



Ana Patrícia dos Santos Martins

Licenciada em Ciências da Engenharia Química
e Bioquímica

**Preparação e caracterização de
membranas de matriz mista com carvão
ativado para aplicação em processos de
captura de CO₂**

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

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves, Investigadora Auxiliar,
FCT-UNL

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

Doutor Rui P. P. L. Ribeiro, Investigador Pós-Doutoramento,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Prof. Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2017

Ana Patrícia dos Santos Martins

Licenciada em Ciências da Engenharia Química
e Bioquímica

**Preparação e caracterização de membranas de matriz
mista com carvão ativado para aplicação em
processos de captura de CO₂**

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

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves, Investigadora Auxiliar,
FCT-UNL

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

Doutor Rui P. P. L. Ribeiro, Investigador Pós-Doutoramento,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Prof. Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Preparação e caracterização de membranas de matriz mista com carvão ativado para aplicação em processos de captura de CO₂

Copyright ©

Eu, Ana Patrícia dos Santos Martins, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

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

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora Dra. Luísa Neves e aos co-orientadores Doutora Isabel Esteves e Doutor Rui Ribeiro por todo o tempo dedicado, apoio e prontidão no esclarecimento de dúvidas que permitiram que a realização deste trabalho fosse possível.

À Rita Nabais e à Inês Ferreira pelo apoio, amizade e paciência em todos os momentos de dúvida e por todas as palavras de motivação que foram indispensáveis ao longo desta fase.

Ao André Portela e à Carla Martins por toda a ajuda disponibilizada e pelo esclarecimento de todas as dúvidas que surgiram durante a realização deste trabalho.

À minha família, principalmente pais e irmãos por todas as palavras de força e de apoio, que foram indispensáveis e por todo o carinho e paciência que demonstraram sempre.

A todos os meus amigos, nomeadamente ao Hugo Santos, ao Gonçalo Marcelo e ao Gonçalo Pinto por terem estado presentes em todos os momentos importantes.

De um modo geral a todos os que de alguma forma contribuíram para que este percurso fosse possível.

A todos, os meus sinceros agradecimentos

Ana Martins

Resumo

O trabalho desenvolvido ao longo desta tese de mestrado teve como principal objetivo a preparação e caracterização de membranas de matriz mista (MMMs) incorporadas com um carvão ativado (CA Anguard®5) e um carbon black (CB N326) para avaliação do seu potencial em processos de captura de CO₂ de correntes de pós-combustão e purificação de biogás.

Ambos os carvões foram caracterizados através de análise termogravimétrica (TGA) para avaliação da sua estabilidade térmica, espectroscopia eletrónica de varrimento (SEM) de modo a determinar qual o tamanho médio de partícula; e no caso do CB N326 foi medido o equilíbrio de adsorção de N₂ a 77 K (-196°C), 30°C, 50°C e 80°C.

Foram preparadas MMMs com o CB N326 em concentrações de 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) e MMMs com 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) de CA Anguard®5. As membranas foram caracterizadas através de análise termogravimétrica (TGA), com o objetivo de avaliar a sua estabilidade térmica; usando SEM para avaliar a dispersão do enchimento na matriz polimérica; ensaios de perfuração de modo a avaliar as propriedades mecânicas das membranas; medição de ângulos de contacto para avaliar a sua hidrofobicidade; e por fim ensaios de permeação, permitindo determinar a permeabilidade de cada uma das membranas preparadas aos gases puros N₂, CH₄ e CO₂.

A caracterização do carvão CB N326 demonstrou que este sólido não tem potencial relevante na área de adsorção. Quanto às MMMs preparadas com ambos os carvões, foi possível concluir que se tratam de membranas termicamente estáveis até aos 200°C, densas, com uma dispersão maioritariamente homogénea do enchimento, possuem características hidrofílicas e apresentam maior rigidez à medida que a concentração de carvão aumenta. A nível de permeação, as MMMs preparadas apresentam maior permeabilidade ao CO₂ quando comparada com a matriz polimérica e a seletividade ideal CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ aumenta para concentrações mais baixas de carvão.

Palavras-chave: captura de CO₂, adsorção gasosa; permeação gasosa; membranas de matriz mista; carvão ativado; *carbon black*.

Abstract

The main objective of the work developed in this Master thesis was the preparation and characterization of mixed matrix membranes (MMMs) filled with an activated carbon (CA Anguard®5) and a *carbon black* (CB N326), separately, to evaluate their potential application for CO₂ capture processes from post-combustion streams and as well as for biogas purification.

Both *fillers* were characterized through thermogravimetric analysis to evaluate their thermal stability, scanning electronic microscopy (SEM) for the determination of the medium particle size; and in case of CB N326 carbon, adsorption equilibrium of the pure gas N₂ at 77 K (-196°C), 30°C, 50°C and 80°C were studied.

MMMs were prepared with CB N326 concentrations of 5%, 10%, 20% and 30% (w/w) and MMMs with 10%, 20%, 30%, 40% and 50% (w/w) of CA Anguard®5. After preparation, the membranes were characterized through thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate their thermal stability; SEM to evaluate membranes morphology and *fillers* (CB N326 and CA Anguard®5) dispersion inside the polymeric matrix; puncture tests to evaluate their mechanical properties; contact angles measurements to evaluate hydrophilicity; and permeation test to determine the permeability of each membrane to the pure gases N₂, CH₄ and CO₂.

The characterization of CB N326 carbon concluded that this solid has no relevant potential in adsorption field. The prepared MMMs with both carbons are thermally stable until 200°C, are dense with a homogeneous dispersion of the *fillers*, are hydrophilic and the rigidity increases with the increase in filler concentration. Permeation tests showed that MMMs present an increase in permeability when compared with Matrimid®5218 membrane and the ideal selectivities of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ increase with the decrease of *filler* concentration.

Keywords: CO₂ capture; gas adsorption; gas permeation; mixed matrix membranes; activated carbon; carbon black.

Índice

1. Introdução	1
2. Materiais e métodos	13
2.1. Materiais	13
2.2. Métodos	14
2.2.1. Moagem e peneiração do carvão	14
2.2.2. Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N ₂ a 77 K (-196 °C)	14
2.2.3. Equilíbrio de adsorção gasosa	14
2.2.4. Preparação das membranas	18
2.2.5. Termogravimetria (TGA)	19
2.2.6. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	19
2.2.7. Propriedades mecânicas – Ensaio de perfuração	20
2.2.8. Ângulos de contacto	20
2.2.9. Permeação gasosa	21
3. Resultados e discussão	25
3.1. Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N ₂ a 77 K (-196°C)	25
3.2. Equilíbrio de adsorção gasosa	26
3.3. Termogravimetria (TGA)	28
3.4. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	29
3.5. Propriedades mecânicas – Ensaio de perfuração	33
3.6. Ângulos de contacto	36
3.7. Permeação gasosa	37
4. Conclusões	41
5. Trabalho futuro	43
6. Bibliografia	45
Anexo I	53

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema dos três tipos de captura de CO ₂ , pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (adaptada de ¹⁷)	3
Figura 2 - Representação dos tipos de isotérmicas designadas pela IUPAC ³⁶	5
Figura 3 - Representação do limite superior de Robeson para a separação a) CO ₂ /CH ₄ e b) CO ₂ /N ₂ . ⁵⁷	11
Figura 4 - Representação da unidade volumétrica utilizada com, V1 – válvula de entrada de gás nas linhas 1 e 2; V2 e V4 – válvulas de admissão aos volumes de referência V _{ref,1} e V _{ref,2} , respetivamente; V3 e V5 – válvulas de admissão às células 1 e 2, respetivamente; V6 – válvula de vácuo e V7 – válvula de exaustão; IT1 e IT2 – Indicadores de temperatura; IP1 e IP2 – Indicadores de pressão (adaptado de ⁶²).....	15
Figura 5 - Esquema representativo de uma superfície hidrofílica (a) e uma superfície hidrofóbica (b).	21
Figura 6 - Esquema representativo da instalação de permeação gasosa (1 - Garrafa de gás; 2 - Compartimento da alimentação; 3 - Compartimento do permeado; 4 - Banho de água; IP1 e IP2 - Indicadores de pressão; CT - Controlador de temperatura; V1 e V4 – Válvulas de saída de gás; V2 e V3 – Válvulas de entrada de gás).....	22
Figura 7 –Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N ₂ a 77 K (-196°C) a) para o CB N326 (● - pontos de adsorção, ○ – pontos de dessorção) e b) para o CA Anguard®5 ⁴⁵ (◆ - pontos de adsorção, ◇ – pontos de dessorção).....	25
Figura 8 - Isotérmicas de adsorção/dessorção de N ₂ medidas a 30°C, 50°C e 80°C no carvão CB N326 (◇) e resultados anteriormente obtidos para N ₂ a 15°C e 37°C para o carvão CA Anguard®5 ⁴⁵ (●). ..	27
Figura 9 – a) Percentagem de massa perdida em função da temperatura, para os carvões CB N326 e CA Anguard®5 e b) para as MMMs incorporadas com 0%, 10%, 20%, 30%, 40% 50% de carvão CA Anguard®5.	28
Figura 10 - Imagens SEM das partículas do carvão N326 (ampliações de 40000x e 100000x) e do carvão ativado Anguard®5 (ampliações de 1000x e 3000x).....	29
Figura 11 - Imagens SEM da superfície (ampliação de 3000x) e secção de corte (ampliação de 400x) da membrana de Matrimid®5218.	30
Figura 12 - Imagens SEM da superfície (ampliação de 3000x) e secção de corte (ampliação de 1000x), das membranas de Matrimid com 5%, 10%, 20% e 30% de CB N326, respetivamente.	31
Figura 13 - Imagens SEM da superfície (ampliação de 3000x à exceção da membrana com 40% de carvão Anguard®5, com ampliação de 3300x) e secção de corte (ampliação de 400x à exceção das membranas com 20 % e 40% de carvão Anguard®5, com ampliação de 1000x), das membranas incorporadas com CA Anguard®5.	32
Figura 14 - Ensaio de perfuração para a membrana de Matrimid®5218.	34
Figura 15 - Tensão normalizada em função da % de CB N326 e CA Anguard®5 incorporado nas membranas.	35

Figura 16 - Ângulos de contacto medidos às membranas de Matrimid®5218 e membranas com 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) do CA Anguard5 e 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de CB N326 incorporados. 36

Figura 17 – a) Permeabilidade dos gases N₂ e CO₂ para as membranas com concentrações de 0%, 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) do CB N326; **b)** Permeabilidade dos gases N₂, CH₄ e CO₂ para as membranas com concentrações de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) do CA Anguard®5. 37

Figura 18 – a) Representação de Robeson para a separação CO₂/N₂ e resultados de permeação das MMMs preparadas com o CA Anguard®5; **b)** Representação de Robeson para a separação CO₂/CH₄ e resultados de permeação das MMMs preparadas com o CA Anguard®5. 39

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Fórmula e estrutura molecular do polímero Matrimid®5218.....	13
Tabela 2 - Volumes de referência e volumes de célula das linhas 1 e 2.....	16
Tabela 3 - Valores de V_P e A_{BET} obtidos para o carvão CB N326.....	26
Tabela 4 - Resultados dos ensaios de perfuração realizados às membranas preparadas.....	34
Tabela 5 - Diâmetro de Lennard-Jones das moléculas N_2 , CH_4 e CO_2 ⁹⁸	38
Tabela 6 - Seletividade ideal CO_2/N_2 , para as membranas com concentrações de 0%, 5%, 10%, 20% e 30 % (p/p) de CB N326.....	53
Tabela 7 - Seletividade ideal para os pares gasosos CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 para as membranas com concentrações de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) de CA Anguard®5.....	53

Lista de abreviaturas

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carvão ativado
CB	<i>Carbon black</i>
CCS	Captura, transporte e armazenamento de CO ₂ (<i>Carbon dioxide capture and storage</i>)
DEA	Dietanolamina
DCM	Diclorometano
DMAC	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
GEEs	Gases com efeito de estufa
HFCs	Hidrofluorcarbonetos
MEA	Monoetanolamina
MMMs	Membranas de matriz mista
MOFs	<i>Metal organic frameworks</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NMP	Metilpirrolidona
PES	Polietersulfona
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i>
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (<i>Scanning electron microscopy</i>)
TGA	Termogravimetria
TSA	<i>Temperature swing adsorption</i>
UNFCCC	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>

