o CH₄, e seletividade e para uma impregnação de 5% (p/p) não haveria vantagens na purificação de biogás. O decréscimo das permeabilidades obtidas a 30% (p/p) de Carvão Ativado comparativamente com a membrana 20% (p/p) de Carvão Ativado poderá ser devido à mudança de tortuosidade, havendo menos caminhos preferenciais, demonstrando uma maior compatibilidade entre o polímero e o Carvão Ativado a 20% de incorporação (p/p).

Para uma melhor visualização, todos estes resultados encontram-se apresentados na **Figura 4.23**.

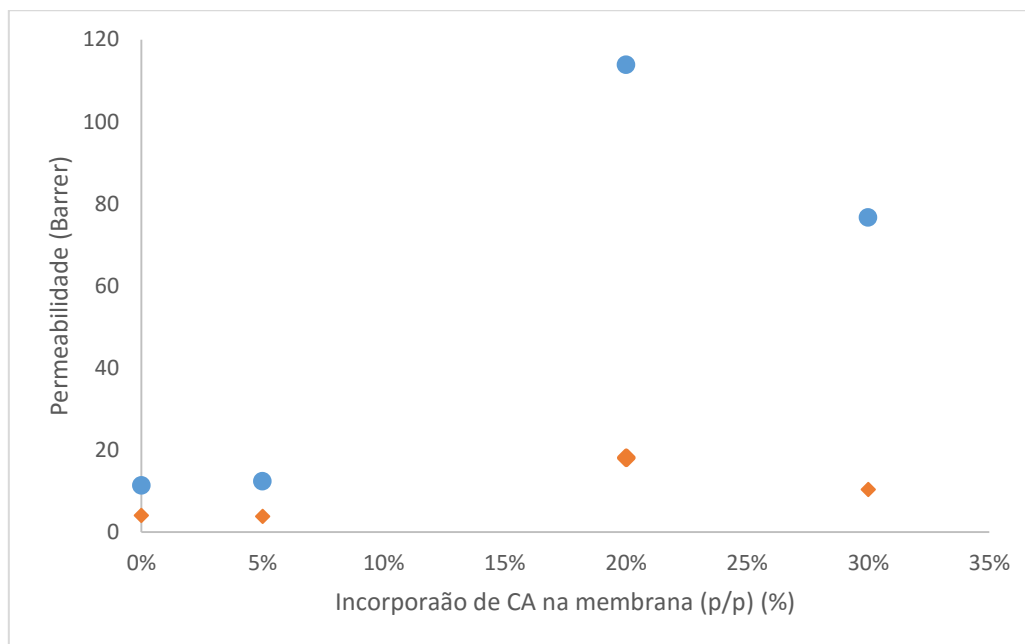


Figura 4.23 - Permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações de CA, relativamente ao CO₂ e ao CH₄ (● Permeabilidade ao CO₂; ◆ Permeabilidade ao CH₄)

Em análise aos dados dispostos nas **Tabelas 4.4 e 4.6**, é visível que todas as membranas estudadas apresentam uma maior afinidade ao CO₂, sendo mais permeáveis a este gás em comparação com o CH₄. Tal facto é expectável, pois o mecanismo de transporte através da membrana segue o modelo sorção-difusão, em que a permeabilidade é dependente do fenómeno de difusão (D) através da membrana e da afinidade do gás à superfície da membrana (S) [109].

$$P = D * S \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Visto o tamanho da molécula de CH₄ ser inferior à de CO₂ é expectável que, $D_{\text{CH}_4} > D_{\text{CO}_2}$, mas, por outro lado, a molécula de CO₂ apresenta uma elevada afinidade à membrana quando comparada com a molécula de CH₄, $S_{\text{CO}_2} \gg S_{\text{CH}_4}$, que segundo a **Equação 4.1**, origina uma maior permeabilidade (P) para o CO₂.

Com um forte compromisso com a permeabilidade, e caracterizada como uma das características a ter em conta na escolha da membrana, a seletividade ideal ($\alpha_{A/B}$) é determinada pela **Equação 3.11**, que se encontra descrita na **Secção 3.3.2.5**. A **Tabela 4.7** apresenta as seletividades ideais obtidas para a separação CO₂/CH₄ nas membranas com ZIF-8 e Carvão Ativado impregnados.

Tabela 4.7 - Resultados da seletividade ideal CO₂/CH₄ das membranas de Matrimid®5218 com ZIF-8 e Carvão Ativado impregnados

% (p/p) ZIF-8	α_{PCO_2/PCH_4}	% (p/p) Carvão Ativado	α_{PCO_2/PCH_4}
0	2.81	0	2.81
5	7.79	5	3.24
10	3.94	20	6.29
20	6.66	30	7.39

Comparando as seletividades para as membranas de ZIF-8 com as de CA, para uma mesma percentagem de incorporação, estas apresentam-se semelhantes.

Como era expectável, com aumento da impregnação de MOFs na base polimérica ocorre um aumento da seletividade, visto os MOFs conferirem uma maior seletividade e permeabilidade às membranas de matriz mista (MMMs). Tal facto também é comprovado pela impregnação de CA na matriz polimérica.

O limite superior de Robeson relaciona a permeabilidade com a seletividade para uma separação gasosa, e é através desse limite que se define o potencial de aplicação das membranas para a separação gasosa. Quando a relação seletividade/permeabilidade demonstrada por uma membrana se encontra acima do limite superior de Robeson traduz-se numa melhoria face aos materiais existentes para aplicação na separação estudada [62].

Para uma melhor consulta, os dados que deram origem ao Limite Superior de Robeson encontram-se no **Anexo 7.6**.

Uma melhoria às membranas existentes é definida pela obtenção de uma maior seletividade (α_{PCO_2/PCH_4}) ou então uma maior permeabilidade (P_{CO_2}) para que o ponto se possa situar acima do Limite Superior de Robeson, garantindo assim uma *performance* superior às membranas já descritas em literatura.

Tendo em conta os parâmetros de permeabilidade e seletividade obtidos experimentalmente e representados nas **Tabelas 4.4** e **4.7** para o ZIF-8 e nas **Tabelas 4.6** e **4.7** para o CA, podemos representá-los com a reta de Robeson, como representado na **Figura 4.24** para o ZIF-8 e na **Figura 4.25** para o CA.

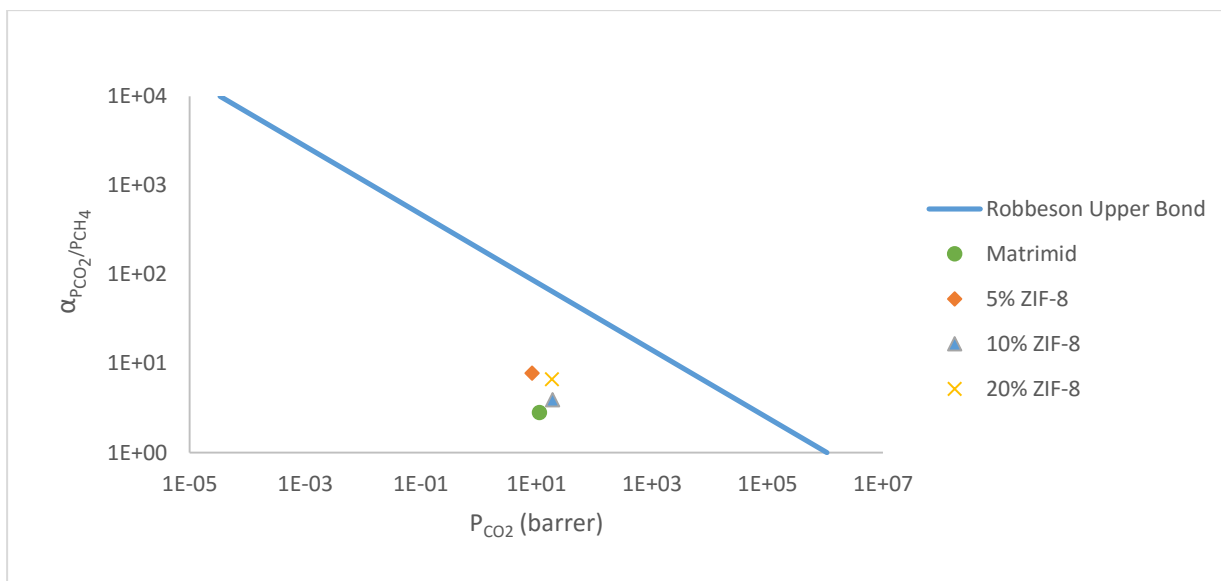


Figura 4.24 – Robeson *Upper Bond* para membranas de Matrimid[®]5218 com ZIF-8 impregnado

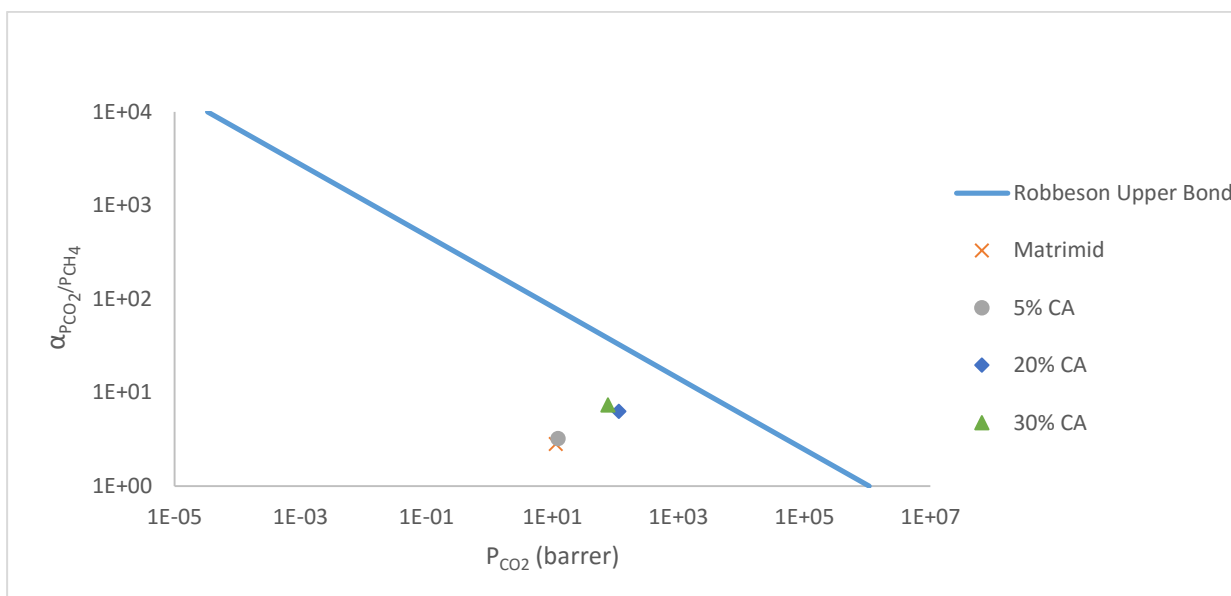


Figura 4.25 – Robeson *Upper Bond* para membranas de Matrimid[®]5218 com Carvão Ativado impregnado

Pelos resultados experimentais representados graficamente nas **Figuras 4.24 e 4.25**, todos os pontos adquiridos encontram-se abaixo da reta limite de Robeson. Quer isto dizer que as membranas testadas não apresentam melhorias para a purificação de biogás, quando comparadas com as já existentes na literatura.

No caso das membranas com ZIF-8 impregnado, o aumento da percentagem de incorporação não induz um aumento na permeabilidade, mas sim na seletividade, pelo que se reflete num comportamento ascendente ao longo da *Robeson Upper Bond*. Quer isto dizer que o aumento da incorporação de ZIF-

8 aumenta o fator de separação entre os gases puros (CO₂ e CH₄), originando uma boa *performance* na purificação do biogás.

No caso das membranas com Carvão Ativado impregnado, o aumento da percentagem de incorporação imprime um aumento da seletividade assim com da permeabilidade, refletindo-se num comportamento ideal, pelo que, para percentagens de incorporação superiores poderia ser obtido um ponto superior ao *Robeson Upper Bond*.