Lista de variáveis

A_{BET}	Área superficial específica aparente	$m^2 \cdot g^{-1}$
$A_{seção_reta}$	Área de secção reta	m^2
F	Força	N
l	Espessura	m
MM	Massa molar	$g \cdot mol^{-1}$
m_{ex}	Massa adsorvida de excesso	g
m_{net}	Massa “net” adsorvida	g
m_s	Massa de adsorvente após desgaseificação	g
p	Pressão	bar
P	Permeabilidade	$m^2 \cdot s^{-1}$
q_{ex}	Quantidade adsorvida de excesso	$mol \cdot kg^{-1}$
q_{net}	Quantidade “net” adsorvida	$mol \cdot kg^{-1}$
q_t	Quantidade adsorvida absoluta	$mol \cdot kg^{-1}$
t	Tempo	s
T	Temperatura	°C
$V_{alimentação}$	Volume da alimentação	cm^3
$V_{célula}$	Volume de célula	cm^3
V_P	Volume específico poroso	$cm^3 \cdot g^{-1}$
$V_{permeado}$	Volume do permeado	cm^3
V_{ref}	Volume de referência	cm^3
ΔP	Diferença de pressões no instante t	bar
ΔP_0	Diferença de pressões no instante inicial t_0	bar

Letras gregas

α	Seletividade	
β	Parâmetro geométrico da célula de permeação	m^{-1}
ρ	Densidade	$g.cm^{-3}$
τ	Tensão de rutura	MPa

1. Introdução

As necessidades energéticas globais têm vindo a aumentar em grande escala com a industrialização e conseqüente crescimento económico e populacional. Por forma a ser possível responder a essas necessidades e sabendo que a principal fonte de energia mundial advém da queima de combustíveis fósseis, o seu uso conseqüentemente aumentou, levando a um aumento na libertação de gases com efeito de estufa (GEEs) para a atmosfera, tais como metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorcarbonetos (HFCs), etc¹. As emissões destes gases e a sua conseqüente acumulação na atmosfera têm como resultado direto o aumento do efeito de estufa que provoca alterações climáticas indesejáveis, tais como o aumento da temperatura da superfície terrestre e dos oceanos, diminuição do volume de gelo no planeta e conseqüente aumento do nível médio do mar, afetando tanto os ecossistemas naturais como a vida humana^{2,3}.

O CO₂ é o principal gás com efeito de estufa, equivalendo a 77% das emissões totais dos mesmos⁴. A sua concentração na atmosfera tem vindo a aumentar, tendo passado de 382 ppm em 2007 para 405 ppm no início de 2017⁵. Na época pré industrial a concentração de CO₂ na atmosfera correspondia a 278 ppm² sendo que no início de 2017 este valor contava com um aumento de aproximadamente 45%⁵. Segundo a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), desde que há registo, 16 dos 17 anos mais quentes ocorreram a partir de 2001⁶.

O CO₂ é libertado para a atmosfera através de processos naturais e atividades humanas, no entanto a queima de combustíveis fósseis e a emissão de CO₂ resultante de processos industriais e da modificação dos solos são as principais causas do aumento da concentração de CO₂ antropogénico na atmosfera^{2,7}.

Cada vez mais se têm vindo a fazer notar as alterações climáticas a nível mundial e desde 1992, com a “Convenção do Rio” da UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*)⁸ e mais tarde com o Protocolo de Kyoto¹ que o esforço mundial, no sentido de reduzir as emissões de gases nocivos para a atmosfera e combater o aquecimento global, tem sido relevante. No entanto foi em 2015, na Cimeira do Clima de Paris, que 195 países assumiram o compromisso histórico de limitar a subida da temperatura global a 2°C, preferencialmente 1.5°C, até 2100 relativamente aos níveis pré industriais, assumindo a responsabilidade de criar planos nacionais para a mitigação do aquecimento global^{9,10}.

Captura de CO₂

O CO₂ pode ser maioritariamente encontrado em correntes de gás natural e biogás (contendo maioritariamente CO₂ e CH₄), correntes de pós-combustão (resultante da queima de combustíveis fósseis ou da produção de cimento) e correntes de *syngas* (constituídas maioritariamente por

hidrogénio (H₂), monóxido de carbono (CO) e CO₂). A remoção ou captura do CO₂ previne a sua emissão para a atmosfera no caso das correntes de pós-combustão e valoriza o potencial energético no caso das correntes de gás natural e biogás. É também importante a remoção do CO₂ destas correntes uma vez que a sua presença acidifica e torna as mesmas mais corrosivas, dificultando portanto o seu transporte^{11,12}.

São diversas as estratégias adotadas para a redução da emissão de GEEs para a atmosfera, tais como, a melhoria da eficiência energética, utilização reduzida de fontes de energia ricas em carbono e substituição por energias renováveis, reflorestação dos solos e estratégias de captura, transporte e armazenamento de CO₂ (*Carbon dioxide capture and storage* – (CCS))^{13,14}. Esta última é uma estratégia que permite reduzir significativamente as emissões de CO₂ e consiste em capturar o CO₂ a partir de fontes industriais e de produção energética, compressão, transporte e armazenamento do mesmo em locais adequados e seguros^{14,15}. A integração deste tipo de estratégia numa unidade de produção de energia a partir da queima de combustíveis fósseis, permite reduzir as emissões de CO₂ para a atmosfera em 80 a 90%¹⁴. De todo o processo de CCS, a captura de CO₂ é a etapa que mais contribui para o encarecimento do mesmo equivalendo a cerca de 70 a 80% dos custos totais^{14,15}. Esta etapa pode ser feita a partir de três métodos, pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.

No processo de pós-combustão o CO₂ é removido da corrente, depois de ter ocorrido a combustão de combustíveis fósseis na presença de ar¹⁶. Ao invés de ser libertada para a atmosfera, esta corrente passa por um processo a partir do qual ocorre a separação do CO₂ da mesma, dando origem a duas correntes, uma concentrada em CO₂ que vai ser posteriormente direcionada para um reservatório e a corrente livre de CO₂ que é libertada para a atmosfera¹⁷. As correntes de pós-combustão encontram-se à pressão atmosférica, com temperaturas compreendidas entre os 50°C e os 150°C e a % (v/v) de CO₂ presente na mesma é relativamente baixa, aproximadamente 3 - 15%, o que, devido à baixa pressão parcial do CO₂ torna este processo mais dispendioso e menos eficiente^{14-16,18-20}. A facilidade de integração deste processo em unidades industriais já existentes, sem alterar qualquer etapa no processo de combustão é uma das principais vantagens do mesmo^{14,15,21}.

Os processos de pré-combustão são aplicados em unidades de produção de gás natural e promovem a separação do CO₂ de uma corrente maioritariamente composta por CO₂ e H₂ em quantidades de 40% e 60% (p/p), respetivamente¹⁵. A corrente de gás natural antes de ser sujeita à etapa de combustão, sofre uma reação a pressão e temperatura elevadas que leva à formação do chamado *syngas*, uma corrente constituída maioritariamente por CO e H₂. De seguida dá-se a conversão do CO em CO₂, na presença de vapor de água e conseqüentemente a separação do CO₂ da mistura CO₂/H₂, antes de se dar a combustão. A corrente rica em H₂ é reaproveitada para geração de energia¹⁴⁻¹⁶. A composição elevada de CO₂ na corrente e as pressões de operação são critérios que favorecem a separação do CO₂, comparativamente ao processo de pós-combustão¹⁵.

Por último, o processo de oxi-combustão, envolve a combustão na presença de O₂ ao invés de ar, o que permite obter uma corrente de gás maioritariamente constituída por CO₂ e H₂O. A separação desta corrente origina uma outra corrente rica em CO₂ (80 a 98% (p/p)) que é parcialmente

recirculada para o processo, de modo a garantir um controlo das elevadas temperaturas que se atingem na combustão^{14,15,17}. O elevado consumo de O₂ e a necessidade de adaptação dos equipamentos industriais aquando da integração deste tipo de processo, traduzem-se em elevados custos e um aumento nos gastos energéticos em aproximadamente 7 a 9%^{14,22}.

Um esquema representativo dos três tipos de captura de CO₂ pode ser encontrado na **Figura 1**.

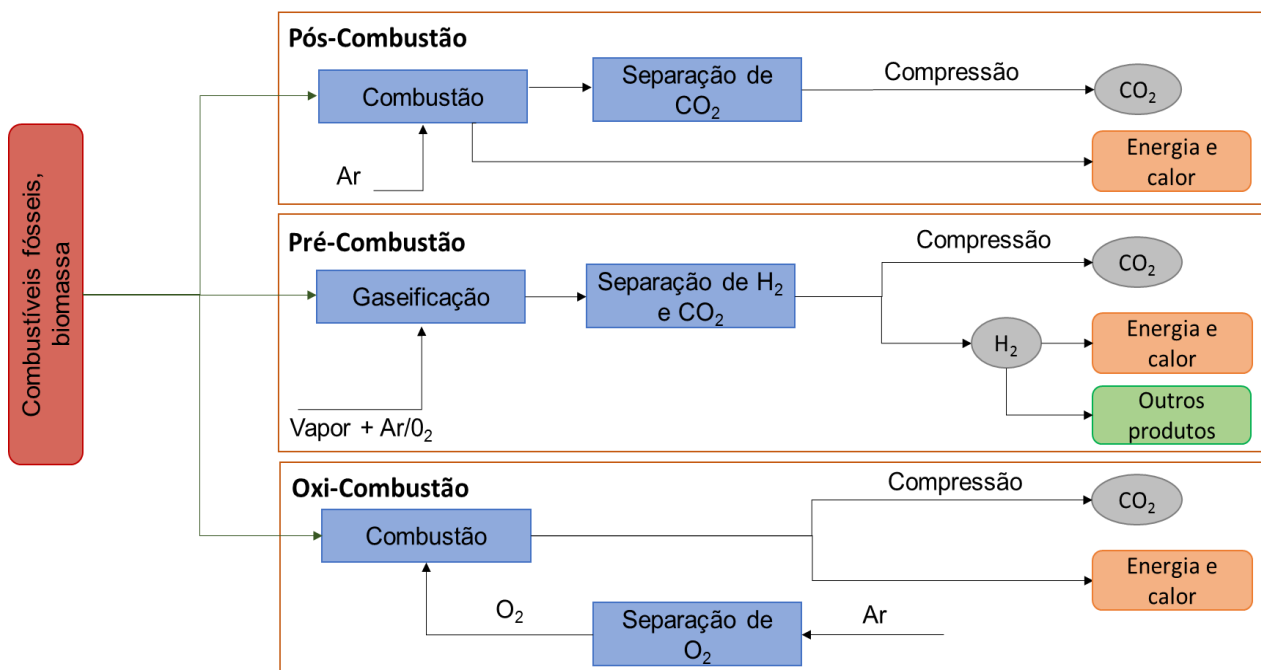


Figura 1 - Esquema dos três tipos de captura de CO₂, pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (adaptada de ¹⁷)

Tecnologias para separação do CO₂

A separação do CO₂ pode ser efetuada recorrendo a diversas tecnologias, entre as quais, absorção, destilação criogénica, adsorção e processos com membranas.

○ Absorção

A absorção é o método de separação industrialmente mais utilizado, particularmente no processo de captura em correntes de pós-combustão. Envolve a passagem da corrente rica em CO₂ por uma coluna de absorção gás-líquido que contém um líquido absorvente com afinidade para o mesmo. Seguidamente o solvente sofre um aquecimento ou despressurização de modo a libertar o CO₂ e poder ser reutilizado num novo ciclo de absorção^{4,23}.

De entre os solventes utilizados neste método encontram-se a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e carbonato de potássio (K_2CO_3); e o que é comercialmente mais aplicado é a absorção de CO_2 em MEA visto ser um solvente que reage seletiva e reversivelmente com o CO_2 e permite obter eficiências elevadas na ordem dos 90%^{14,23,24}.

A absorção é um método bastante estudado e o que melhores resultados permite obter, embora apresente algumas desvantagens, como a perda de solvente, corrosão de equipamentos, emissão de compostos voláteis resultantes da degradação da amina¹⁴ e também custos energéticos elevados^{24,25}. Por forma a tentar combater alguns dos problemas acima referidos a utilização de outros solventes alternativos tem vindo a ser paralelamente explorada¹⁶.