5. Conclusão e Trabalho Futuro

Este capítulo sumariza o trabalho feito nesta dissertação de modo a se alcançar um objetivo. Também é sugerido trabalho potencial para se realizar no futuro de modo a concluir o estudo efetuado nesta dissertação. Este trabalho foca-se no estudo da relação entre o fenómeno de adsorção e de permeação gasosa em ZIF-8 e Carvão Ativado.

5.1. Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta tese estudou a relação existente entre os fenómenos de adsorção e de permeação gasosa na purificação de biogás, ao introduzir um material adsorvente (ZIF-8 e Carvão Ativado) numa membrana polimérica (Matrimid[®]5218). Foram realizados estudos de adsorção de gases puros, CO₂ e CH₄, e estudos de permeação gasosa para os gases supracitados.

A adsorção caracteriza-se como um processo exotérmico, sendo favorecida a baixas temperaturas. Nos estudos efetuados segundo uma gama de pressões que varia entre os 0 e os 16 bar, as isotérmicas obtidas demonstram uma maior captura de CO₂ comparativamente com o CH₄, sobretudo devido ao *quadrupole moment* e diâmetro cinético inferior apresentado pelo CO₂. No caso do ZIF-8, os resultados obtidos para isotérmicas de 30°C, demonstram uma maior captura dos gases supracitados quando comparado com os dados obtidos para 50°C e 80°C. Contudo, as seletividades obtidas às três temperaturas de estudo são semelhantes, e na gama de pressões em estudo apresentam um valor constante de aproximadamente 2, o que reflete que o coeficiente de separação não é dependente da temperatura. No caso do Carvão Ativado, a quantidade total adsorvida a 25°C é superior à adsorvida a pelo ZIF-8, e a seletividade obtida para esta temperatura é inferior à obtida para 50°C, sendo que, na gama de pressões de 0 a 16 bar, a seletividade tende a aumentar a 25°C, e a 50°C, tende a diminuir.

Foram preparadas membranas de matriz mista (MMMs) que incorporaram os adsorventes estudados segundo percentagens de impregnação de 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) numa matriz polimérica de Matrimid[®]5218, com o intuito de averiguar a relação entre os fenómenos de adsorção e permeação para purificação do biogás.

A membrana polimérica de Matrimid[®]5218 apresentou um perfil denso segundo as imagens obtidas por Microscopia Eletrónica de Varrimento. A incorporação de ZIF-8 e de Carvão Ativado nesta matriz polimérica, não alterou o seu perfil, mantendo o seu perfil denso, pelo que, se encontram aptas para processos de purificação de biogás.

Segundo uma análise aos ângulos de contato obtidos, as membranas com ZIF-8 incorporado apresentam-se como mais hidrofóbicas, e as membranas com Carvão Ativado incorporado, apresentam-se como mais hidrofílicas, pelo que, para a purificação de biogás, devido à apolaridade

apresentada pela molécula de CO₂, estas apresentam-se como potenciais candidatas para esta separação.

Relativamente às propriedades mecânicas, segundo ensaios de perfuração obteve-se a resistência da membrana a uma força externa. Para purificação do biogás, é necessário ter uma membrana que suporte pressões superiores a 8 bar, valor médio de pressão das correntes de biogás. A membrana polimérica apresenta uma elevada resistência mecânica, suportando uma pressão de 63.32 MPa, pelo que o aumento da incorporação de ZIF-8 aumenta a espessura e irá reduzir essa resistência até um valor de 6.47 MPa (para incorporações de 30% (p/p)). Isto reflete-se numa maior fragilidade das membranas com o aumento da incorporação do ZIF-8, o que leva a uma quebra mais fácil a pressões externas inferiores. No caso do Carvão Ativado, o aumento da incorporação leva a um aumento da espessura e da resistência a pressões externas. Para uma percentagem de incorporação de 30% (p/p) obteve-se uma tensão de rutura de 5.62 MPa.

Na análise termogravimétrica, o ZIF-8 apresenta uma degradação para temperaturas superiores a 450°C. No caso das membranas, são visíveis dois patamares de degradação, onde o primeiro se traduz numa pequena percentagem mássica perdida devido à evaporação de solvente, e o segundo à degradação total do polímero e do adsorvente. As membranas com ZIF-8 incorporado degradam-se a temperaturas superiores a 350°C e as membranas com Carvão Ativado incorporado a temperaturas superiores a 410°C, todavia, a 30°C (temperatura de trabalho) não se regista degradação da membrana. Quando comparadas com a membrana polimérica de Matrimid®5218, as membranas com ZIF-8 apresentam uma estabilidade térmica semelhante, o que não acontece no caso das membranas com Carvão Ativado impregnado, que apresentam uma estabilidade térmica superior.

Através da permeação de gases puros, demonstram que a permeação do CO₂ é superior à permeação do CH₄, sobretudo devido à afinidade destes gases à superfície da membrana mas também devido à difusividade destes através da membrana. As membranas com ZIF-8 impregnado apresentam vantagens a nível de permeação e seletividade quando comparadas com a membrana polimérica, sendo visível um aumento notório nas permeabilidades até uma percentagem de 20% (p/p) de incorporação, obtendo-se uma seletividade de 6.66. No caso de incorporação de Carvão Ativado, as permeabilidades obtidas em comparação com as membranas com ZIF-8 são superiores, pelo que para a membrana com 20% (p/p) de incorporação, as permeabilidades obtidas e a seletividade apresentam o valor mais alto.

Em suma, a incorporação de bons adsorventes numa membrana polimérica, aumenta a seletividade e permeabilidade aos gases puros, pelo que, a inserção de Carvão Ativado apresenta uma *performance* promissora, traduzida num aumento de permeabilidades e consequentemente de seletividades, assim como a hidrofiliçidade apresentada e resistências mecânica e térmica.

5.2. Trabalho futuro

Através do trabalho realizado nesta dissertação existem algumas questões pendentes, tanto a nível de processos de adsorção como processos de permeação. Deste modo, são sugeridos aspetos a melhorar no futuro assim com trabalho a realizar de modo a continuar com o estudo efetuado nesta dissertação:

- a) Estudar os processos de adsorção e permeação gasosa usando uma mistura binária que represente a composição típica do biogás em CO₂ e CH₄ e perceber o comportamento evidenciado através da construção de uma isotérmica;
- b) Efetuar estudos de adsorção usando as membranas produzidas;
- c) Efetuar ensaios de permeação gasosa a pressões superiores de forma a avaliar o efeito da plastificação nestes testes;
- d) Otimizar o método de preparação das membranas com Carvão Ativado, através de uma trituração mecânica das *pellets*;
- e) Incorporar percentagens superiores de ZIF-8 e de Carvão Ativado de modo a verificar o comportamento nos testes de permeação gasosa;
- f) Incorporar líquidos iónicos na matriz polimérica (Matrimid®5218) com o objetivo de aumentar o compromisso entre a permeabilidade e seletividade e melhorar as propriedades mecânicas;
- g) Efetuar testes de DSC às membranas, para se obter a Temperatura de transição vítrea;
- h) Efetuar FTIR às membranas de modo a perceber as ligações existentes entre os adsorventes e matriz polimérica

6. Bibliografia

- [1] J. G. Canadell, C. Le Quéré, M. R. Raupach, C. B. Field, E. T. Buitenhuis, P. Ciais, T. J. Conway, N. P. Gillett, R. A. Houghton, and G. Marland, “Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 47, pp. 18866–70, 2007.
- [2] T. R. Anderson, E. Hawkins, and P. D. Jones, “CO₂, the greenhouse effect and global warming : from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today ’ s Earth System Models,” *Endeavour*, vol. 200, no. 2, 2016.
- [3] M. R. Raupach, G. Marland, P. Ciais, C. Le Quéré, J. G. Canadell, G. Klepper, and C. B. Field, “Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 24, pp. 10288–10293, 2007.
- [4] N. Camaeron, “The Earth ’ s Atmosphere,” *Time*, vol. 67, no. 3, p. 454, 2008.
- [5] H. Herzog and D. Golomb, “Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use,” pp. 1–19, 2004.
- [6] C. V. Reis, “Emissões de CO₂ e Aquecimento Global Desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂,” 2013.
- [7] IEA, “CO₂ emissions from fossil fuel combustion - Highlights (2015 Edition),” *IEA Stat.*, vol. S/V, no. IEA-STATISTICS, p. S/P, 2015.
- [8] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, and R. Wang, “Current status and development of membranes for CO₂ / CH₄ separation : A review,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 12, pp. 84–107, 2013.
- [9] M. Santikarn, A. Eden, L. Li, W. Acworth, I. Banskchikov, A. Kachi, M. Kehrler, and K. Stelmakh, “Emissions Trading Worldwide International Carbon Action Partnership (ICAP) Emissions Trading Worldwide International Carbon Action Partnership (ICAP) Editorial Team,” 2016.
- [10] V. Ramanathan, “Trace Gas - Green House Effect and Global Warming.” .
- [11] E. E. Agency, “GHG trends and projections in Portugal Share of renewable energy in gross final consumption Share of renewable energy in final consumption of energy in transport Share of renewable energy in final electricity consumption Share of renewable energy in final,” no. July, pp. 2011–2012, 2012.
- [12] R. K. de Richter, T. Ming, S. Caillol, and W. Liu, “Fighting global warming by GHG removal: Destroying CFCs and HCFCs in solar-wind power plant hybrids producing renewable energy with no-intermittency,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 49, pp. 449–472, 2015.
- [13] J. E. Doll and M. Baranski, “Greenhouse Gas Basics,” no. April, pp. 6–7, 2011.
- [14] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, and J. Yan, “Property impacts on Carbon Capture and

- Storage (CCS) processes : A review,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 118, pp. 204–222, 2016.
- [15] U. Nations, “Kyoto Protocol To the United Nations Framework Kyoto Protocol To the United Nations Framework,” *Rev. Eur. Community Int. Environ. Law*, vol. 7, pp. 214–217, 1998.
- [16] U. Nations, “Adoption of Paris Agreement (COP21) - Proposal by the President,” vol. 21932, no. December, pp. 1–32, 2015.
- [17] N. Hansupalak, P. Piromkraipak, P. Tamthirat, A. Manitsorasak, K. Sriroth, and T. Tran, “Biogas reduces the carbon footprint of cassava starch: a comparative assessment with fuel oil,” *J. Clean. Prod.*, vol. 134, pp. 539–546, 2015.
- [18] R. J. R. da Costa, “Produção e Aplicação de Biogás,” 2011.
- [19] A. Petersson, J. B. Holm-nielsen, and D. Baxter, “Biogas upgrading technologies – developments and innovations.”
- [20] Imanuel Rodrigues Gonçalves, “Estudo Da Produção De Biogás a Partir De Resíduos Alimentares,” pp. 1–243, 2014.
- [21] A. Estrela and D. O. S. Santos, “Estudos de Absorção de CO₂ com Soluções Aminadas,” 2012.
- [22] A. Sayari, Y. Belmabkhout, and R. Serna-guerrero, “Flue gas treatment via CO₂ adsorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 760–774, 2011.
- [23] B. Hin and T. Bombay, “Progress and trends in CO₂ capture / separation technologies : A review,” no. October, 2012.
- [24] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, W. Hill, B. Park, and S. Sn, “Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption : A state-of-the-art review,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, 2010.
- [25] B. Shimekit and H. Mukhtar, “Natural Gas Purification Technologies – Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions.”
- [26] T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, and R. Baker, “Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 126–139, 2010.
- [27] E. Blomen, C. Hendriks, and F. Neele, “Capture technologies : Improvements and Promising Developments,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1505–1512, 2009.
- [28] A. Dabrowski, “Adsorption from theory to practice,” 2001.
- [29] R. S. J. Keller, *Gas Adsorption Equilibria - Experimental Methods and Adsorption Isotherms*. 2005.
- [30] K. S. Fracoise Rouquerol, Jean Rouquerol, *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*. .
- [31] J. D. Seader, W. D. Seider, D. R. Lewin, L. Boulle, and A. Rycrof, *Separation Process Principles*,

3rd Edition. 2006.