○ Destilação criogénica

A destilação criogénica é uma tecnologia bastante utilizada na separação dos componentes de correntes de ar¹⁶. A corrente gasosa é sujeita a um processo de destilação a baixa temperatura e alta pressão, e a separação ocorre com base nos pontos de ebulição e volatilidade dos seus constituintes^{14,26}.

A aplicação deste método tem vindo a ser estudada também como meio de separação do CO_2 em correntes de pós-combustão. Inicialmente a corrente de pós-combustão é sujeita a um pré-tratamento para a remoção de impurezas, tais como, NO_x e SO_x , por forma a garantir que a corrente tem maior % (p/p) de CO_2 e também fazer com que a temperatura à qual é necessário colocar a corrente de pós-combustão seja mais elevada, com conseqüente redução de custos. De seguida a corrente já maioritariamente constituída por CO_2 e N_2 é arrefecida até a temperatura de dessublimação do CO_2 (cerca de $-110^\circ C$ dependente da % (p/p) de CO_2 presente) e este é separado dos restantes componentes e por fim comprimido. É possível recuperar cerca de 90% a 95% (p/p) de CO_2 através deste processo, mas os custos energéticos associados são bastante elevados devido às condições em que se dá a separação, sendo esse o principal foco de otimização neste tipo de processos^{14,16}.

○ Adsorção

A adsorção é um fenómeno exotérmico que consiste na adesão de moléculas de um gás ou um líquido a uma superfície sólida quando em contacto com a mesma; o processo inverso, i.e., a libertação das moléculas do fluido da superfície de adsorvente é denominado dessorção²⁷⁻³⁰. A adsorção é um fenómeno tecnologicamente bastante importante aplicado em diversas áreas tais como, a separação e purificação de misturas gasosas e líquidas (por exemplo purificação do ar e de correntes de exaustão de unidades industriais), controlo de poluição ambiental, caracterização da superfície de materiais adsorventes e determinação do tamanho médio de partícula dos mesmos^{31,32}.

As interações que podem ocorrer entre o adsorvente (superfície sólida que vai adsorver o gás ou o líquido) e o adsorbato (espécie que é adsorvida) são diversas e dependem de características como o tamanho e estrutura das partículas adsorvidas, as condições de operação (temperatura e pressão) e também a área superficial e volume poroso do sólido adsorvente^{27,29}.

Assim sendo, temos que o mecanismo de adsorção pode ser físico ou químico dependendo do tipo de ligações adsorvente-adsorbato que se estabelecem. No caso da adsorção física, o gás liga-se ao adsorvente através de forças intermoleculares fracas, do tipo de Van der Waals e interações dipolo-dipolo, sem haver alteração das propriedades iniciais do material adsorvido. A cinética que lhe está associada é rápida, reversível e a adsorção pode ocorrer em mono ou multicamada, sendo a última a mais comum. O processo de dessorção ocorre ao reduzir a pressão (ou concentração) da espécie que está a ser adsorvida ou através do aumento da temperatura do sistema^{27,29,30,32,33}.

Pelo contrário, a adsorção química envolve a formação de ligações covalentes entre o adsorvente e o adsorbato, pelo que no processo de dessorção as características do material que foi adsorvido não se mantêm inalteradas. É um processo com uma cinética mais lenta e que envolve energias de ativação bastante superiores (40 a 400 kJ/mol) em comparação com as que se encontram associadas ao fenómeno de adsorção física (10 a 20 kJ/mol). Neste caso a adsorção ocorre em monocamada sendo frequentemente irreversível^{27,29,32,33}.

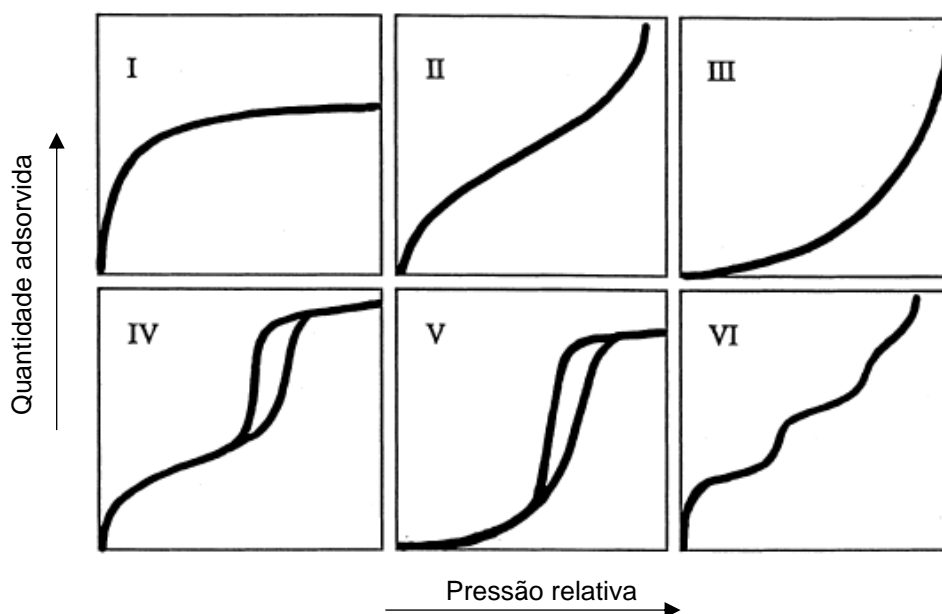


Figura 2 - Representação dos tipos de isotérmicas designadas pela IUPAC³⁶.

Como já foi referido as moléculas de adsorbato ao entrarem em contacto com a superfície sólida interagem com a mesma, o que se traduz num equilíbrio dinâmico, denominado equilíbrio de adsorção. Inicialmente a superfície do sólido encontra-se livre e como tal a velocidade de adsorção das moléculas é elevada e vai diminuindo à medida que se dá o preenchimento dos poros. Aquando

da dessorção, os centros ativos à superfície do sólido ficam livres de adsorbato e o material é regenerado²⁷.

O equilíbrio de adsorção é atingido quando a velocidade de adsorção iguala a de dessorção, ou seja, quando a quantidade de moléculas adsorvidas num dado intervalo de tempo é igual à de moléculas dessorvidas. Quantitativamente, a quantidade adsorvida em equilíbrio pode ser expressa numa isotérmica de adsorção, ou seja, através da representação da quantidade de adsorvida em função da pressão, a uma determinada temperatura^{28,32,34}. Segundo a designação da IUPAC, há 6 possíveis tipos de isotérmicas, representadas na **Figura 2**, sendo que as isotérmicas que mais se observam em processos de separação correspondem aos tipos I e II³¹.

A isotérmica do tipo I é característica de adsorventes microporosos com áreas de superfície externa relativamente pequenas. A parte inicial da curva é representativa do preenchimento dos microporos a pressões relativas baixas^{33,35,36}.

No caso das isotérmicas do tipo II e III, estão associadas a sólidos macroporosos ou não porosos, sendo que, no tipo II as interações adsorvente-adsorbato estabelecidas são fortes e no tipo III são fracas. A isotérmica do tipo II permite identificar a adsorção em mono e multicamada dependendo do quão acentuada é a curva inicial, ou seja, se a curva for mais acentuada é indicativo da finalização do preenchimento em monocamada e se a curva tiver um crescimento mais gradual significa que já existe uma quantidade significativa de sobreposição na monocamada e ocorre o início da adsorção em multicamada. Contrariamente, a isotérmica tipo III não permite identificar a formação de monocamada e a adsorção é finita à pressão de saturação^{33,35,36}.

A isotérmica do tipo IV é característica de adsorventes mesoporosos, em que a adsorção é determinada não só pelas interações adsorvente-adsorbato, mas também pelas interações que ocorrem entre as moléculas de gás condensado. Neste caso, a adsorção mono e multicamada é seguida de condensação capilar, um fenómeno que ocorre quando o gás condensa nos poros a uma pressão inferior à de saturação. O tipo IV, bem como o tipo V, apresentam uma histerese, i.e., um desvio da curva de adsorção em relação à de dessorção, que acontece quando os poros atingem um tamanho máximo crítico dependendo da temperatura e das condições em que foi medido o equilíbrio de adsorção. Note-se que o fenómeno de histerese não é exclusivo deste tipo de isotérmicas podendo ser verificado nos outros tipos também^{33,35,36}.

Por fim, a isotérmica do tipo VI é indicativa de um material não poroso no qual ocorre um mecanismo de adsorção camada a camada. Cada 'degrau' da isotérmica representa uma camada e a forma do mesmo depende das condições em que é medida a isotérmica³⁵⁻³⁷.

O equilíbrio de adsorção gasosa pode ser medido através de diferentes métodos, no entanto os mais utilizados são os métodos gravimétrico e volumétrico (ou manométrico)²⁹.

A informação recolhida a partir das isotérmicas de adsorção permite determinar, entre outros parâmetros, o volume poroso e a área superficial do adsorvente e são diversos os modelos teóricos que permitem analisar e interpretar esses mesmos dados de adsorção, entre os quais se encontram

os modelos de Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Freundlich. Neste trabalho foi utilizada a teoria de BET para a determinação dos parâmetros acima referidos uma vez que é a mais adequada para fenômenos de adsorção física em carvões porosos²⁷.

Relativamente aos adsorventes, as características mais importantes são a elevada área superficial e porosidade, alta seletividade, capacidade de regeneração, cinética rápida, tolerância a impurezas e baixos custos associados^{16,31,38}. Entre os adsorventes que podem ser utilizados, encontram-se o carvão ativado, zeólitos, alumina ativada, sílica gel e MOFs (Metal organic frameworks)^{16,28,31,38,39}, sendo que neste trabalho foram utilizados dois carvões, um *carbon black* (N326) e um carvão ativado.

Carbon black

Carbon black (CB) é um carvão comercialmente produzido em larga escala, a partir da combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos (estado gasoso ou líquido)⁴⁰⁻⁴². Dependendo do processo de produção e das condições inerentes ao mesmo, as características deste material variam, tais como, tamanho médio de partícula, área de superfície específica e cor. Pode ser encontrado sob a forma de pellets ou pó negro com elevado teor em carbono elementar (90 a 97% (p/p) e constituído por partículas esféricas (20 a 300 nm) que se agrupam sob a forma de “cachos de uva”^{40,42,43}. Caracteriza-se por ser um material meso e macroporoso com baixo volume microporoso, sendo por isso, de entre os materiais ricos em carbono, o que possui uma textura muito pouco porosa⁴⁰. A sua utilização remonta ao Antigo Egipto, época em que era utilizado para a escrita em papiros⁴⁴, sendo que atualmente é utilizado como pigmento para tintas e tinteiros, agente de condução elétrica em materiais tecnológicos, catalisador e principalmente como agente de reforço em borrachas na indústria automóvel^{42,43}.

Carvão ativado

Um carvão ativado (CA) é um material poroso, obtido a partir da carbonização de uma biomassa em atmosfera inerte e temperaturas elevadas (< 800°C) e conseqüente ativação, física ou química do produto carbonizado por forma a melhorar as suas propriedades de adsorção^{27,40,41}. Dependendo da biomassa utilizada, das condições de carbonização e do agente de ativação utilizado, assim vão diferir as características do carvão ativado obtido. O passo de ativação leva à melhoria das propriedades de adsorção do carvão, uma vez que permite obter materiais com uma elevada área superficial e volume microporoso^{40,41,45,46}. A área superficial e volume microporoso de um carvão ativado variam normalmente entre 800 e 1500 m²g⁻¹ e entre 0.2 e 0.8 cm³g⁻¹, respetivamente²⁷.

Estes adsorventes porosos possuem uma estrutura microcristalina e os poros que os constituem podem ser classificados como microporos (até 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos

(> 50 nm), no entanto a área superficial de um carvão ativado é majoritariamente microporosa (cerca de 95%) e conseqüentemente são estes poros que determinam, em grande parte, a capacidade de adsorção de CO₂ de um carvão ativado.^{27,47}

As suas principais aplicações residem no tratamento de águas potáveis e residuais, como adsorvente de compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis, e na purificação do ar em espaços fechados. Outra possibilidade é a sua aplicação na área da adsorção gasosa como adsorvente de um determinado componente de uma mistura gasosa, nomeadamente, adsorvente de CO₂.²⁷

A captura de CO₂ de correntes de pré e pós-combustão através de processos baseados em adsorção é considerada uma das opções mais promissoras como parte integrante da tecnologia de captura, transporte e armazenamento de CO₂, sendo possível atingir taxas de recuperação deste gás acima de 85%^{16,38}. O processo de dessorção permite regenerar o adsorvente e obter uma corrente de CO₂ que será posteriormente armazenada. Pode ser feito a partir de duas tecnologias, *Pressure Swing Adsorption* (PSA) ou *Temperature Swing Adsorption* (TSA), sendo que no primeiro caso a adsorção é feita a elevadas pressões e o adsorvente é regenerado ao diminuir a pressão e no segundo caso a dessorção e regeneração do sólido dá-se por aumento de temperatura^{16,39}

○ **Processos com membranas**

São diversas as aplicações que as membranas podem ter tanto a nível industrial em processos de ultrafiltração, microfiltração, separação de gases, pervaporação e eletrodialise, como na área farmacêutica, biotecnologia, medicina e tratamento de águas^{37,48,49}.

Já no século XVIII havia conhecimento da existência de fenómenos membranares, no entanto até ao início do século XX não existia qualquer tipo de aplicação comercial ou industrial de membranas, sendo que estas apenas eram utilizadas como objeto de estudo para desenvolvimento teórico. Entre 1960 e 1980 deu-se um grande impulso a nível da tecnologia de membranas e foi nesse período que surgiu a primeira aplicação industrial na área dos processos de separação de gases (separação de H₂ e mais tarde separação do N₂ do ar e separação do CO₂ do gás natural)⁴⁹. Este impulso foi marcado pelo aparecimento de novos tipos de polímeros que podiam ser usados para o fabrico de membranas, pelo desenvolvimento de membranas assimétricas e conseqüente aprofundar do conhecimento acerca do impacto económico dos processos de separação de gases utilizando membranas⁵⁰.

Dentro da separação de gases, algumas das aplicações industriais desta tecnologia englobam a separação de H₂ proveniente de gases industriais de refinaria e separação e recuperação do CO₂ de correntes de gás natural e biogás⁵¹.

De entre todas as aplicações que as membranas podem ter, é a sua aplicação na área de separação de gases que possui maior interesse para o desenvolvimento deste trabalho uma vez que

o objetivo é a preparação de membranas de matriz mista (MMMs) para aplicação em processos de separação de CO₂ de correntes de pós-combustão e biogás. No âmbito desta aplicação, o interesse reside na obtenção de membranas homogêneas e densas que permitem separar moléculas gasosas de tamanhos muito semelhantes com base na diferença de solubilidade e de difusividade de ambas^{48,52-54}.

As membranas funcionam como barreiras seletivas entre duas fases e o transporte das moléculas de gás através das mesmas dá-se a partir da aplicação de uma diferença de pressão em ambos os lados da membrana. Essa diferença de pressão leva a que a concentração de moléculas dissolvidas seja diferente nos dois lados da membrana e conseqüentemente leva a difusão de moléculas do gás através da mesma⁵⁵. Resumidamente, o transporte de moléculas de gás numa membrana dá-se através da absorção, difusão e dessorção das moléculas de gás através da membrana. A eficiência de um processo de separação de gases utilizando membranas é avaliada através da permeabilidade e seletividade dos gases (puros e/ou misturas) obtidas^{55,56}.

De um modo geral as membranas podem ser divididas em três grandes grupos de acordo com o material a partir do qual são preparadas: membranas poliméricas, membranas inorgânicas e membranas de matriz mista^{12,48}.

Membranas poliméricas

A nível industrial, a separação de gases utilizando membranas poliméricas é um processo que data de 1970 e esta classe de membranas é a mais utilizada na separação de CO₂ de correntes gasosas, nomeadamente para purificação de gás natural^{12,57}, uma vez que estão associadas a um processo energeticamente eficiente e com baixos custos para além de serem membranas cujo processo de fabrico é simples, pouco dispendioso, e de fácil *scale-up*. No entanto são térmica e quimicamente instáveis, e a pressões e temperaturas mais altas podem sofrer plastificação o que faz com que diminua a seletividade dos compostos que são permeados^{56,58}.

Podem ter como base diversos polímeros sendo que os mais comuns são poliimidas, acetato de celulose, polietersulfona, polisulfona, entre outros. No entanto as poliimidas são bastante utilizadas para a preparação de membranas com o objetivo de separar o CO₂ de correntes gasosas^{12,59}.

Membranas inorgânicas

O aparecimento deste tipo de membranas surgiu ainda antes de 1945 e a sua primeira aplicação está relacionada com a separação de isótopos de Urânio e aplicações militares^{52,60}. De entre os materiais que se encontram na base da síntese deste tipo de membranas e que lhes conferem propriedades de peneiros moleculares, os mais frequentes são zeólitos, sílica e carvão^{52,60}.

Comparativamente às membranas poliméricas, possuem estabilidades química e térmica mais elevadas, e como tal permitem operar a pressões e temperaturas superiores. Apesar da utilização de membranas inorgânicas permitir obter maiores difusividades e seletividades das moléculas de gás quando comparadas com as poliméricas, apresentam uma menor estabilidade mecânica, o processo de *scale-up* é mais complexo e no geral mais dispendioso^{53,56,58,60}.

Membranas de Matriz Mista (MMMs)

O aparecimento deste tipo de membranas surgiu como uma abordagem inovadora e alternativa às membranas acima mencionadas, com o objetivo de aliar as propriedades das membranas poliméricas às inorgânicas⁵⁸. As MMMs são produzidas por incorporação de um enchimento inorgânico (zeólitos, carvões, sílica, MOFs, grafeno, entre outros) numa matriz polimérica, o que permite uma melhoria nos resultados de separação gasosa, i.e., são atingidas maiores permeabilidades sem que a seletividade dos gases de interesse seja afetada^{51,53}.

A interação entre a matriz polimérica e o enchimento inorgânico (*filler*) afeta as propriedades finais da membrana e de um modo geral, a incorporação do enchimento evita a aglomeração de partículas à superfície, o aparecimento de espaços vazios ao longo da membrana e permite obter membranas menos rígidas quando comparado com membranas inorgânicas. Porém, o tipo e a concentração de enchimento são parâmetros que podem também afetar de forma negativa a performance da membrana podendo dar origem a resultados menos atrativos para permeação gasosa. Comparativamente aos tipos de membranas anteriormente referidos, as MMMs permitem de uma maneira geral obter uma melhor relação permeabilidade-seletividade e sofrem menores efeitos de plastificação da membrana permitindo operar a temperaturas e pressões mais elevadas. Por outro lado, a incorporação de elevada concentração de enchimento torna a membrana mais rígida e a sua estabilidade química e térmica está sempre dependente da matriz polimérica utilizada^{51,56}.

Como mencionado anteriormente, a eficiência do processo de permeação gasosa usando membranas é avaliada através da permeabilidade e seletividades obtidas. Esta relação permeabilidade-seletividade para membranas poliméricas foi primeiramente estudada em 1991 por Lloyd M. Robeson⁶¹ e mais tarde revista em 2008⁵⁷. Robeson traduziu esta relação num limite superior (designado por *Robeson upper-bound*) que reúne os resultados obtidos para diferentes membranas estudadas até à data da publicação. Usando esta abordagem e representando os pontos experimentais obtidos é possível determinar se o desempenho da membrana em estudo se encontra abaixo ou acima da linha de Robeson e consequentemente depreender se se traduz numa melhoria comparativamente aos resultados obtidos em trabalhos anteriormente desenvolvidos. São diversos os pares de gases estudados por Robeson no entanto no caso do trabalho desenvolvido os pares de gases de interesse são CO₂/CH₄, e CO₂/N₂ e os limites superiores de Robeson para cada um deles encontram-se representados na **Figura 3 a) e b)**, respetivamente.

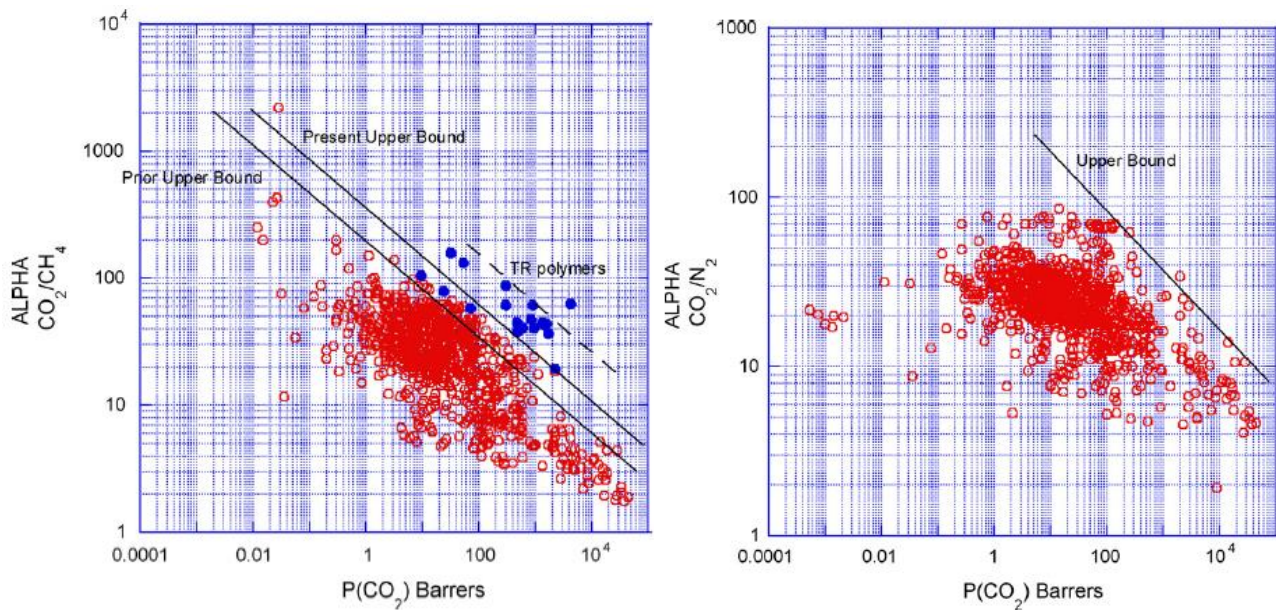


Figura 3 - Representação do limite superior de Robeson para a separação **a)** CO₂/CH₄ e **b)** CO₂/N₂.⁵⁷

A utilização da tecnologia de membranas em processos de separação, neste caso do CO₂ de misturas gasosas, compete com os restantes métodos acima mencionados uma vez que é um processo relativamente simples, fácil de operar, possui uma elevada eficiência de separação (> 80%) com baixos custos associados, de fácil *scale-up* e é possível desenhar membranas de acordo com o objetivo final^{48,52,53,55,56}.

O objetivo do trabalho realizado consiste na preparação de membranas de matriz mista incorporadas com um carvão ativado (CA Anguard®5), respetiva caracterização e avaliação do potencial de aplicação em processos de separação de CO₂, nomeadamente em correntes de pós-combustão e biogás. Esta abordagem surgiu como continuação de um trabalho já realizado⁶², sendo que foram testadas percentagens de incorporação superiores de enchimento.

Em paralelo, foi estudado um outro carvão (CB N326) de características inicialmente desconhecidas e foi testada a sua aplicação como enchimento em membranas de matriz mista para a separação de CO₂ de misturas gasosas. A preparação das membranas e respetivos ensaios de permeação, bem como a medição do equilíbrio de adsorção gasosa do CB N326 foram realizados em simultâneo, em diferentes unidades laboratoriais. Foi medido o equilíbrio de adsorção de N₂ a -196°C, 30°C, 50°C e 80°C. A caracterização de ambos os carvões CB N326 e CA Anguard®5 foi efetuada através de SEM (determinação do tamanho médio de partícula), TGA (avaliação da estabilidade térmica) e medição do equilíbrio de adsorção de N₂ a -196°C, 30°C, 50°C e 80°C (apenas para o CB N326). Relativamente ao estudo do equilíbrio de adsorção de CO₂ a diferentes temperaturas no CA Anguard®5, como foi previamente realizado em trabalho anterior, serviu de base para a presente dissertação^{62,63}.

As membranas preparadas foram caracterizadas através de SEM (análise da superfície e secção de corte), TGA (análise da estabilidade térmica), ângulos de contacto (análise da hidrofobicidade), ensaios de perfuração (avaliação das propriedades mecânicas) e ensaios de permeação gasosa (determinação da permeabilidade e seletividade ideal da membranas relativamente a gases puros N₂, CH₄ e CO₂).