- [32] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol. 2. .
- [33] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli, “Membrane technologies for CO₂ separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 115–125, 2010.
- [34] P. Bernardo and G. Clarizia, “30 Years of Membrane Technology for Gas Separation,” vol. 32, pp. 1999–2004, 2013.
- [35] A. Melgar, J. Kim, and M. Roslee, “Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 1–15, 2015.
- [36] K. Simons, *Membrane Technologies for CO₂ capture*. .
- [37] W. Guenther-Lübbers, H. Bergmann, and L. Theuvsen, “Potential analysis of the biogas production – as measured by effects of added value and employment,” *J. Clean. Prod.*, vol. 129, pp. 556–564, 2016.
- [38] G. Leonzio, “Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: simulation and environmental impact,” *J. Clean. Prod.*, vol. 131, pp. 364–375, 2016.
- [39] S. R. Venna and M. A. Carreon, “Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 124, pp. 3–19, 2015.
- [40] J. Li, J. Sculley, and H. Zhou, “Metal Organic Frameworks for Separations,” 2012.
- [41] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” vol. 87, pp. 1051–1069, 2015.
- [42] R. T. Yang, *Adsorbents - Fundamentals and Applications*. .
- [43] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. Fang, J. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, and H. Zhou, “Potential applications of metal-organic frameworks,” vol. 253, pp. 3042–3066, 2009.
- [44] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergström, “Feature Article Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 7, pp. 1643–1666, 2014.
- [45] N. A. Rashidi and S. Yusup, “An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture,” *Biochem. Pharmacol.*, vol. 13, pp. 1–16, 2016.
- [46] M. Kacem, M. Pellerano, and A. Delebarre, “Pressure swing adsorption for CO₂ / N₂ and CO₂ / CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 271–283, 2015.

- [47] S. Choi, J. H. Drese, and C. W. Jones, “Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources,” pp. 796–854, 2009.
- [48] M. Alhamami, H. Doan, and C. Cheng, “A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption,” pp. 3198–3250, 2014.
- [49] D. Bazer-Bachi, L. Assi??, V. Lecocq, B. Harbuzaru, and V. Falk, “Towards industrial use of metal-organic framework: Impact of shaping on the MOF properties,” *Powder Technol.*, vol. 255, pp. 52–59, 2014.
- [50] W. Zhang, P. Liao, R. Lin, Y. Wei, M. Zeng, and X. Chen, “Metal cluster-based functional porous coordination polymers,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 293–294, pp. 263–278, 2015.
- [51] R. Krishna and J. M. Van Baten, “A comparison of the CO₂ capture characteristics of zeolites and metal – organic frameworks,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 87, pp. 120–126, 2012.
- [52] F. J. Uribe-romo, C. B. Knobler, M. O. Keeffe, and O. M. Yaghi, “Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks,” vol. 43, no. 1, 2010.
- [53] Y. Lee, M. Jang, H. Cho, H. Kwon, S. Kim, and W. Ahn, “ZIF-8: A comparison of synthesis methods,” *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 276–280, 2015.
- [54] C. Tsai and E. H. G. Langner, “Microporous and Mesoporous Materials The effect of synthesis temperature on the particle size of nano-ZIF-8,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 221, pp. 8–13, 2016.
- [55] D. Danaci, R. Singh, P. Xiao, and P. A. Webley, “Assessment of ZIF materials for CO₂ capture from high pressure natural gas streams,” *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 486–493, 2015.
- [56] J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-romo, H. K. Chae, K. S. Park, Z. Ni, A. P. Co, M. O. Keeffe, and O. M. Yaghi, “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks,” pp. 8–13, 2006.
- [57] R. P. P. L. Ribeiro, R. J. S. Silva, I. A. A. C. Esteves, and J. P. B. Mota, “Development, Construction, and Operation of a Multisample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium,” 2015.
- [58] G. D. Oreggioni, D. Friedrich, M. Luberti, H. Ahn, and S. Brandani, “Development of an equilibrium theory solver applied to pressure swing adsorption cycles used in carbon capture processes,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 94, p. submitted, 2016.
- [59] X. Zhu, Y. Shi, and N. Cai, “Integrated gasification combined cycle with carbon dioxide capture by elevated temperature pressure swing adsorption,” *Appl. Energy*, vol. 176, pp. 196–208, 2016.
- [60] C. R. S. Franco, “Pressure Swing Adsorption for the Purification of Hydrogen,” p. 94, 2014.
- [61] R. Abedini and A. Nezhadmoghadam, “Application of membrane in gas separation: it’s suitability and mechanisms,” vol. 52, no. 2, pp. 69–80, 2010.

- [62] L. M. Robeson, "The upper bound revisited," *J. Memb. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 390–400, 2008.
- [63] R. Rousseau, *Handbook of Separation Process Technology*. .
- [64] D. Li, Y. Yan, and H. Wang, "Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 104–155, 2016.
- [65] D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii, *Polymeric Separation Membranes*. .
- [66] J. J. Qin, T. S. Chung, C. Cao, and R. H. Vora, "Effect of temperature on intrinsic permeation properties of 6FDA-Durene/1,3-phenylenediamine (mPDA) copolyimide and fabrication of its hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 250, no. 1–2, pp. 95–103, 2005.
- [67] A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, and H. Strathmann, "Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 14, no. 1–3, pp. 27–39, 1998.
- [68] L. Xu, C. Zhang, M. Rungta, W. Qiu, J. Liu, and W. J. Koros, "Formation of defect-free 6FDA-DAM asymmetric hollow fiber membranes for gas separations," *J. Memb. Sci.*, vol. 459, pp. 223–232, 2014.
- [69] "Structure of one sod cage of ZIF-8. The yellow sphere... - Scientific Figure on ResearchGate." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/263942251_fig1_Figure-1-A-Structure-of-one-sod-cage-of-ZIF-8-The-yellow-sphere-represents-the-free.
- [70] "Compostos orgânicos voláteis - Mundo Educação." [Online]. Available: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/compostos-organicos-volateis.htm>. [Accessed: 22-Apr-2016].
- [71] "Chemical structures of (a) Matrimid; (b) polysulfone; (c)... - Scientific Figure on ResearchGate." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/222117946_fig1_Fig-1-Chemical-structures-of-a-Matrimid-b-polysulfone-c-silicon-rubber-d. [Accessed: 22-Apr-2016].
- [72] A. U. Garate, "Adsorbent Particle Design for Application in Gas Adsorption Processes," pp. 1–55, 2016.
- [73] A. Jacqueline and P. Setim, "Upgrade of an Experimental Volumetric Unit for Gas Adsorption Equilibrium Studies," 2014.
- [74] "Propriedades termofísicas de sistemas fluidos - NIST." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. [Accessed: 04-May-2016].
- [75] H. P. Andrade, "Preparação de novas membranas com MOF 's e líquidos iônicos para aplicação em processos de captura de CO₂," 2013.
- [76] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, vol. Second. 1997.
- [77] Z. Zhang, S. Xian, H. Xi, H. Wang, and Z. Li, "Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals

- modified by enhancing basicity of surface,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 20, pp. 4878–4888, 2011.
- [78] J. McEwen, J. D. Hayman, and A. Ozgur Yazaydin, “A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon,” *Chem. Phys.*, vol. 412, pp. 72–76, 2013.
- [79] L. Zhang, G. Qian, Z. Liu, Q. Cui, H. Wang, and H. Yao, “Adsorption and separation properties of n-pentane/isopentane on ZIF-8,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 156, pp. 472–479, 2015.
- [80] J. Zhu, L. Jiang, C. Dai, N. Yang, and Z. Lei, “Gas adsorption in shaped zeolitic imidazolate framework-8,” *CJCHE*, vol. 23, no. 8, pp. 1275–1282, 2015.
- [81] P. Mishra, S. Mekala, F. Dreisbach, B. Mandal, and S. Gumma, “Adsorption of CO₂, CO, CH₄ and N₂ on a zinc based metal organic framework,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 94, pp. 124–130, 2012.
- [82] L. T. L. Nguyen, K. K. a. Le, and N. T. S. Phan, “A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation,” *Chinese J. Catal.*, vol. 33, no. 4–6, pp. 688–696, 2012.
- [83] M. K. Rana, G. B. Suffritti, P. Demontis, and M. Masia, “Simulation study of CO₂ adsorption properties in small Zeolite Imidazolate Frameworks,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 580, pp. 99–102, 2013.
- [84] C. A. Grande, R. Blom, A. Möller, and J. Möllmer, “High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 89, pp. 10–20, 2013.
- [85] H. Huang, W. Zhang, D. Liu, B. Liu, G. Chen, and C. Zhong, “Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 23, pp. 6297–6305, 2011.
- [86] A. Arami-Niya, T. E. Rufford, and Z. Zhu, “Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂,” *Carbon N. Y.*, vol. 103, pp. 115–124, 2016.
- [87] M. Sevilla and A. B. Fuertes, “CO₂ adsorption by activated templated carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 366, no. 1, pp. 147–154, 2012.
- [88] N. Álvarez-Gutiérrez, M. V. Gil, F. Rubiera, and C. Pevida, “Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 142, pp. 361–369, 2016.
- [89] V. K. Singh and E. Anil Kumar, “Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO₂ on activated carbon,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 97, pp. 77–86, 2016.
- [90] A. Chakraborty, “Thermodynamic trends for the adsorption of non polar gases on activated carbons employing a new adsorption isotherm modelling,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 105, pp. 189–

- 197, 2016.
- [91] S. Basu, A. Cano-Odena, and I. F. J. Vankelecom, "MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 81, no. 1, pp. 31–40, 2011.
- [92] D. Bahamon and L. F. Vega, "Systematic evaluation of materials for post-combustion CO₂ capture in a Temperature Swing Adsorption process," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 438–447, 2016.
- [93] B. C. R. Camacho, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, and J. P. B. Mota, "Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 141, pp. 150–159, 2015.
- [94] A. Battisti, S. Taioli, and G. Garberoglio, "Zeolitic imidazolate frameworks for separation of binary mixtures of CO₂, CH₄, N₂ and H₂: A computer simulation investigation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 143, no. 1, pp. 46–53, 2011.
- [95] I. A. A. C. Esteves, M. S. S. Lopes, P. M. C. Nunes, and J. P. B. Mota, "Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 62, no. 2, pp. 281–296, 2008.
- [96] C. Torras, F. Ferrando, J. Paltakari, and R. Garcia-Valls, "Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors," *J. Memb. Sci.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 149–161, 2006.
- [97] Z. Zhang, S. Xian, J. Li, H. Wang, and Z. Li, "Enhancement of CO₂ adsorption and CO₂/N₂ selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification," *IFAC Proc. Vol.*, vol. 7, no. PART 1, pp. 405–410, 2009.
- [98] N. Nayak, "Development of mixed matrix membranes with metal-organic frameworks and ionic liquids for biogas upgrading," 2013.
- [99] G. Q. Chen, S. Kanehashi, C. M. Doherty, A. J. Hill, and S. E. Kentish, "Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural gas purification," *J. Memb. Sci.*, vol. 487, pp. 249–255, 2015.
- [100] M. Askari and T. Chung, "Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide / ZIF-8 mixed matrix membranes," vol. 444, pp. 173–183, 2013.
- [101] S. Shahid, K. Nijmeijer, S. Nehache, I. Vankelecom, A. Deratani, and D. Quemener, "MOF-mixed matrix membranes: Precise dispersion of MOF particles with better compatibility via a particle fusion approach for enhanced gas separation properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 492, pp. 21–31, 2015.
- [102] M. M. H. V Duval J M, Folkers B, "Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents," *J. Memb. Sci.*, vol. 80(93), pp. 189–

- 198, 1993.
- [103] A. E. Eltom, M. P. Fournier Lessa, M. J. Da Silva, and J. C. Da Rocha, "Production & characterization of activated carbon membranes," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 80–83, 2012.
- [104] O. Bakhtiari, S. Mosleh, T. Khosravi, and T. Mohammadi, "Preparation, Characterization and Gas Permeation of Polyimide Mixed Matrix Membranes," *J. Membr. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [105] M. Loloie, M. Omidkhah, A. Moghadassi, and A. E. Amooghin, "Preparation and characterization of Matrimid® 5218 based binary and ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 39, no. 0, pp. 225–235, 2015.
- [106] E. M. Mahdi and J. C. Tan, "Mixed-matrix membranes of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)/Matrimid nanocomposite: Thermo-mechanical stability and viscoelasticity underpinning membrane separation performance," *J. Memb. Sci.*, vol. 498, pp. 276–290, 2016.
- [107] Y. Zhang, I. H. Musselman, J. P. Ferraris, and K. J. Balkus, "Gas permeability properties of Matrimid membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS," *J. Memb. Sci.*, vol. 313, no. 1–2, pp. 170–181, 2008.
- [108] M. Josephine, C. Ordo, K. J. B. Jr, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, "Molecular sieving realized with ZIF-8 / Matrimid ® mixed-matrix membranes," vol. 361, pp. 28–37, 2010.
- [109] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, vol. 1. Center for Membrane Science and Technology, University of Twente, The Netherlands, 2015.
- [110] D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, "Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves," *J. Memb. Sci.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 233–239, 2003.
- [111] A. Ebadi Amooghin, M. Omidkhah, H. Sanaeepur, and A. Kargari, "Preparation and characterization of Ag⁺ ion-exchanged zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation," *J. Energy Chem.*, vol. 25, pp. 450–462, 2016.
- [112] F. Dorosti, M. Omidkhah, and R. Abedini, "Fabrication and characterization of Matrimid/MIL-53 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 11, pp. 2439–2448, 2014.
- [113] E. V. Perez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations," *J. Memb. Sci.*, vol. 328, no. 1–2, pp. 165–173, 2009.