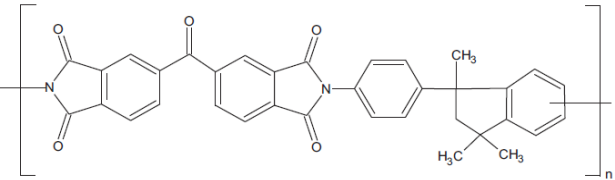
2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a preparação das membranas foi utilizado o polímero Matrimid®5218 (*Huntsman Advanced Materials*, EUA) e dois tipos de enchimentos (*fillers*), um carvão ativado CA Anguard®5 (*Sutcliffe Speakman Carbons Ltd*, Reino Unido) e um *carbon black* CB N326. Como solvente foi utilizado o diclorometano (*Sigma Aldrich*, > 99.9%) e nos ensaios de permeação e adsorção realizados foram utilizados os gases, hélio (*AirLiquide*, 99.999%), azoto (*Praxair*, EUA, 99.99%), metano (*Praxair*, EUA, 99.5%) e dióxido de carbono (*Praxair*, EUA, 99.998%).

A fórmula e estrutura molecular do polímero Matrimid®5218 encontra-se representada na **Tabela 1**.

Tabela 1- Fórmula e estrutura molecular do polímero Matrimid®5218

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular	Referência
Matrimid®5218	$(C_{18}H_{22}N_2 \cdot C_{17}H_6O_7)_n$		64

O polímero Matrimid®5218, composto por dianidrido 3,3',4,4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA) e dihidrocloreto de 4',6- (DAPI), é uma poliimida termoplástica solúvel em diversos solventes orgânicos, tais como diclorometano (DCM), dimetilformamida (DMF), metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAC), clorofórmio, cloreto de metileno entre outros⁶⁵⁻⁶⁸.

Trata-se de um polímero rígido, termicamente estável, com ótimas propriedades mecânicas e elevada temperatura de transição vítrea, na ordem dos 320°C^{69,70}, com aplicações comprovadas na área da permeação de gases puros e misturas^{60,64,69,71-91}.

2.2. Métodos

2.2.1. Moagem e peneiração do carvão

De modo a garantir uma maior uniformidade na distribuição do tamanho de partícula de ambos os carvões e também porque se encontravam sob a forma de *pellets*, foi feita a moagem dos carvões utilizados. Esta foi realizada num moinho de bolas (The Pascall Engineering Co. Ltd., Inglaterra) com 99 bolas e rotação de moagem entre os 20 e os 50 rpm, com um tempo de moagem de aproximadamente 90 minutos.

Uma vez recolhido o carvão do moinho este foi colocado em peneiros mecânicos (Endecotts Ltd., Inglaterra) com malhas de 0.210 mm a 0.105 mm (70-140 Mesh) e apenas o carvão que passou nas malhas de 0.149 mm a 0.105 mm (100-140 Mesh) foi recolhido e utilizado para a realização de todos os ensaios. Desta forma, assumiu-se que o tamanho de partícula peneirado seria adequado para uma boa dispersão dos carvões nas membranas a preparar.

2.2.2. Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N₂ a 77 K (-196 °C)

O aparelho utilizado para estas medições foi um ASAP2010 da Micromeritics. A medição da isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77 K (-196 °C) da amostra CB N326 permitiu a determinação dos valores de volume específico poroso (V_p) e área superficial específica aparente (A_{BET}).

Dos dois carvões utilizados, apenas o carvão CB N326 foi caracterizado quanto ao seu volume poroso e área superficial, uma vez que relativamente ao CA Anguard®5 já tinham sido determinados estes parâmetros em trabalhos anteriores⁶².

2.2.3. Equilíbrio de adsorção gasosa

Foram efetuadas medições do equilíbrio de adsorção/dessorção do gás puro, N₂, a 30°C, 50°C e 80°C, numa gama de pressões entre os 0 e 10 bar, sendo que o adsorvente utilizado foi o CB N326.

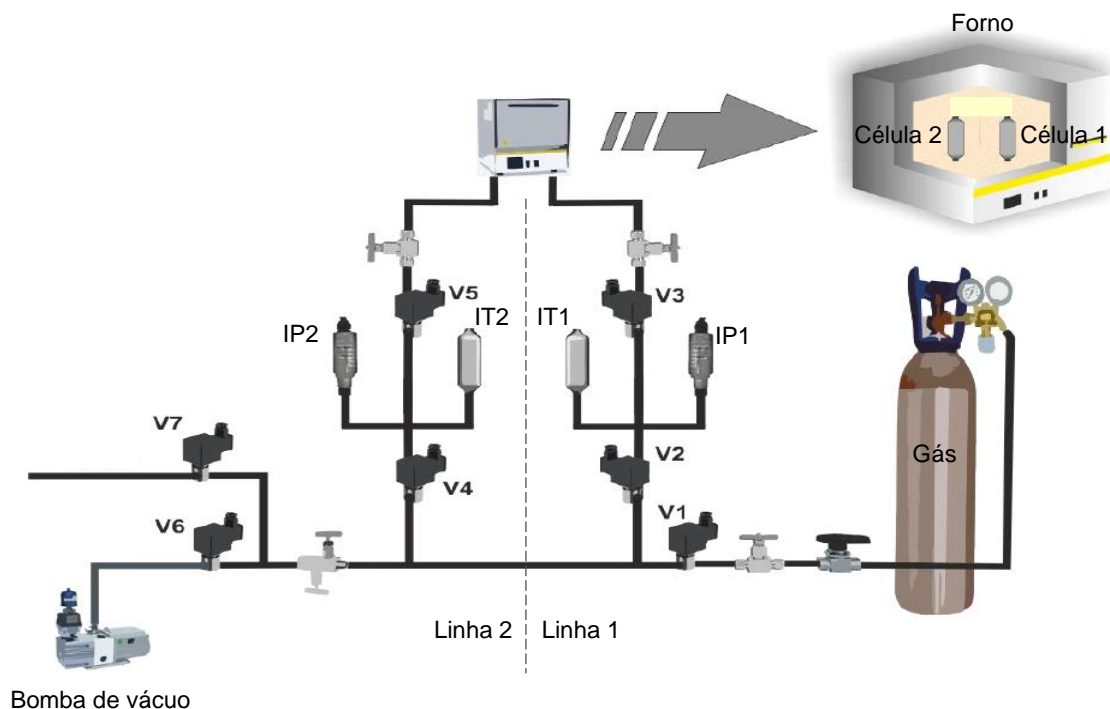


Figura 4 - Representação da unidade volumétrica utilizada com, V1 – válvula de entrada de gás nas linhas 1 e 2; V2 e V4 – válvulas de admissão aos volumes de referência $V_{ref,1}$ e $V_{ref,2}$, respetivamente; V3 e V5 – válvulas de admissão às células 1 e 2, respetivamente; V6 – válvula de vácuo e V7 – válvula de exaustão; IT1 e IT2 – Indicadores de temperatura; IP1 e IP2 – Indicadores de pressão (adaptado de ⁶²)

Para a medição do equilíbrio de adsorção/dessorção foi utilizada uma unidade volumétrica, esquematicamente representada na **Figura 4**, constituída por um forno (Nabertherm B170 GmbH, Alemanha) no qual se encontram duas células de adsorção (célula 1 e célula 2), o que permite efetuar medições em duas amostras de adsorvente em simultâneo. Ao longo das linhas encontram-se válvulas de controlo manual (Swagelok, USA) que permitem controlar a entrada e saída de gás no sistema. Os sensores de temperatura (IT1 e IT2) permitem acompanhar os valores de temperatura nos volumes de referência e os transdutores de pressão (IP1 e IP2) medem a pressão nas células ao longo do tempo. Esses valores são registados no *software* LabView e analisados para verificar que o estado de equilíbrio é alcançado.

Antes da utilização da instalação e realização dos ensaios é necessário calibrar a unidade, de modo a determinar os volumes de referência $V_{ref,i}$ ($V_{ref,1}$ - volume entre as válvulas V2 e V3 e $V_{ref,2}$ - volume entre as válvulas V4 e V5) e os volumes de células $V_{célula,i}$ ($V_{célula,1}$ - volume desde a válvula V3 até ao interior da célula 1 e $V_{célula,2}$ - volume desde a válvula V5 até ao interior da célula 2). Esta etapa de calibração foi previamente efetuada e os valores dos volumes calibrados encontram-se na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Volumes de referência e volumes de célula das linhas 1 e 2

$V_{ref,1}$ (cm ³)	$V_{ref,2}$ (cm ³)	$V_{célula,1}$ (cm ³)	$V_{célula,2}$ (cm ³)
41.73 ± 0.10	42.15 ± 0.46	6.590 ± 0.007	6.688 ± 0.008

Inicialmente foi introduzida na célula uma determinada massa de adsorvente, e medida a sua massa, sendo em seguida colocada no forno. Antes de se proceder à desgaseificação do adsorvente, foi testada a ausência de fugas no sistema, utilizando Hélio (AirLiquide, 99.999%), um gás inerte que se assume que não é adsorvido pela amostra. A desgaseificação da amostra consistiu em elevar a temperatura da mesma, a uma velocidade de 2°C/min, até um patamar de 150°C mantido durante 3 horas. Após este procedimento, a temperatura do forno decresce até à temperatura à qual se pretende realizar a isotérmica. Após o procedimento de ativação, a massa de adsorvente desgaseificada é medida e é então possível iniciar a medição de equilíbrio de adsorção.

Para iniciar a medição da isotérmica de adsorção, o gás é admitido às linhas 1 e 2 através da válvula V1, com as válvulas de entrada do volume de referência, V2 e V4, abertas. Após a admissão da pressão desejada aos volumes de referência, são fechadas as válvulas V1, V2 e V4. Uma vez estabilizadas a pressão e temperatura no volume de referência (aproximadamente 10 minutos), as temperaturas de referência iniciais ($T_{Vref1,i}$ e $T_{Vref2,i}$) são registadas e calculadas as médias das pressões de referência iniciais ($p_{Vref1,i}$ e $p_{Vref2,i}$).

De seguida, o gás é expandido para as células ao abrir as válvulas de admissão às mesmas (V3 e V5) e aguarda-se que o estado de equilíbrio seja atingido, i.e. até que a pressão de encontro estável quando a variação nos valores de pressão for inferior a 0.01 bar. Quando isto se verifica é então possível registar os valores de temperatura finais nos volumes de referência ($T_{Vref1,f}$ e $T_{Vref2,f}$) e a média das pressões finais ($p_{Vtotal1,f}$ e $p_{Vtotal2,f}$).

Repete-se o mesmo procedimento até ao ponto máximo de pressão para o qual se pretende determinar o equilíbrio de adsorção e de seguida o sistema é despressurizado em passos, de modo a obter o caminho inverso da adsorção, i.e., determinar os pontos de dessorção.

Todos os valores de densidades ($\rho_{ref1,i}$, $\rho_{ref2,i}$, $\rho_{ref1,f}$, $\rho_{ref2,f}$, $\rho_{célula1,f}$ e $\rho_{célula2,f}$) são retirados da base de dados NIST⁹². Para obter os valores de $\rho_{ref1,i}$, $\rho_{ref2,i}$ é necessário ter os valores de temperatura correspondentes a $T_{Vref1,i}$ e $T_{Vref2,i}$ e os valores de pressão correspondentes a $p_{Vref1,i}$ e $p_{Vref2,i}$, respetivamente. No caso das densidades $\rho_{ref1,f}$ e $\rho_{ref2,f}$ é necessário ter os valores de temperatura de $T_{Vref1,f}$ e $T_{Vref2,f}$ e os valores de pressão $p_{Vtotal1,f}$ e $p_{Vtotal2,f}$, respetivamente. Por fim, as densidades $\rho_{célula1,f}$ e $\rho_{célula2,f}$ são obtidas a partir do valor de temperatura do forno T_{forno} e os valores de pressão $p_{Vtotal1,f}$ e $p_{Vtotal2,f}$, respetivamente.