7. Anexos

7.1. Calibração da Unidade Volumétrica/Manométrica para Medição de Equilíbrio de Adsorção

A calibração é referente à unidade referida na **Figura 3.3**.

Foram usadas duas células, sendo efetuada uma calibração conjunta das duas células em simultâneo, pelo que, todo o procedimento de calibração do Volume de Célula 1 (V_{cell1}) é idêntico ao que foi realizado para o Volume de Célula 2 (V_{cell2}).

A calibração destes dois volumes foi efetuada usando Ar comprimido, gás este fornecido pela *Praxair* (Portugal) e que apresenta uma pureza de 99.98%. Visto o ar atmosférico ser uma mistura de vários gases, dos quais fazem parte maioritariamente o Azoto (N_2) e o Oxigénio (O_2), foram excluídos todos os outros gases presentes, e feita uma aproximação da percentagem equivalente destes gases no ar atmosférico de modo a se realizar os cálculos (determinação da densidade da fase gasosa). Deste modo, considerou-se que o ar comprimido era composto por 79% de Azoto e 21% de Oxigénio.

Durante todo o uso desta unidade, as válvulas V_3 e V_7 estiveram sempre abertas, e as válvulas V_0 , V_5 e V_8 foram mantidas fechadas.

Todas as densidades obtidas nesta secção foram retiradas do NIST *Standart Reference Database*.

Para a calibração foram seguidos 5 passos, que se encontram descritos em seguida

- **PASSO 1** – O primeiro passo para calibrar os volumes das células (V_{cell1} e V_{cell2}) é despressurizar e evacuar toda a linha usando uma bomba de vácuo apenas com as válvulas V_2 , V_4 , V_6 , V_9 e V_{10} abertas. Quando a linha está despressurizada a válvula V_{10} é fechada;
- **PASSO 2** – O segundo passo é colocar Ar comprimido na unidade através da abertura da válvula V_1 com as válvulas V_2 , V_4 , V_6 e V_9 abertas. Quando a pressão pretendida é obtida (aproximadamente 1 bar), as válvulas V_1 , V_2 e V_6 são fechadas. Esta pressão é mantida e medida através dos Transdutores de Pressão (PT1 e PT2) conectados ao *software* desenvolvido especificamente para o propósito pela equipa de investigação. Ao fim de 10 minutos de registo de pressão neste *software*, efetua-se uma análise aos dados, calculando a média de pressões registada com a ajuda da função **AVERAGE** do *Microsoft Office Excel*. As temperaturas apresentadas nos indicadores de temperatura (T11 e T12) também são registadas. A primeira pressão obtida é denominada de Pressão Inicial (P_i) e a temperatura inicial também registada (T_i). Com estes dois valores, e através da percentagem de Azoto e Oxigénio no Ar comprimido, calcula-se a percentagem parcial de cada composto à Pressão Inicial medida, e com ajuda da base de dados do NIST, obtém-se a densidade de cada composto referente à sua pressão parcial na Pressão Inicial. Somando as densidades ponderadas de cada composto, obtém-se a densidade inicial da mistura (ρ_i);

- **PASSO 3** – O terceiro passo é fechar as válvulas V_4 e V_9 , e abrir as válvulas V_2 e V_6 , abrindo posteriormente a válvula V_1 que faz com que a pressão na unidade aumente significativamente. Após se ter a pressão desejada, fecha-se a válvula V_1 , que dá admissão de gás à unidade, assim como as válvulas V_2 e V_6 , mantendo-se a pressão no Volume de Referência (V_{REF}) durante 10 minutos. Deste modo obtém-se uma Pressão de Referência (P_{ref}), a temperatura de referência (T_{ref}) e seguindo a metodologia usada no Passo 2, obtém-se a densidade de referência (ρ_{ref});
- **PASSO 4** – O quarto passo, é a expansão do V_{ref} para o V_{cell} . Esta expansão é efetuada abrindo as válvulas V_4 e V_9 . A pressão na expansão é registada e mantida durante 10 minutos. Deste modo regista-se uma Pressão Final (P_f) assim como uma temperatura final (T_f), e como definido no Passo 2, obtém-se a densidade final (ρ_f);
- **PASSO 5** – O quinto e último passo, é a despressurização da linha, mantendo abertas as válvulas V_4 e V_9 , abrindo as válvulas V_2 e V_6 , assim como a válvula V_{11} que equilibra o sistema com a pressão atmosférica, pressão esta desejada para início da medição do ponto seguinte.

Este processo é repetido por 5 vezes para diferentes pressões de modo a se calcular a media de volumes para as células e os seus erros associados (desvio padrão).

Os resultados experimentais encontram-se representados nas **Tabelas 7.1 e 7.2**.

Para calcular os volumes das células experimentais foi usada uma modificação à Lei dos Gases Ideias (**Equações 7.1 e 7.3**). Além de calculados os volumes das células com base nas densidades, também foram calculados com base nas pressões (**Equação 7.2**), o que eliminava o contributo parcial de cada composto do ar comprimido. Na **Tabela 7.3** encontram-se descritos os volumes de célula para cada dado experimental de modo a ser possível calcular a média e o seu erro associado, que foi calculado através da expressão do desvio padrão (**Equação 7.4**).

Contudo, apesar dos volumes de célula calculados através de dados de pressão e de dados de densidades (**Equação 7.2 e 7.3**) serem bastante semelhantes como demonstram as **Tabelas 7.3 e 7.4** foi usado o valor calculado pela **Equação 7.2**, visto o erro associado ser menor que o erro correspondente ao cálculo de volumes pela **Equação 7.3**, como demonstrado nas tabelas supracitadas. O erro ou desvio padrão foi calculado com recurso à **Equação 7.4**.

$$PV = nRT \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Tabela 7.1 - Resultados Experimentais V_{cell1}

Exp	P _i (bar)	T _i (K)	ρ _i (kg/m ³)	P _{ref} (bar)	T _{ref} (K)	ρ _{ref} (kg/m ³)	P _f (bar)	T _f (K)	ρ _f (kg/m ³)
1	1.046	293.35	1.238	5.214	293.35	6.172	4.685	293.55	5.541
2	1.046	293.55	1.237	8.094	293.75	9.573	7.197	293.55	8.517
3	1.043	293.45	1.234	10.149	293.85	12.003	8.996	293.75	10.641
4	1.046	293.55	1.236	12.362	294.05	14.615	10.927	293.95	12.920
5	1.044	293.75	1.233	14.968	294.25	17.690	13.195	294.15	15.596

Tabela 7.2 - Resultados Experimentais V_{cell2}

Exp	P _i (bar)	T _i (K)	ρ _i (kg/m ³)	P _{ref} (bar)	T _{ref} (K)	ρ _{ref} (kg/m ³)	P _f (bar)	T _f (K)	ρ _f (kg/m ³)
1	1.019	293.45	1.205	5.198	293.45	6.150	4.649	293.45	5.501
2	1.019	293.45	1.205	8.088	293.65	9.569	7.156	293.45	8.471
3	1.013	293.45	1.208	10.152	293.75	12.011	8.949	293.75	10.585
4	1.016	293.55	1.201	12.349	294.05	14.600	10.927	293.95	12.920
5	1.012	293.75	1.196	14.981	294.05	17.718	13.137	293.95	15.538

$$V_{cell} = \frac{(P_{ref} - P_f)V_{ref}}{P_f - P_i} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

$$V_{cell} = \frac{(\rho_{ref} - \rho_f)V_{ref}}{\rho_f - \rho_i} \quad (\text{Eq. 7.3})$$

Tabela 7.3 – Volumes de células calculados com densidades

Exp	V _{cell1} (cm ³)	V _{cell2} (cm ³)
1	6.0878	6.2763
2	6.0269	6.2759
3	6.0107	6.3112
4	6.0236	5.9492
5	6.0571	6.3103
Média (cm³)	6.04	6.22
Desvio Padrão	0.02	0.11

Tabela 7.4 - Volumes de células calculados com Pressões

Exp	V _{cell1} (cm ³)	V _{cell2} (cm ³)
1	6.0409	6.2775
2	6.0577	6.3071
3	6.0197	6.2948
4	6.0320	5.9551
5	6.0607	6.3147
Média (cm³)	6.04	6.23
Desvio Padrão	0.01	0.11

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq. 7.4})$$

7.2. Medição do Equilíbrio de Adsorção

As medidas do equilíbrio de adsorção foram levadas a cabo na unidade volumétrica demonstrada na **Figura 3.3**. As amostras foram colocadas nas células (cell₁ e cell₂), e as massas de adsorvente a utilizar foram pesadas. Antes de se proceder às medidas, os adsorventes foram desgaseificados de forma a remover as impurezas contidas na amostra. A desgaseificação foi realizada no forno, efetuando um aquecimento controlado de 2°C/min até aos 100°C, mantendo-se nesta temperatura durante 3 horas e em condições de vácuo.

Após a desgaseificação, procede-se ao arrefecimento do forno até à temperatura pretendida para a medição da exotérmica (30°C, 50°C e 80°C).

Antes de se proceder à medição dos pontos de equilíbrio de adsorção, é necessário confirmar todas as ligações e tubagens, e verificar se não existe nenhuma fuga, visto que a existência de qualquer tipo de fuga iria prejudicar todas as medidas. Deste modo, procede-se à pressurização com Hélio (He), visto ser um gás inerte, não sendo por isso adsorvido pelo adsorvente. O Hélio (He) utilizado é fornecido pela *Praxair* (Portugal) e apresenta uma pureza de 99.999%.

Todas as densidades de ambos os gases apresentadas a várias pressões foram obtidas através do *NIST Standard Reference Database*.