A análise das medições de equilíbrio efetuadas foi feita a partir do cálculo de q_{net} , q_{ex} e q_t , sendo que q_{net} corresponde à diferença entre a quantidade total de gás contido na célula com o adsorvente e a quantidade de gás que se encontraria na célula caso esta não contivesse adsorvente, nas mesmas condições de pressão e temperatura⁹³; q_{ex} corresponde à quantidade adsorvida de excesso, ou seja, à diferença entre a quantidade de gás posta em contacto com o adsorvente e a quantidade de gás que se mantém na fase gasosa após ter sido atingido o equilíbrio⁹⁴; q_t é a quantidade adsorvida total ou absoluta⁹⁴.

O cálculo de q_{net} é efetuado a partir da **Equação 2.1**, sendo que m_{net} é determinado pela **Equação 2.2**⁹⁵.

$$q_{net} = \frac{m_{net}}{m_s \times MM} \times 1000 \quad \text{Eq. 2.1}$$

Com, m_s a massa de adsorvente na célula após desgaseificação (g), MM a massa molar do adsorbato ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$m_{net,f} = m_{net,i} + (\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f}) \times V_{ref} + (\rho_{célula,i} - \rho_{célula,f}) \times V_{célula} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Com, $m_{net,f}$ a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio de adsorção (g), $m_{net,i}$ a quantidade adsorvida no início de cada ponto de adsorção (g), $\rho_{ref,i}$ a densidade do adsorbato no volume de referência no início (g/cm^3), $\rho_{ref,f}$ a densidade do adsorbato no volume de referência após a expansão (g/cm^3), V_{ref} o volume de referência (cm^3), $V_{célula}$ o volume de célula (cm^3), $\rho_{célula,i}$ a densidade do adsorbato no volume de célula no início (g/cm^3) e $\rho_{célula,f}$ a densidade do adsorbato no volume de célula após a expansão (g/cm^3).

Outra hipótese é calcular a massa de excesso adsorvida, m_{ex} , (**Equação 2.3**), valor a partir do qual é possível obter q_{ex} (**Equação 2.4**).⁹⁴

$$m_{ex} = m_{ex,i} + (\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f}) \times V_{ref} + (\rho_{célula,i} - \rho_{célula,f}) \times (V_{célula} - V_s) \quad \text{Eq. 2.3}$$

Com, $m_{ex,f}$ a quantidade adsorvida de excesso quando se atinge o equilíbrio de adsorção (g), $m_{ex,i}$ a quantidade adsorvida de excesso no início de cada ponto de adsorção (g) e V_s o volume de adsorvente que se encontra na célula (cm^3).

$$q_{ex} = \frac{m_{ex}}{m_s \times MM} \times 1000 \quad \text{Eq. 2.4}$$

A quantidade total adsorvida, q_t , pode ser obtida a partir da **Equação 2.5**⁹⁴.

$$q_t = q_{ex} + \rho_{célula,f} \times V_p$$

Eq. 2.5

Em que V_p é o volume de poros específico do adsorvente (cm^3).

2.2.4. Preparação das membranas

No âmbito deste trabalho foram preparadas membranas poliméricas e de matriz mista através do método de evaporação de solvente, que permite obter membranas homogêneas e densas adequadas à aplicação na área da separação de gases^{12,52}. Uma vez que foram utilizados dois tipos de carvão, no caso do CB N326 foram preparadas membranas com concentrações de 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) e no caso do CA Anguard®5, as concentrações foram de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p).

- **Membrana de Matrimid®5218**

Foram dissolvidos 0.25 g de polímero em 2.25 mL de diclorometano e de seguida colocado num sonicador (banho de ultra-sons) durante 4 horas, seguidas de mais 24 horas em agitação a 600 rpm. Uma vez retirada da placa de agitação, a solução foi colocada numa placa de *teflon* e levada a secar num exsiccador por forma a garantir a evaporação lenta do solvente.

- **Membrana de Matrimid®5218 com carvão N326**

Para a preparação destas membranas foram dissolvidos 0.25 g de polímero em 2.25 mL de diclorometano e em paralelo foram dissolvidas, no mesmo solvente, as quantidades correspondentes às concentrações de 5%, 10%, 20% e 30% (p/p), o que equivale a uma massa de 0.0125 g, 0.025 g, 0.05 g e 0.075 g de CB N326, respetivamente. As soluções foram de seguida introduzidas no sonicador durante 4 horas e posteriormente colocadas a agitar por mais 24 horas a 600 rpm. Depois da agitação, as soluções de Matrimid®5218 foram adicionadas às de CB N326 e procedeu-se à agitação das mesmas durante 1 hora. Uma vez retiradas da placa de agitação, as soluções foram transferidas para placas de Teflon e colocadas a secar num exsiccador, de modo semelhante ao realizado com as membranas de Matrimid®5218.

- **Membrana de Matrimid®5218 com carvão ativado Anguard®5**

A preparação destas membranas seguiu um protocolo idêntico ao das membranas de Matrimid®5218 com CB N326, sendo que a diferença residiu nas concentrações preparadas. Neste caso as quantidades de CA Anguard®5 dissolvidas, foram de 0.025 g, 0.05 g, 0.075 g, 0.1 g e 0.125 g, o que corresponde às concentrações de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p), respetivamente.

2.2.5. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica, consiste numa análise térmica que permite acompanhar a perda de massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo, sob uma atmosfera controlada^{96,97}. Foram realizados ensaios de termogravimetria a ambos os carvões e membranas preparadas, de modo a avaliar a estabilidade térmica de cada uma das amostras.

A análise ao CB N326 foi efetuada no aparelho TGA-50 Shimadzu com uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 600°C e um caudal de azoto de 20 mL/min. Estas análises foram realizadas na Universidade de Aveiro. No caso do CA Anguard®5 e das membranas de matriz mista preparadas com este mesmo carvão, a análise foi efetuada no Laboratório de Análises do Departamento de Química da FCT-UNL no aparelho Labsys evo TG-TDA/DSC 1600°C (Setaram, França), sendo que no caso do CA Anguard®5 a rampa de aquecimento foi de 5°C/min até 600°C e um caudal de Árgon (Ar) de 50 mL/min e no caso das membranas, a rampa de aquecimento foi de 10°C/min até 300°C e um caudal de Árgon (Ar) de 50 mL/min.

2.2.6. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

As análises SEM foram realizadas de modo a determinar o tamanho médio de partícula dos carvões CB N326 e CA Anguard®5 e também analisar a morfologia da superfície e secção de corte das membranas poliméricas e de matriz mista preparadas. Estas análises foram efetuadas no laboratório MicroLab no Instituto Superior Técnico – IST, com o apoio da Dra. Isabel Nogueira.

Para a análise de SEM as membranas foram cortadas com azoto líquido, de modo a garantir um corte limpo de defeitos e permitir uma melhor visualização da secção de corte. As amostras foram previamente tratadas com revestimento de Au/Pd, uma vez que não possuem condutividade e posteriormente analisadas no aparelho SEM Hitachi S 2400, com uma energia de feixe de 20 kV.

No caso dos carvões (CB N326 e CA Anguard®5) foram pesadas amostras de aproximadamente 10 mg e uma vez que as partículas eram demasiado pequenas para a ampliação permitida pelo aparelho utilizado na análise das membranas, foi necessário recorrer a um microscópio de varrimento eletrónico com maior magnitude, FEG-SEM Jeol JSM7001F, com uma energia de feixe de 15 kV.

2.2.7. Propriedades mecânicas – Ensaios de perfuração

Foram efetuados ensaios de perfuração às membranas preparadas por forma a determinar qual a tensão de rutura das mesmas. Estes ensaios foram realizados no Instituto Superior de Agronomia – ISA, em Lisboa, com o apoio do Dr. Vítor Alves. O aparelho utilizado foi um texturómetro (TA XT Plus Texture Analyser-Stable Micro Systems, Reino Unido). As amostras foram preparadas com uma dimensão de 3x3 cm e colocadas numa base onde foram perfuradas com uma sonda com 2 mm de diâmetro, a uma velocidade de deslocamento de 1 mm/s. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente e foram efetuadas três réplicas para cada uma das membranas testadas.

O texturómetro faz o registo da força (N) necessária para perfurar a membrana em função da distância (mm) e do tempo (s).

Recorrendo à **Equação 2.6**, foi possível determinar a tensão de rutura (τ) de cada uma das membranas analisadas.

$$\tau = \frac{F}{A_{secc\tilde{a}o_reta}} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Em que $A_{secc\tilde{a}o_reta}$ é a área de secção reta da sonda (m²).

2.2.8. Ângulos de contacto

Uma gota de um dado líquido ao entrar em contacto com uma superfície sólida dá origem à formação de três interfaces, sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor, cada uma com uma tensão interfacial associada. Ao ângulo formado entre as interfaces líquido-sólido e vapor-líquido dá-se o nome de ângulo de contacto e a sua medição permite avaliar as características hidrofóbicas e/ou hidrofílicas da superfície sólida em estudo. Neste caso, esta propriedade foi estudada para as membranas preparadas. Estes ensaios foram realizados num goniómetro associado ao *software* CAM2008 da KSV, sendo que foi cortada uma pequena porção da membrana e de seguida depositada uma gota de água

destilada sobre a mesma. O ângulo de contacto foi calculado pelo *software* e devolvido como uma média dos ângulos à direita e à esquerda da gota. Para cada membrana foram efetuadas 3 medições, cada uma associada a 10 *frames* intervalados de 1s entre si.

Uma vez que o solvente utilizado foi água destilada, a amostra é hidrofóbica quando o ângulo é superior a 90° e hidrofílica quando é inferior a 90° . A **Figura 5** é uma ilustração de cada um dos tipos de superfície referidas.

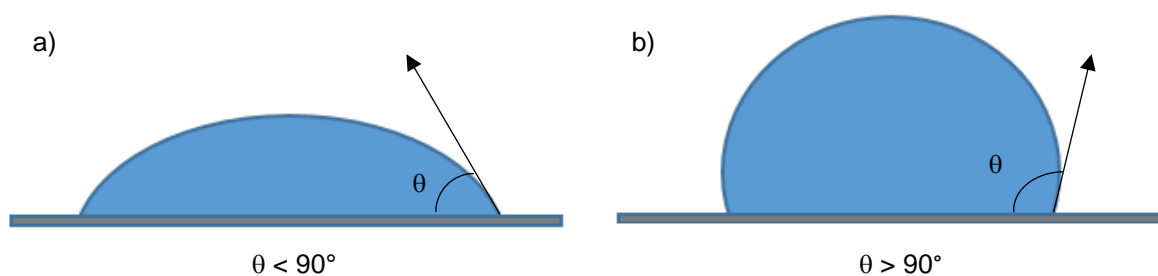


Figura 5 - Esquema representativo de uma superfície hidrofílica (a) e uma superfície hidrofóbica (b).

2.2.9. Permeação gasosa

Os ensaios de permeação gasosa foram realizados com o objetivo de determinar a permeabilidade e seletividade ideal das membranas preparadas, aos gases puros N_2 , CH_4 e CO_2 .

A instalação de permeação gasosa utilizada, esquematizada na **Figura 6**, consiste numa célula de aço inox dividida em dois compartimentos, alimentação e permeado, entre os quais é colocada a membrana. A célula está submersa num banho de água com temperatura controlada ($30^\circ C$), através de um termostato (Julabo, modelos ED e Corio™ C, Alemanha). Ligado a cada um dos compartimentos da célula está um transdutor de pressão, ambos conectados a um *software* de leitura (LabView e PicoLog) que faz o registo da pressão (bar) em cada compartimento da célula ao longo do tempo (s).

Note-se que ao longo do trabalho desenvolvido foram utilizadas duas instalações de permeação, cada uma com uma célula, termostato e *software* de recolha de dados associados. Antes de iniciar o ensaio de permeação, com todas as válvulas abertas, é feita uma purga de modo a garantir que só se encontra presente na célula o gás em estudo. Uma vez feita a purga, as válvulas de saída (V1 e V4) são fechadas, é admitida a pressão desejada do gás a utilizar (aproximadamente 0.7 bar) e são depois fechadas as válvulas de entrada (V2 e V3). Estabilizada a pressão no sistema, é feita a força motriz, i.e., a válvula de saída de gás do permeado é aberta e fechada (V4) garantindo que é exercida uma diferença de pressões entre os dois compartimentos.

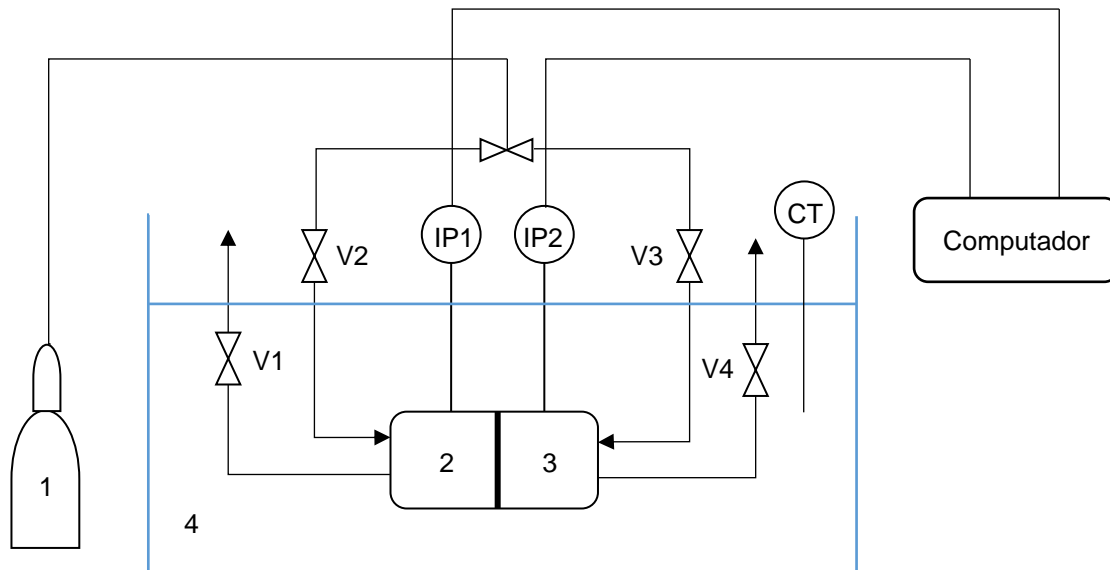


Figura 6 - Esquema representativo da instalação de permeação gasosa (1 - Garrafa de gás; 2 - Compartimento da alimentação; 3 - Compartimento do permeado; 4 - Banho de água; IP1 e IP2 - Indicadores de pressão; CT - Controlador de temperatura; V1 e V4 – Válvulas de saída de gás; V2 e V3 – Válvulas de entrada de gás).

Antes da realização dos ensaios foi feita a calibração das células utilizadas por forma a obter o parâmetro β (m^{-1}) relativo a cada uma delas. O cálculo deste parâmetro pode ser feito a partir da **Equação 2.7**⁹⁸.

$$\beta = A \times \left(\frac{1}{V_{\text{permeado}}} + \frac{1}{V_{\text{alimentação}}} \right) \quad \text{Eq. 2.7}$$

Com, β o parâmetro geométrico da célula de permeação (m^{-1}), V_{permeado} o volume do compartimento do permeado (m^3), $V_{\text{alimentação}}$ o volume do compartimento da alimentação (m^3) e A a área da membrana (m^2).

A calibração foi feita utilizando uma membrana comercial de PDMS, com espessura média de 120 μm e de permeabilidade ao N_2 conhecida igual a $2.3 \times 10^{-10} m^2/s$. O procedimento seguido foi idêntico ao descrito para os ensaios com as membranas preparadas.

O cálculo do β (m^{-1}) foi efetuado a partir da **Equação 2.8**, representando $\frac{1}{P} \times \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P}$ em função de $\frac{t}{l}$ e obtendo β a partir do declive da reta traçada⁹⁸.

$$\frac{1}{P} \times \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P} = \beta \times \frac{t}{l} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Com, ΔP_0 a diferença de pressões no instante t_0 (bar), ΔP a diferença de pressões no instante t (bar), β o parâmetro geométrico da célula (m^{-1}), P a permeabilidade (m^2/s), t o tempo (s) e l a espessura da membrana (m).

Uma vez determinado o β correspondente a cada uma das células e a partir dos dados recolhidos de cada ensaio, fez-se a representação gráfica de $\frac{1}{\beta} \times \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P}$ em função de $\frac{t}{l}$ para cada ensaio às membranas testadas. À semelhança do efetuado para o cálculo do β , a permeabilidade de cada membrana ao gás em uso foi retirada a partir do declive da reta traçada a partir da **Equação 2.9**.

$$\frac{1}{\beta} \times \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P} = P \times \frac{t}{l} \quad \text{Eq. 2.9}$$

No caso do trabalho desenvolvido, o cálculo da seletividade é relevante para determinar e comparar a capacidade das membranas preparadas, de separar dois gases, neste caso os pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 . O cálculo da seletividade ideal, uma vez que se tratam de gases puros, foi efetuado recorrendo à **Equação 2.10**⁹⁸.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Com, P_i a permeabilidade da espécie i (m^2/s), P_j a permeabilidade da espécie j (m^2/s) e $\alpha_{i/j}$ a seletividade ideal entre as espécies i e j .

3. Resultados e discussão

3.1. Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N₂ a 77 K (-196°C)

A medição da isotérmica de N₂ a 77 K foi efetuada apenas para o CB N326 uma vez que em trabalhos anteriores já tinha sido medida para o CA Anguard®5⁴⁵. As Figuras 7 a) e b) representam as isotérmicas de N₂ a 77 K (-196°C) para o CB N326 e para o CA Anguard®5, respetivamente.

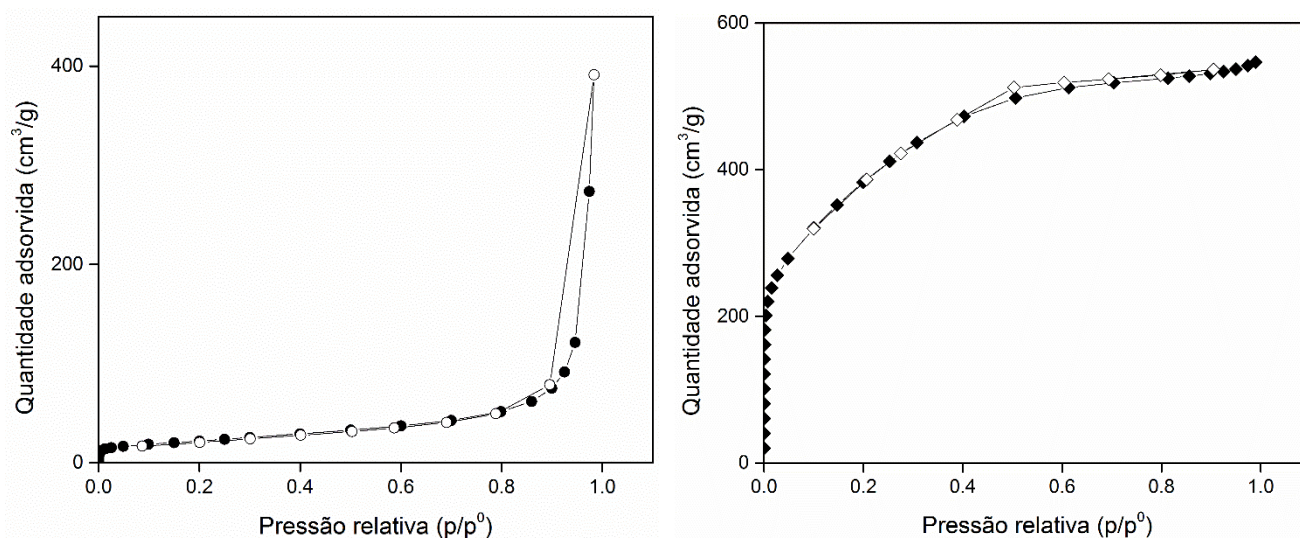


Figura 7 –Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N₂ a 77 K (-196°C) a) para o CB N326 (● - pontos de adsorção, ○ – pontos de dessorção) e b) para o CA Anguard®5⁴⁵ (◆ - pontos de adsorção, ◇ – pontos de dessorção)

A análise ao CB N326 foi efetuada numa amostra de aproximadamente 0.100 g de carvão, numa gama de pressões relativas de $10^{-5} < p/p^0 < 0.98$. Segundo a classificação IUPAC³⁵ a isotérmica referente ao CB N326 trata-se de uma isotérmica do tipo II, que tal como já foi anteriormente referido, é característica de um sólido maioritariamente macroporoso ou não poroso. Esta característica é confirmada pela análise da isotérmica, onde se pode verificar que a baixas pressões relativas, a quantidade de N₂ adsorvida é muito baixa.

No caso do CA Anguard®5 trata-se de uma isotérmica do Tipo I, característica deste tipo de material, i.e., carvões ativados microporosos. Esta classificação é confirmada pela elevada quantidade de moléculas de N₂ adsorvidas a baixas pressões relativas.

Comparando ambas as isotérmicas de adsorção de N₂ a 77K é possível concluir que do ponto de vista da adsorção de gases, o CB N326 não revela uma capacidade de adsorção interessante, uma vez que não se trata de um material microporoso com elevada área superficial tal como os tipicamente utilizados como adsorventes. A área específica de superfície e o volume poroso deste carvão obtidos a partir do método de BET determinado para um valor de $p/p^0 = 0.97$, bem como os valores referentes ao CA Anguard®5⁴⁵ encontram-se na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Valores de V_p e A_{BET} obtidos para o carvão CB N326

Carvão	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	A_{BET} (m ² .g ⁻¹)
CB N326	0.42	79.34
CA Anguard®5	0.85 ⁴⁵	1342 ⁴⁵

Tal como seria expectável a partir da observação das isotérmicas de N₂ a 77 K, o CB N326, ao contrário do CA Anguard®5, possui uma baixa área superficial associada a um volume poroso também baixo. Tanto o tipo de isotérmica como os valores de V_p e A_{BET} dos carvões CB N326 e CA Anguard®5 estão de acordo com os reportados na literatura para *carbon black*⁹⁹⁻¹⁰⁴ e carvões ativados, respetivamente^{27,46,105,106}.

3.2. Equilíbrio de adsorção gasosa

O equilíbrio de adsorção gasosa de N₂ no carvão CB N326 foi medido utilizando a unidade volumétrica descrita anteriormente (**Figura 4**). A **Figura 8** representa o equilíbrio de adsorção/dessorção gasosa medido para o N₂ a 30°C, 50°C e 80°C no carvão CB N326 e também o equilíbrio de adsorção/dessorção de N₂ a 15°C e 37°C, medido em trabalhos anteriores, para o carvão Anguard®5⁴⁵.

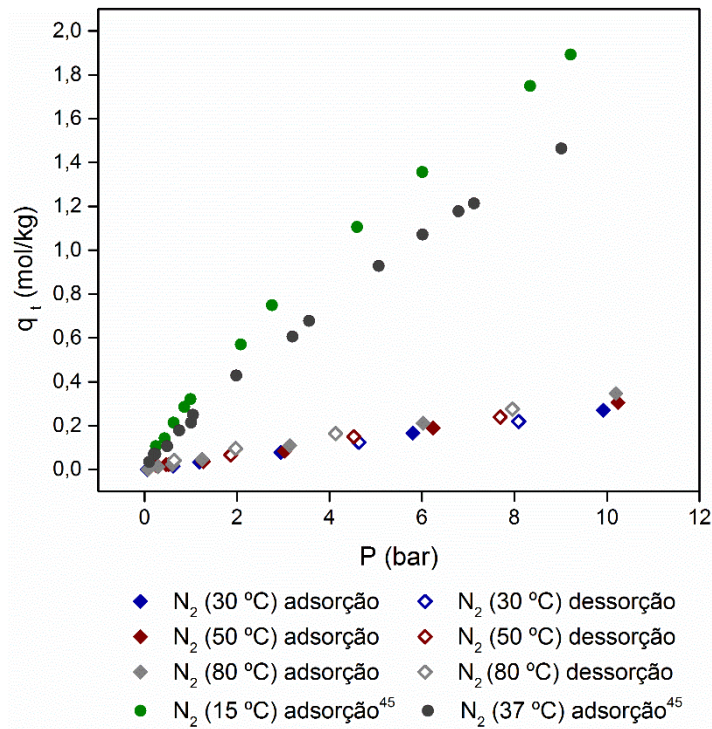


Figura 8 - Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ medidas a 30°C, 50°C e 80°C no carvão CB N326 (◊) e resultados anteriormente obtidos para N₂ a 15°C e 37°C para o carvão CA Anguard@5⁴⁵ (●).