- **PASSO 1** – O primeiro passo é adicionar a pressão desejada aos volumes de referência (V_{ref1} e V_{ref2}), com as válvulas V4 e V9 fechadas, e V₁, V₂, V₃, V₆ e V₇ abertas. Após adicionada a pressão desejada, fecham-se as válvulas V₁, V₂ e V₆, e aguarda-se 10/15 minutos para que ocorra uma estabilização de temperatura de pressão nos volumes de referência (V_{ref1} e V_{ref2}). No momento em que ocorre a estabilização, regista-se as temperaturas de referência iniciais (T_{Vref1,i} e T_{Vref2,i}) e as pressões de referência iniciais e procede-se ao cálculo da média desses

valores ($P_{ref1,i}$ e $P_{ref2,i}$), e deste modo, obtêm-se as densidades de referência iniciais ($\rho_{ref1,i}$ e $\rho_{ref2,i}$) através da plataforma NIST;

- **PASSO 2** – Após a estabilização da pressão nos volumes de referência (V_{ref1} e V_{ref2}), o gás contido nestes volumes é então expandido para as células (cell1 e cell2) que contém o adsorvente a ser estudado (V_{cell1} e V_{cell2}), sendo esta expansão efetuada através da abertura das válvulas V_4 e V_9 . A pressão é monitorizada e registada segundo a segundo durante um intervalo de 2 a 3 horas, tempo este suficiente para que se atinga o equilíbrio. De modo a se ter a perceção correta de que se atingiu o equilíbrio, assume-se que este é atingido quando a percentagem de variação da pressão em condições isotérmicas é aproximadamente zero, que neste caso se considera quando a pressão não varia mais que 0,01 bar (valor da precisão dos transdutores instalados na unidade demonstrada na **Figura 3.3**). Quando se atinge o equilíbrio, regista-se a medida das pressões finais ($P_{Vtotal1,f}$ e $P_{Vtotal2,f}$) assim como as temperaturas finais nos volumes de referência ($T_{Vref1,f}$ e $T_{Vref2,f}$), e obtêm-se as densidades finais nos volumes de referência e nas células ($\rho_{ref1,f}$, $\rho_{ref2,f}$, $\rho_{cell1,f}$ e $\rho_{cell2,f}$);
- **PASSO 3** – As válvulas V_4 e V_9 são fechadas novamente e os passos 1 e 2 são repetidos mais 7 vezes, sendo possível registar os pontos de adsorção até uma pressão máxima de aproximadamente 20 bar (valor máximo da leitura de pressões pelos transdutores instalados na unidade);
- **PASSO 4** – Após medição de 7 pontos de adsorção, procede-se à medida de 4/5 pontos de dessorção. Para esta medição, o procedimento é idêntico ao explicado nos passos 1 e 2, mas de um modo inverso. Com as válvulas V_4 e V_9 fechadas, e as válvulas V_2 e V_6 abertas, retira-se pressão ao sistema com abertura da válvula V_{11} (ou V_{10} se for necessário registar um ponto abaixo da pressão atmosférica. Quando se atinge a pressão pretendida, repete-se o procedimento demonstrado nos passos 1 e 2.

No máximo, registam-se 12 pontos, sendo 7 dos quais relativos a medidas de adsorção e os restantes a medidas de dessorção.

A percentagem de massa perdida na desgaseificação (a 100°C) é obtida através da análise dos resultados do TGA.

Os resultados experimentais obtidos para calcular o equilíbrio de adsorção de CH_4 no ZIF-8 a 30°C, 50°C e 80°C encontram-se representados nas **Tabelas 7.5, 7.7 e 7.9**, respetivamente.

Os resultados experimentais obtidos para calcular o equilíbrio de adsorção de CO_2 no ZIF-8 a 30°C, 50°C e 80°C encontram-se representados nas **Tabelas 7.6, 7.8 e 7.10**, respetivamente.

7.3. Resultados da Medição do Equilíbrio de Adsorção

Tabela 7.5 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CH₄ no ZIF-8 a 30°C

Exp	PVref1,i (bar)	TVref1,i (K)	TVref1,f (K)	PVTotal1,f (bar)	pref1,i (g/cm ³)	pref1,f (g/cm ³)	pcell1,f (g/cm ³)	qnet (mol/kg)	qex (mol/kg)	qt (mol/kg)
0	0	295.25	295.25	0	0	0	0	0	0	0
Ponto 1º Ensaio	0.78836	294.45	294.45	0.646189	0.00052	0.00042	0.00041	0.11947	0.136673	0.15661
1	0.767398	295.35	295.45	0.621546	0.000502	0.000407	0.000396	0.134807	0.151386	0.170605
2	1.130924	295.45	296.05	1.038063	0.00074	0.000678	0.000662	0.220252	0.247939	0.280035
3	3.296923	296.05	294.75	2.877172	0.002161	0.001893	0.00184	0.568832	0.645803	0.735029
4	5.309705	294.95	295.35	4.886097	0.003571	0.00322	0.003135	1.153792	1.284937	1.436963
5	8.399407	295.35	296.05	7.819407	0.00557	0.005167	0.00504	1.606618	1.817491	2.061939
6	12.74214	296.35	295.35	11.92698	0.008486	0.007961	0.00774	2.083971	2.407794	2.783175
7	15.98734	295.75	296.85	15.40468	0.010733	0.010289	0.01054	2.2165	2.657456	3.168622
8	7.975709	296.55	297.55	9.158867	0.005263	0.006035	0.005917	1.858483	2.106033	2.392999
9	5.89301	297.55	296.45	6.42688	0.003861	0.004231	0.004134	1.460036	1.632975	1.83345
10	1.961685	296.45	297.75	2.749397	0.001281	0.00179	0.001758	0.873454	0.946981	1.032216
11	1.123137	297.85	296.55	1.416785	0.000729	0.000924	0.000904	0.617124	0.654944	0.698785

Tabela 7.6 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CO₂ no ZIF-8 a 30°C

Exp	PVref1,i (bar)	TVref1,i (K)	TVref1,f (K)	PVTotal1,f (bar)	pref1,i (g/cm ³)	pref1,f (g/cm ³)	ρcell1,f (g/cm ³)	qnet (mol/kg)	qex (mol/kg)	qt (mol/kg)
0	0.005007	296.15	296.15	0.005007	8.9E-06	8.9E-06	8.73E-06	0	0	0.000154
1	0.719373	296.15	296.15	0.554618	0.00129	0.000995	0.000972	0.203279	0.217962	0.235137
2	1.837133	296.35	294.15	1.493371	0.003312	0.002708	0.002625	0.680518	0.72042	0.76683
3	3.306677	294.35	294.35	2.822248	0.006052	0.005151	0.004994	1.410349	1.486374	1.574659
4	5.729439	294.35	295.05	4.967964	0.010624	0.00915	0.00885	2.607622	2.742449	2.898897
5	8.402765	295.05	294.25	7.535935	0.015778	0.014124	0.013654	3.860528	4.068615	4.309987
6	12.35992	294.65	295.45	11.4007	0.023796	0.021841	0.021079	5.008307	5.329623	5.702254
7	15.26223	295.75	295.95	14.61461	0.029774	0.028371	0.027503	5.623084	6.042364	6.528557
8	9.702428	295.85	294.45	10.52285	0.018295	0.020053	0.019365	4.869637	5.164815	5.507146
9	5.747143	294.45	295.35	6.799849	0.010655	0.012638	0.012274	3.621438	3.80848	4.025458
10	1.770238	294.95	293.55	3.104199	0.003206	0.00569	0.005501	1.654966	1.738717	1.835958
11	1.057829	293.35	294.15	1.627829	0.00192	0.002955	0.002865	0.800513	0.844065	0.894704
12	0.15103	294.25	294.65	0.560262	0.000272	0.001009	0.00098	0.193263	0.208081	0.225411

Tabela 7.7 - Medidas de equilíbrio de adsorção de CH₄ no ZIF-8 a 50°C

Exp	PVref1,i (bar)	TVref1,i (K)	TVref1,f (K)	PVTotal1,f (bar)	pref1,i (g/cm ³)	pref1,f (g/cm ³)	pcell1,f (g/cm ³)	qnet (mol/kg)	qex (mol/kg)	qt (mol/kg)
0	0.020	297.15	297.15	0.020	0.0000130	0.0000130	0.0000119	0.000	0.000	0.001
1	0.748	297.15	297.15	0.623	0.0004863	0.0004050	0.0003723	0.104	0.119	0.137
2	1.729	297.15	297.25	1.549	0.0011261	0.0010082	0.0009267	0.238	0.277	0.321
3	3.214	297.35	297.75	2.957	0.0021253	0.0019518	0.0017958	0.408	0.482	0.570
4	5.254	297.95	298.45	4.895	0.0034796	0.0032341	0.0029802	0.671	0.796	0.940
5	8.298	298.55	298.65	7.778	0.0054402	0.0050929	0.0046902	1.026	1.222	1.449
6	12.274	298.85	299.95	11.616	0.0080936	0.0076209	0.0070385	1.498	1.792	2.134
7	15.712	299.15	299.15	15.132	0.0104110	0.0100160	0.0092094	1.783	2.168	2.615
8	8.386	299.15	300.85	9.418	0.0054871	0.0061363	0.0056909	1.289	1.526	1.802
9	4.788	300.95	301.75	5.514	0.0030944	0.0035582	0.0033155	0.863	1.001	1.162
10	2.838	301.75	298.65	3.251	0.0018233	0.0021122	0.0019492	0.538	0.619	0.714
11	1.814	298.75	299.65	2.045	0.0011752	0.0013214	0.0012242	0.392	0.442	0.502

Tabela 7.8 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CO₂ no ZIF-8 a 50°C

Exp	PVref1,i (bar)	TVref1,i (K)	TVref1,f (K)	PVTotal1,f (bar)	pref1,i (g/cm ³)	pref1,f (g/cm ³)	pcell1,f (g/cm ³)	qnet (mol/kg)	qex (mol/kg)	qt (mol/kg)
0	0.005007	300.95	300.95	0.005007	8.79E-06	8.79E-06	8.19E-06	0	0	0.000145
1	0.777529	301.15	301.55	0.59099	0.001373	0.00104	0.001031	0.229539	0.245132	0.263353
2	1.866382	301.55	301.25	1.57542	0.003305	0.002789	0.002595	0.590915	0.630369	0.67625
3	3.28	301.35	300.55	2.885	0.005854	0.005154	0.004778	1.070057	1.1428	1.22727
4	5.364	300.55	300.65	4.803	0.009703	0.00866	0.008015	1.785427	1.907528	2.049216
5	8.549111	300.85	301.15	7.751779	0.015707	0.014167	0.01309	2.788049	2.987543	3.218945
6	12.61421	301.55	300.85	11.6347	0.02363	0.021739	0.019965	3.902231	4.206567	4.559504
7	15.33929	302.05	299.85	14.65447	0.029121	0.027974	0.025471	4.335159	4.72346	5.173731
8	9.050208	299.85	300.15	10.0771	0.016737	0.018741	0.017179	3.337332	3.599182	3.902869
9	5.86689	300.65	299.85	6.736117	0.010637	0.012304	0.011328	2.31702	2.489644	2.689899
10	3.651499	299.95	301.35	4.352274	0.006561	0.007809	0.00725	1.497658	1.608086	1.736241
11	1.037697	301.35	299.55	1.80962	0.001832	0.003227	0.002985	0.529384	0.574786	0.627561

Tabela 7.9 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CH₄ no ZIF-8 a 80°C

Exp	PVref1,i (bar)	TVref1,i (K)	TVref1,f (K)	PVTotal1,f (bar)	pref1,i (g/cm ³)	pref1,f (g/cm ³)	pcell1,f (g/cm ³)	qnet (mol/kg)	qex (mol/kg)	qt (mol/kg)
0	0.004008	295.05	295.05	0.004008	2.62E-05	2.62E-05	2.19E-05	0	0	0.00106
1	0.764655	295.15	294.95	0.65625	0.00050	0.00043	0.00036	0.07975	0.09384	0.11123
2	1.654046	294.95	294.85	1.513715	0.001085	0.000993	0.000828	0.164031	0.19777	0.23794
3	3.242882	294.95	296.15	3.021738	0.002134	0.00198	0.001656	0.286729	0.355075	0.435363
4	5.156609	296.25	297.85	4.88556	0.00339	0.003192	0.002681	0.460739	0.571988	0.702011
5	8.174438	297.75	298.25	7.74391	0.005373	0.005078	0.00426	0.697584	0.874877	1.081457
6	12.29104	298.25	298.05	11.68831	0.008123	0.007722	0.006451	0.993889	1.262849	1.575693
7	15.56755	298.15	297.85	15.04917	0.010351	0.010008	0.008329	1.245077	1.592628	1.996575
8	9.717166	297.85	298.45	10.4288	0.006402	0.006865	0.00575	0.929285	1.168918	1.447765
9	5.745538	298.45	298.65	6.3786	0.003752	0.004167	0.003505	0.611173	0.756883	0.926852
10	3.078193	298.55	298.55	3.541009	0.002	0.002303	0.001941	0.340784	0.421062	0.515181
11	1.617384	298.55	298.85	1.882628	0.001048	0.00122	0.001031	0.199271	0.241469	0.291446

Tabela 7.10 - Medidas de Equilíbrio de Adsorção de CO₂ no ZIF-8 a 80°C

Exp	PVref1,i (bar)	TVref1,i (K)	TVref1,f (K)	PVTotal1,f (bar)	pref1,i (g/cm ³)	pref1,f (g/cm ³)	pcell1,f (g/cm ³)	qnet (mol/kg)	qex (mol/kg)	qt (mol/kg)
0	0.02171	297.95	297.95	0.02171	3.91E-05	3.91E-05	3.29E-05	0	0	0.000582
1	0.865531	298.15	298.85	0.705968	0.001544	0.001255	0.00106	0.183458	0.199125	0.217869
2	1.622767	298.85	298.35	1.463605	0.002898	0.002616	0.002203	0.334618	0.367718	0.406669
3	3.09678	298.35	298.05	2.818117	0.005581	0.005076	0.004258	0.604728	0.669153	0.744418
4	5.279891	298.15	298.85	4.862806	0.009631	0.008828	0.007391	1.059788	1.171989	1.302637
5	8.306883	299.05	298.75	7.735751	0.015348	0.014265	0.011855	1.628615	1.808898	2.018469
6	12.72552	298.65	299.05	11.95428	0.024144	0.022541	0.01855	2.453993	2.736374	3.064297
7	15.61354	299.35	299.85	15.1161	0.030042	0.028934	0.023683	2.928112	3.28877	3.707433
8	9.873422	299.75	300.15	10.69295	0.018349	0.019931	0.016531	2.217431	2.469022	2.761254
9	5.735082	300.05	298.55	6.537214	0.010413	0.011986	0.009983	1.403379	1.555114	1.73159
10	3.06992	299.15	299.45	3.675929	0.005516	0.006618	0.005568	0.799877	0.884278	0.982699
11	1.05426	299.55	299.85	1.519618	0.001872	0.002703	0.002288	0.33527	0.369659	0.410106

7.4. Microscopia de Varrimento Eletrónico (SEM)

As Figuras apresentam imagens da superfície e secção de corte das membranas segundo uma ampliação de 10000 x e 500 x, para a superfície e secção de corte para a Membrana de Matrimid®5218, respetivamente, e 5000 x e 500 x, para a superfície e secção de corte para as membranas com ZIF-8 e com Carvão Ativado impregnados, respetivamente.

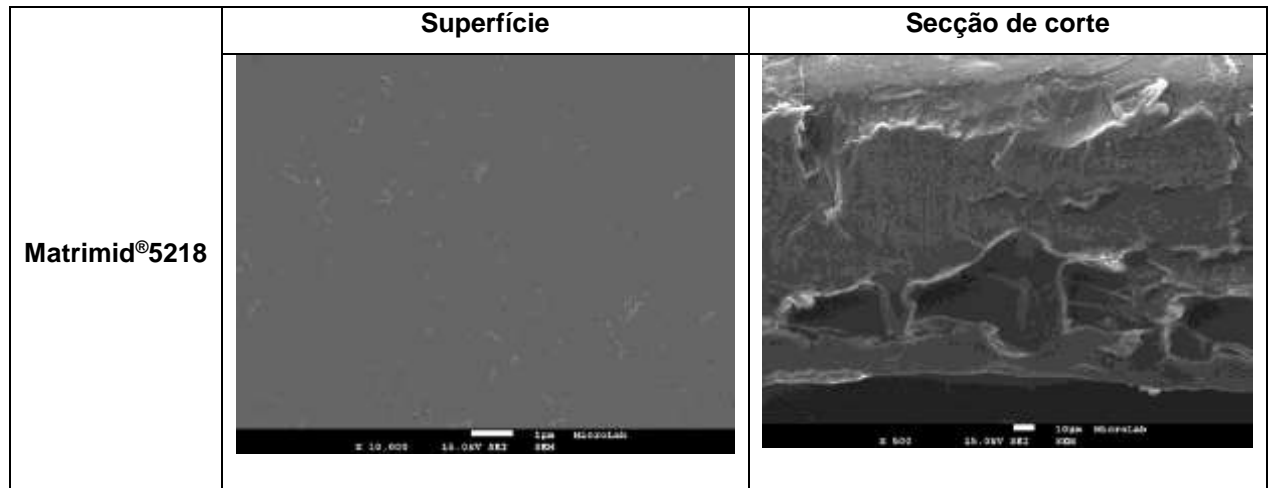


Figura 7.1 - SEM (Superfície e Secção de corte) da Matrimid®5218

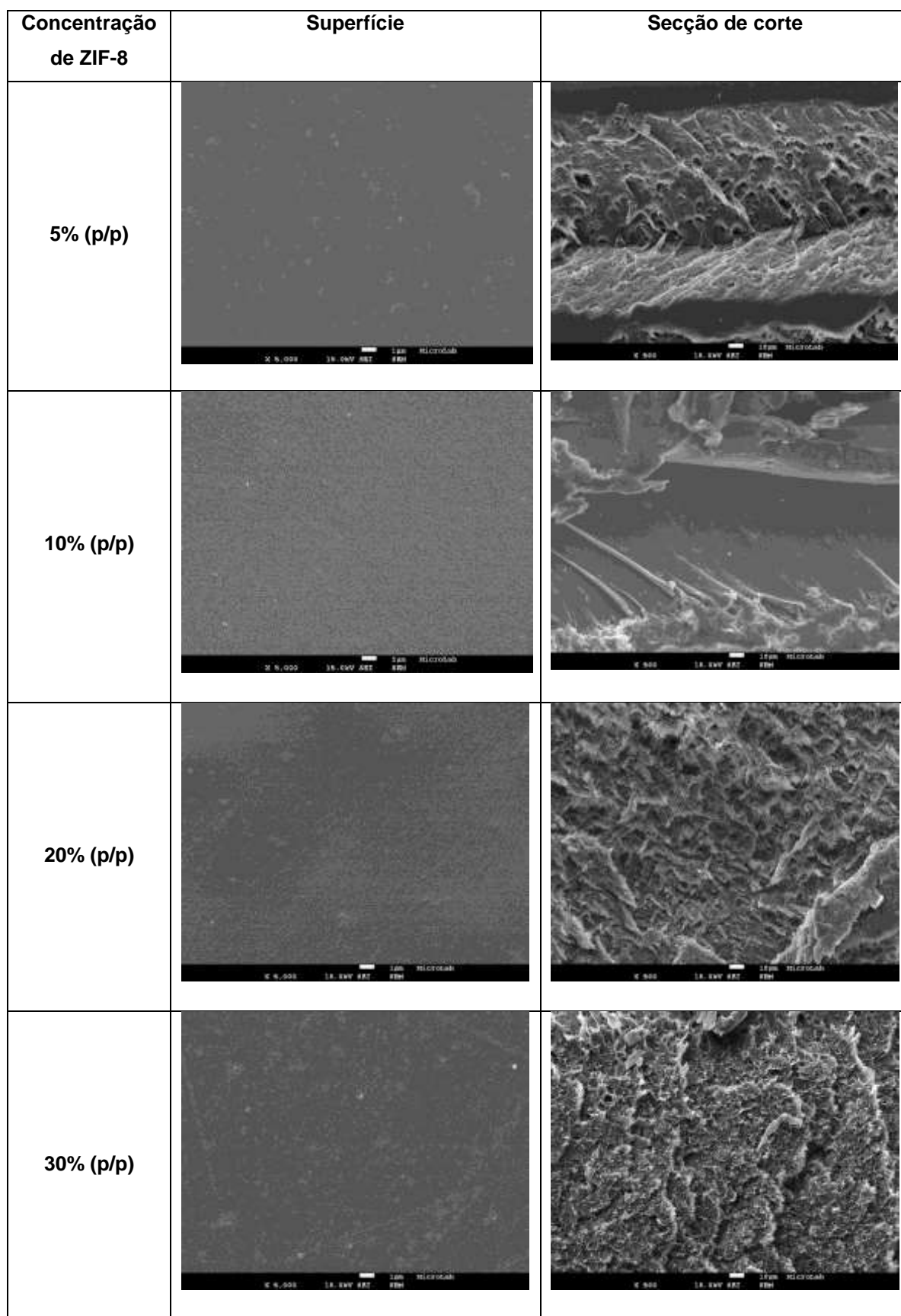


Figura 7.2 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid®5218 com diferentes percentagens ZIF-8

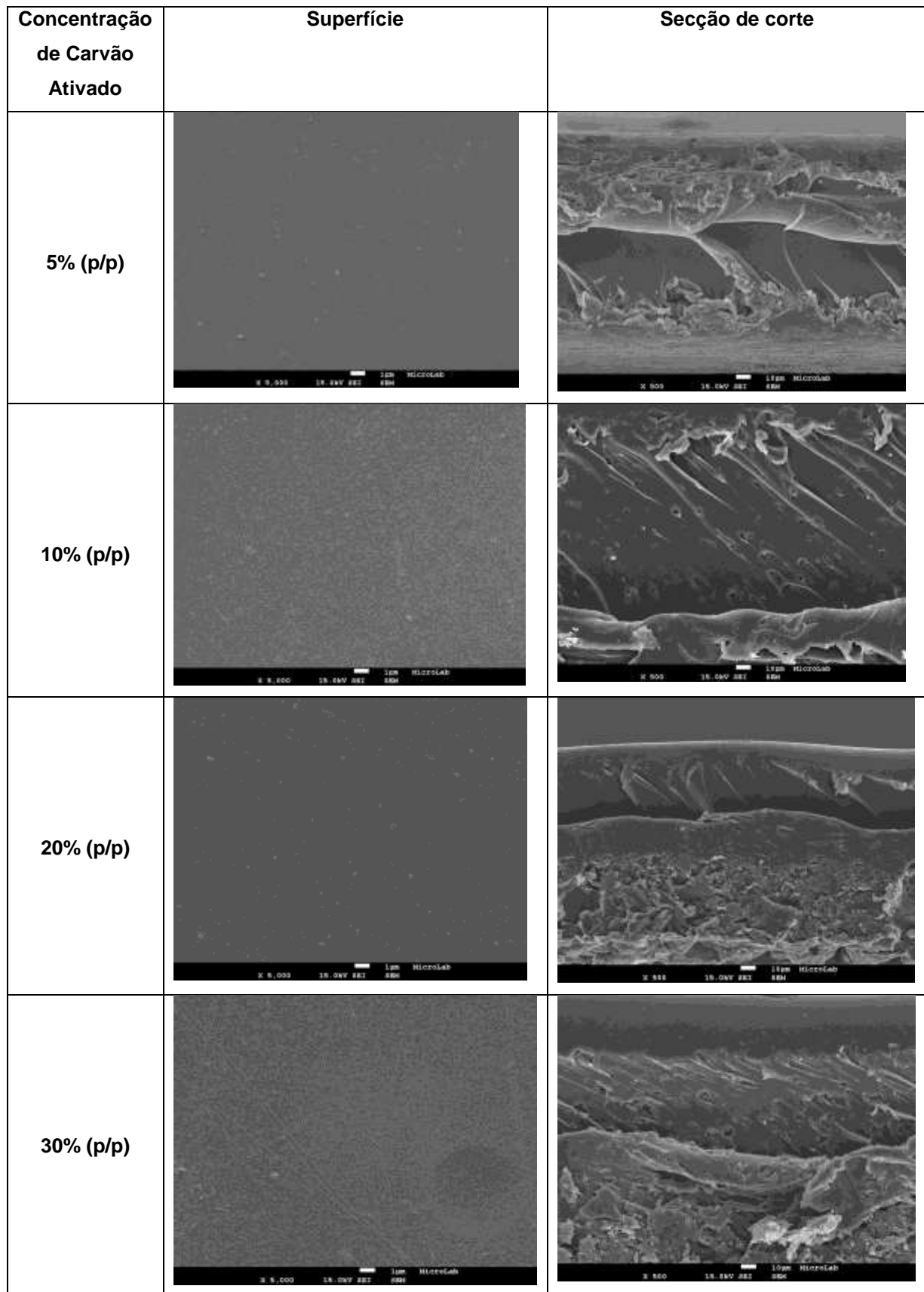


Figura 7.3 - SEM (Superfície e Secção de corte) das Membranas de Matrimid@5218 com diferentes percentagens de Carvão Ativado

7.5. Ensaio de Perfuração

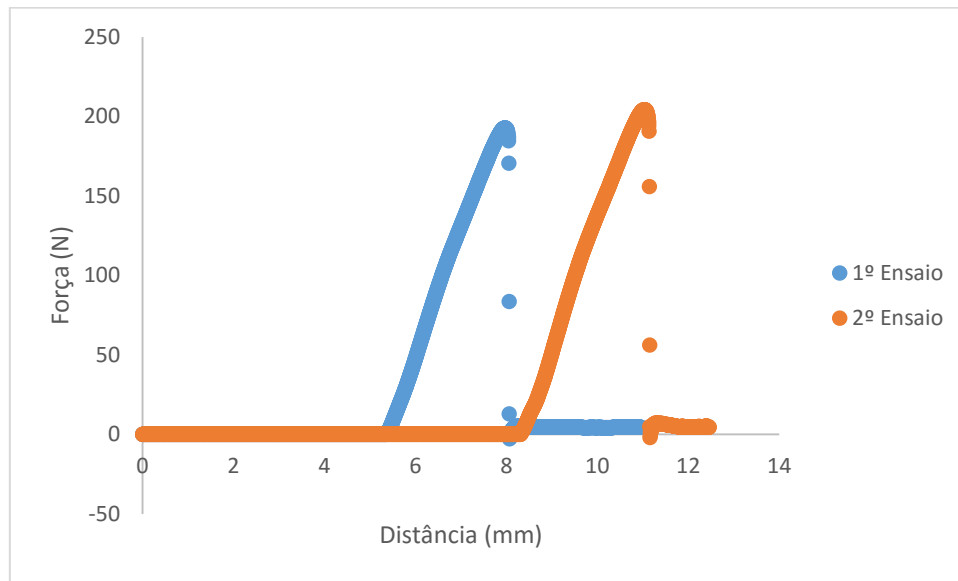


Figura 7.4 - Ensaio de Perfuração à membrana de Matrimid®5218

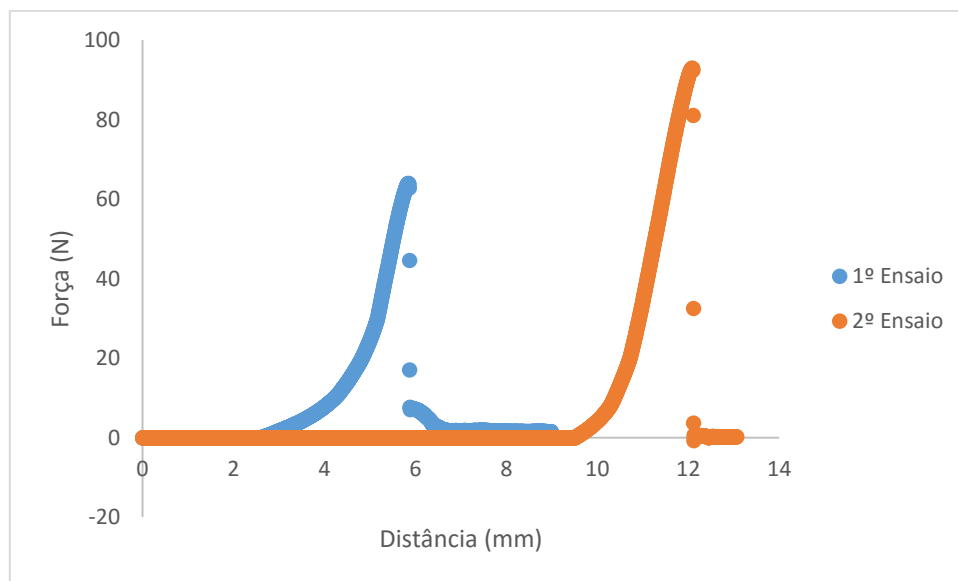


Figura 7.5 - Ensaio de Perfuração à membrana de 5% (p/p) ZIF-8

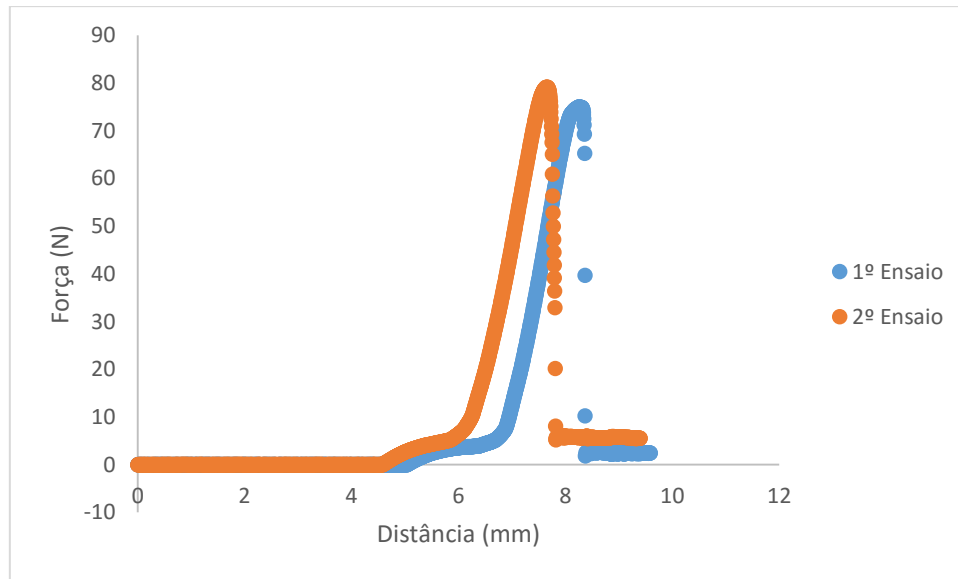


Figura 7.6 - Ensaios de Perfuração à membrana de 10% (p/p) ZIF-8

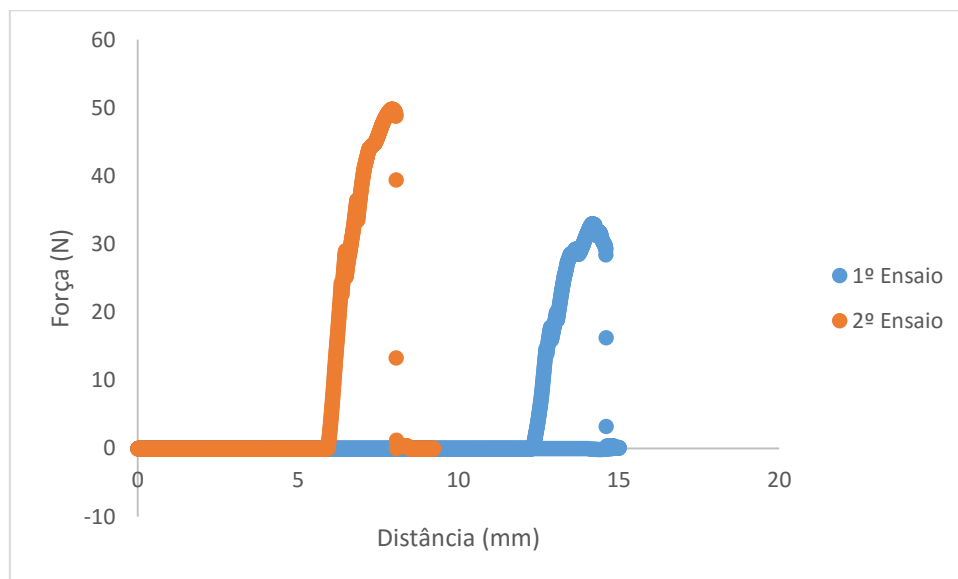


Figura 7.7 - Ensaios de Perfuração à membrana de 20% (p/p) ZIF-8

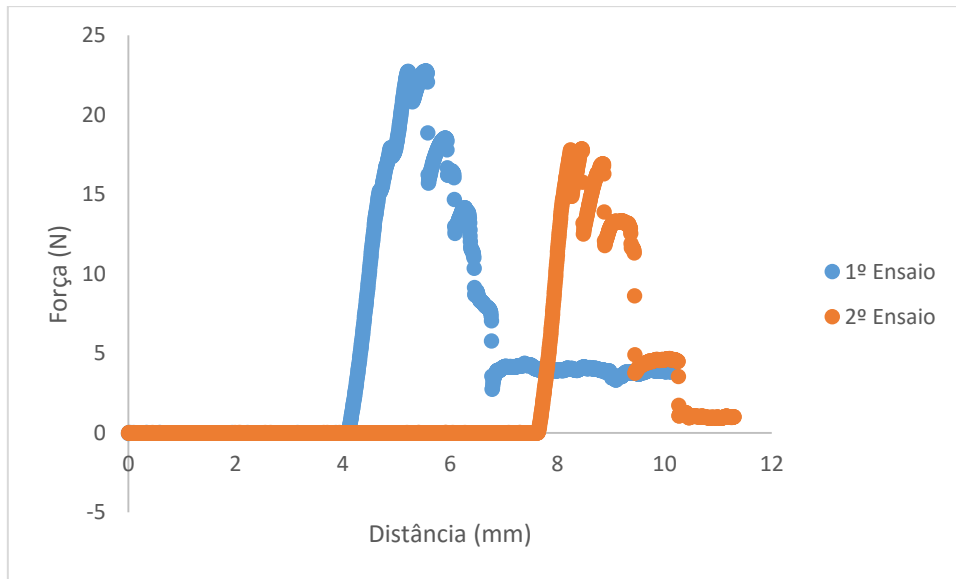


Figura 7.8 - Ensaios de Perfuração à membrana de 30% (p/p) ZIF-8

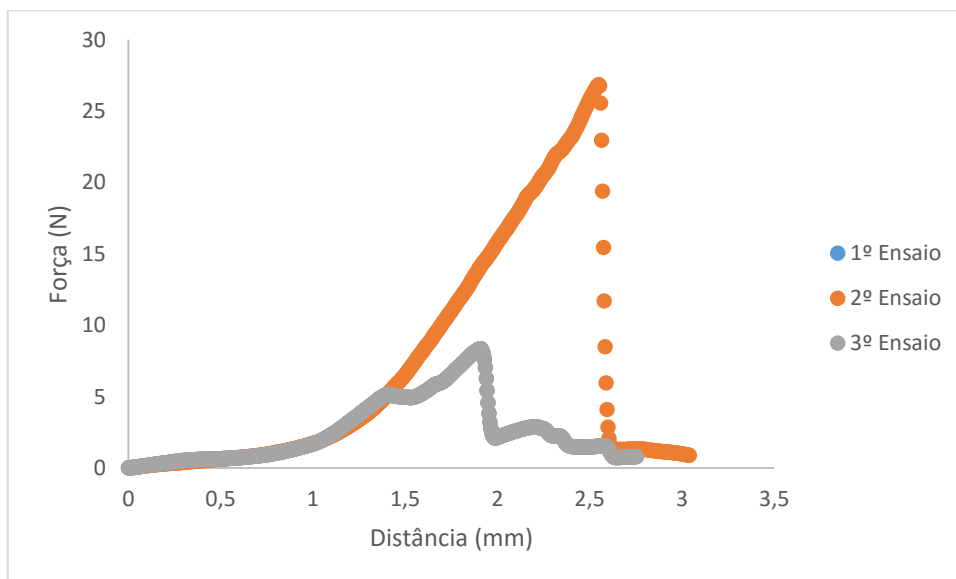


Figura 7.9 - Ensaios de Perfuração à membrana de 5% (p/p) CA

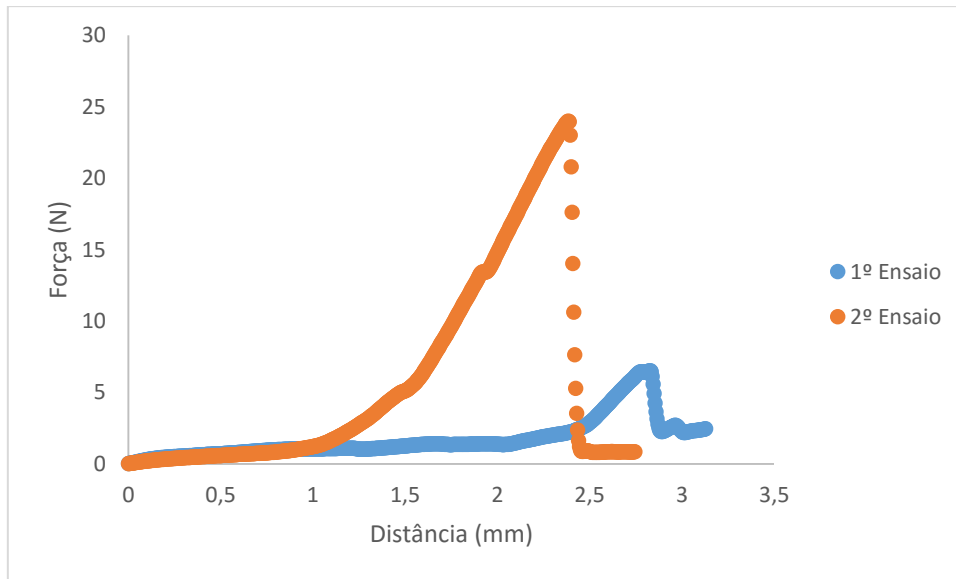


Figura 7.10 - Ensaios de Perfuração à membrana de 10% (p/p) CA

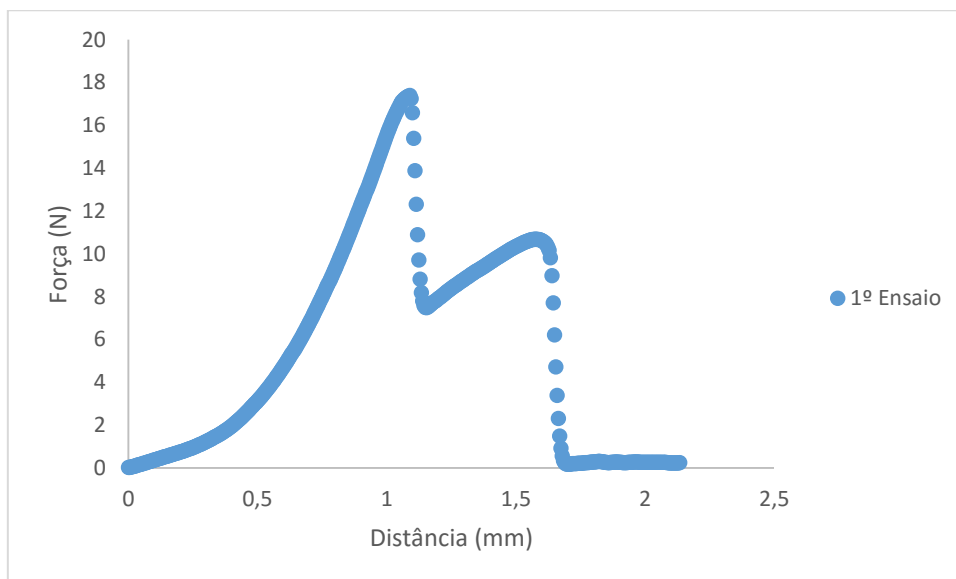


Figura 7.11 - Ensaios de Perfuração à membrana de 20% (p/p) CA

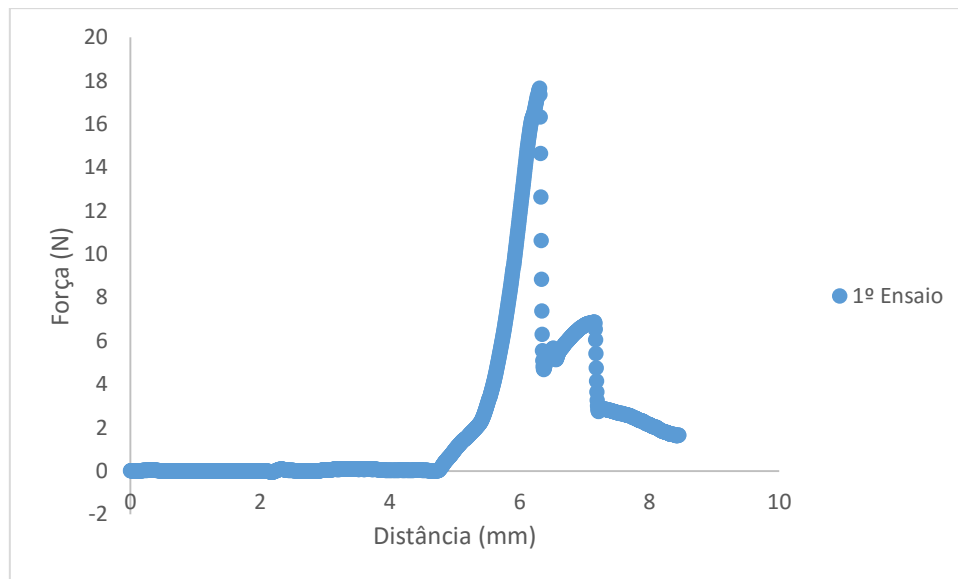


Figura 7.12 - Ensaio de Perfuração à membrana de 30% (p/p) CA

7.6. Permeação Gasosa

Antes de se dar início ao ensaio de permeabilidade com as membranas, a instalação foi calibrada com uma membrana de PDMS, através da qual se fez passar N₂.

Tabela 7.11 - Determinação do Parâmetro Geométrico de cada Célula

	β (m ⁻¹)
Célula Horizontal	43.901
Célula Vertical	107.475

A existência de duas células de permeação, em que uma apresenta uma disposição vertical e outra horizontal, ditou a existência de dois parâmetros geométricos (β), em que cada um se encontra associado a uma das células. O parâmetro β é calculado a partir da **Equação 3.10** descrita na **Secção 3.3.2.5**. A **Tabela 7.11** mostra os β obtidos para cada tipologia de célula.

Para a purificação de biogás foram efetuados estudos de permeação dos gases CO₂ e CH₄ sobre as membranas produzidas a partir da base polimérica Matrimid®5218 com percentagens diferentes de impregnação de ZIF-8 e CA. A **Figura 7.13** mostra a variação da pressão nos dois compartimentos ao longo do tempo para um ensaio co CO₂ numa membrana com uma percentagem de impregnação de 10% (p/p) de ZIF-8. É possível verificar um decréscimo na alimentação resultando num aumento de forma simétrica no permeado.

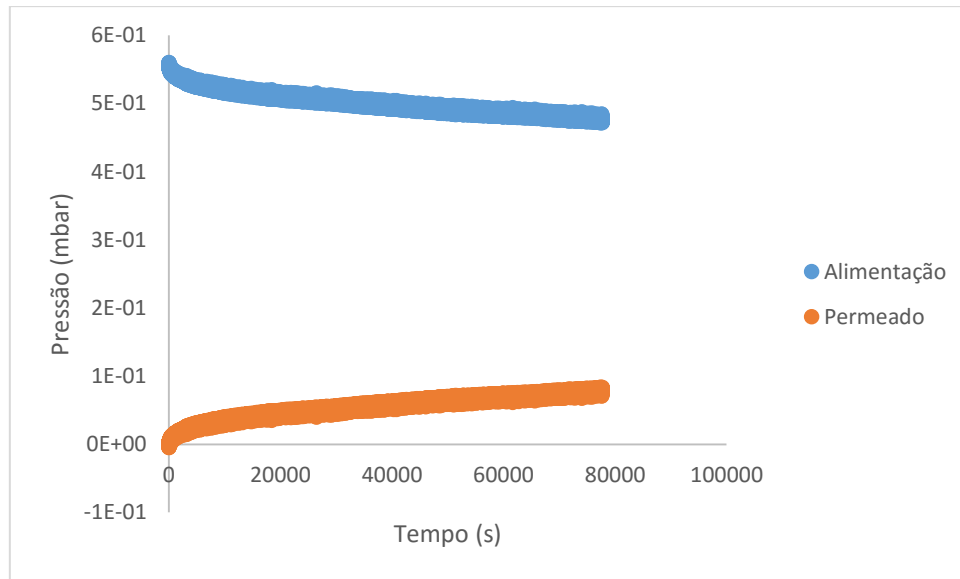


Figura 7.13 - Variação da pressão no compartimento da alimentação e do permeado num intervalo de tempo numa membrana de 10% (p/p) de ZIF-8 para o CO₂

Através da **Figura 7.14** referente ao ensaio demonstrado na **Figura 7.13**, e com recurso a uma representação gráfica de $(1/\beta) \cdot \text{LN}(\Delta p_0/\Delta p)$ em função de t/L é possível calcular a permeabilidade (P) desta membrana, que é obtida através do declive da linha de tendência ($P_{\text{CO}_2} = 1.593 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

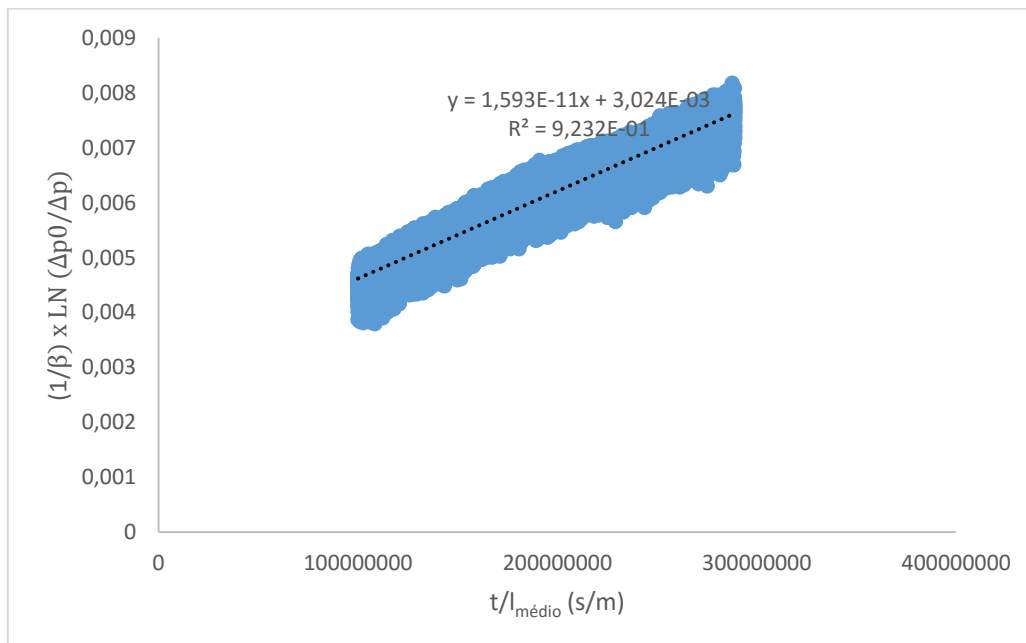


Figura 7.14 - Permeabilidade ao CO₂ da membrana de 10% (p/p) ZIF-8

Para construir o Limite Superior de Robeson, a reta de Robeson foi determinada com base em artigos científicos e segundo a aplicação da **Equação 7.5**, onde k e n são parâmetros

determinados experimentalmente e correspondentes a cada separação, neste caso CO₂/CH₄. O valor de k experimental é de 1073700 barrer, e o valor de n é de -2.6264 [62].

$$P = k * \alpha^n \quad (\text{Eq. 7.5})$$

A **Tabela 7.12** apresenta as permeabilidades (P) calculadas pela **Equação 7.5** [62].

Tabela 7.12 - Valores teóricos para determinar a reta de Robeson

$\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PCH}_4}$	$P \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
1	1073700
10	2537.949
100	5.999057
1000	0.01418
10000	3.35×10^{-5}