Observando a **Figura 8** verifica-se que, para qualquer uma das temperaturas medidas, para o CB N326 e até ao valor de pressão estudado, a relação entre q_t (mol/kg) e p (bar) é aproximadamente linear e o valor de q_t obtido é muito mais baixo em comparação com o obtido para o carvão ativado microporoso CA Anguard@5⁴⁵. Apesar das temperaturas não serem idênticas, a isotérmica medida a 37°C para o CA Anguard@5 é a mais próxima da medida para o CB N326 a 30°C e permite comparar o comportamento de um material tipicamente microporoso com um que não possui esta característica. É visível que a quantidade adsorvida é significativamente superior no caso do CA Anguard@5 e que para a mesma gama de pressões a relação entre q_t (mol/kg) e p (bar) não é linear e adquire a forma de uma isotérmica do Tipo I.

Uma vez que se trata de um processo exotérmico, o expectável seria a diminuição da quantidade adsorvida à medida que a temperatura aumenta, no entanto, no caso do carvão estudado, como q_t adquire valores muito baixos, as diferenças observadas nas isotérmicas com a variação da temperatura não são significativas, como se pode ver pela **Figura 8**. Deste modo, é possível concluir que o CB N326 não tem potencial relevante na área da adsorção o que foi confirmado pelos baixos valores de área superficial e volume poroso obtido através da medição da isotérmica de N₂ a 77 K. Porém, este material foi ainda utilizado para a preparação de membranas, de modo a analisar o seu efeito na permeação de gases.

3.3. Termogravimetria (TGA)

O resultado das análises termogravimétricas aos carvões CB N326 e CA Anguard®5 encontra-se representado na **Figura 9 a)** e permite tirar conclusões relativamente à estabilidade térmica das amostras analisadas.

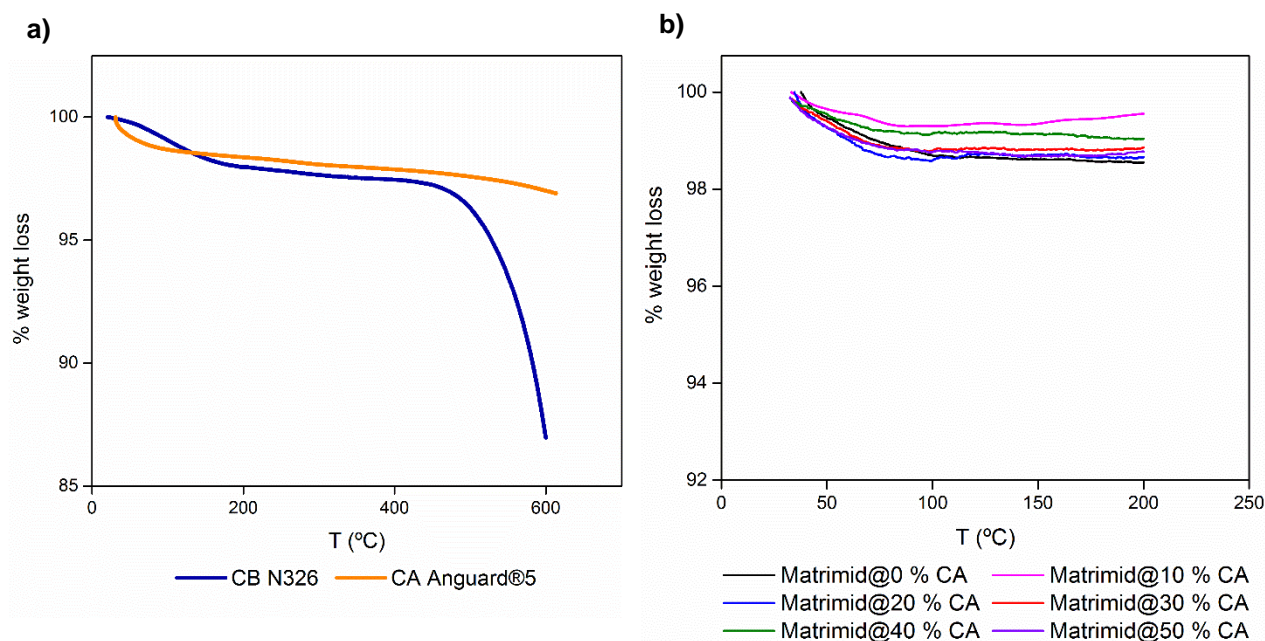


Figura 9 – a) Percentagem de massa perdida em função da temperatura, para os carvões CB N326 e CA Anguard®5 e **b)** para as MMMs incorporadas com 0%, 10%, 20%, 30%, 40% 50% de carvão CA Anguard®5.

Relativamente ao CB N326, até aos 200°C verifica-se um decréscimo de aproximadamente 20% (p/p) em relação à massa inicial de amostra devido à evaporação de água e remoção de impurezas eventualmente presentes na mesma. Dos 200°C aos 400°C não há variações significativas na massa, sendo que a partir dos 400°C a perda de massa é bastante mais acentuada e aos 600°C verifica-se uma perda de cerca de 13% em relação ao valor de massa inicial. É então possível concluir que a temperatura de degradação da amostra se encontra próxima dos 400°C.

Relativamente ao CA Anguard®5, de modo semelhante ao que acontece com o CB N326, verifica-se um decréscimo inferior a 2% na massa da amostra até aos 200°C, que pode ser justificado pela evaporação de água presente na amostra. Dos 200°C aos 600°C a variação na massa não é significativa e como tal pode concluir-se que até esta temperatura este carvão é termicamente estável, não tendo atingido a sua temperatura de degradação.

O perfil termogravimétrico de ambos os carvões é semelhante até pelo menos aos 200°C e como tal apenas foi realizada esta análise às membranas preparadas com um dos carvões, o CA Anguard®5 até este valor de temperatura. Os resultados da análise TGA às membranas encontra-se representado na **Figura 9 b)** e observa-se que qualquer uma destas é termicamente estável até aos 200°C. É notória uma ligeira diminuição da sua massa até aproximadamente os 100°C (inferior a 2% (p/p)), que pode ser explicado pela evaporação de solvente e algum tipo de impurezas ainda presentes nas membranas.

Uma vez que a aplicação das membranas preparadas reside na separação do CO₂ de correntes de pós-combustão, o facto de apresentarem estabilidade térmica até aos 200°C é indicativo de que apresentam potencial para esta mesma aplicação.

3.4. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A análise SEM aos carvões CB N326 e CA Anguard®5 permitiu avaliar a morfologia das respetivas partículas e determinar o tamanho ou gama de tamanhos médios de partícula dos mesmos. A **Figura 10** corresponde às imagens SEM das partículas do carvão CB N326 (ampliações de 40000x e 100000x) e do carvão CA Anguard®5 (ampliações de 1000x e 3000x).

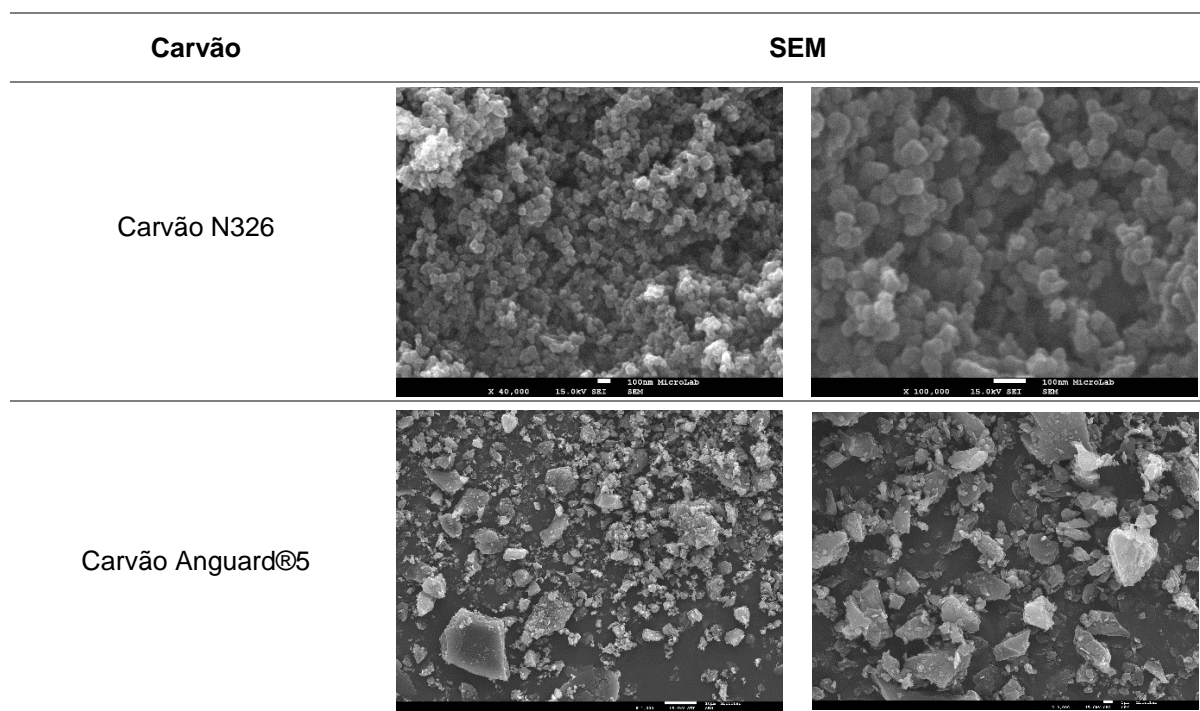


Figura 10 - Imagens SEM das partículas do carvão N326 (ampliações de 40000x e 100000x) e do carvão ativado Anguard®5 (ampliações de 1000x e 3000x).

Da análise das imagens SEM obtidas foi possível determinar o tamanho médio de partícula do carvão CB N326, sendo este de: 49.95 ± 0.83 nm. Contrariamente ao carvão CB N326, as partículas do carvão ativado Anguard®5 não são esféricas nem apresentam aglomerados e o tamanho médio de partícula é bastante mais disperso variando entre 0.11 μ m e 7.20 μ m.

No caso das membranas, foi efetuada uma análise SEM à superfície e secção de corte das mesmas por forma a tirar conclusões em relação à sua morfologia. Foram captadas imagens com diversas ampliações. Porém, foi apenas selecionada uma ampliação para cada uma das zonas (superfície e secção de corte) de cada membrana. A **Figura 11** corresponde às imagens SEM da superfície e secção de corte da membrana de Matrimid®5218.

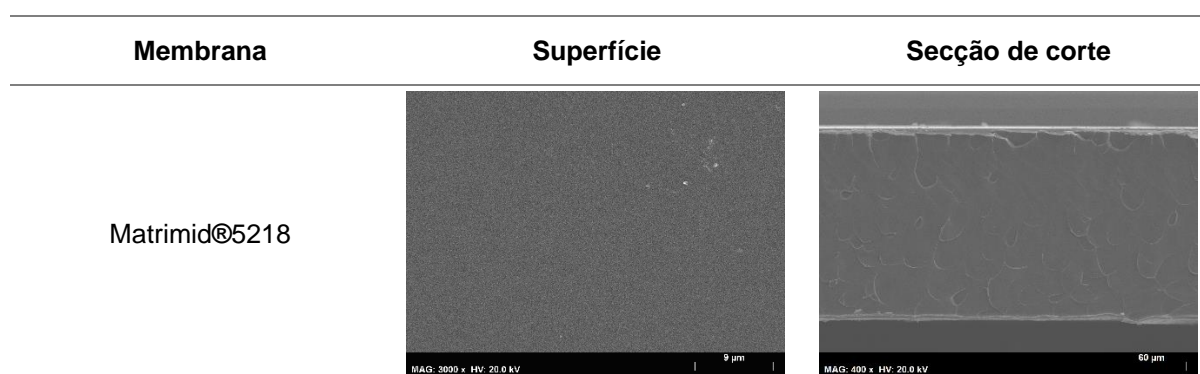


Figura 11 - Imagens SEM da superfície (ampliação de 3000x) e secção de corte (ampliação de 400x) da membrana de Matrimid®5218.

A partir da **Figura 11** é possível concluir que a membrana de Matrimid®5218 possui uma superfície densa e bastante homogénea sem presença de qualquer tipo de partícula aglomerada. Através da imagem da secção de corte é também possível concluir que não há qualquer presença de poros na membrana, sendo por isso uma membrana densa.

A **Figura 12** corresponde às imagens SEM da superfície e secção de corte das membranas incorporadas com as diferentes percentagens de CB N326.

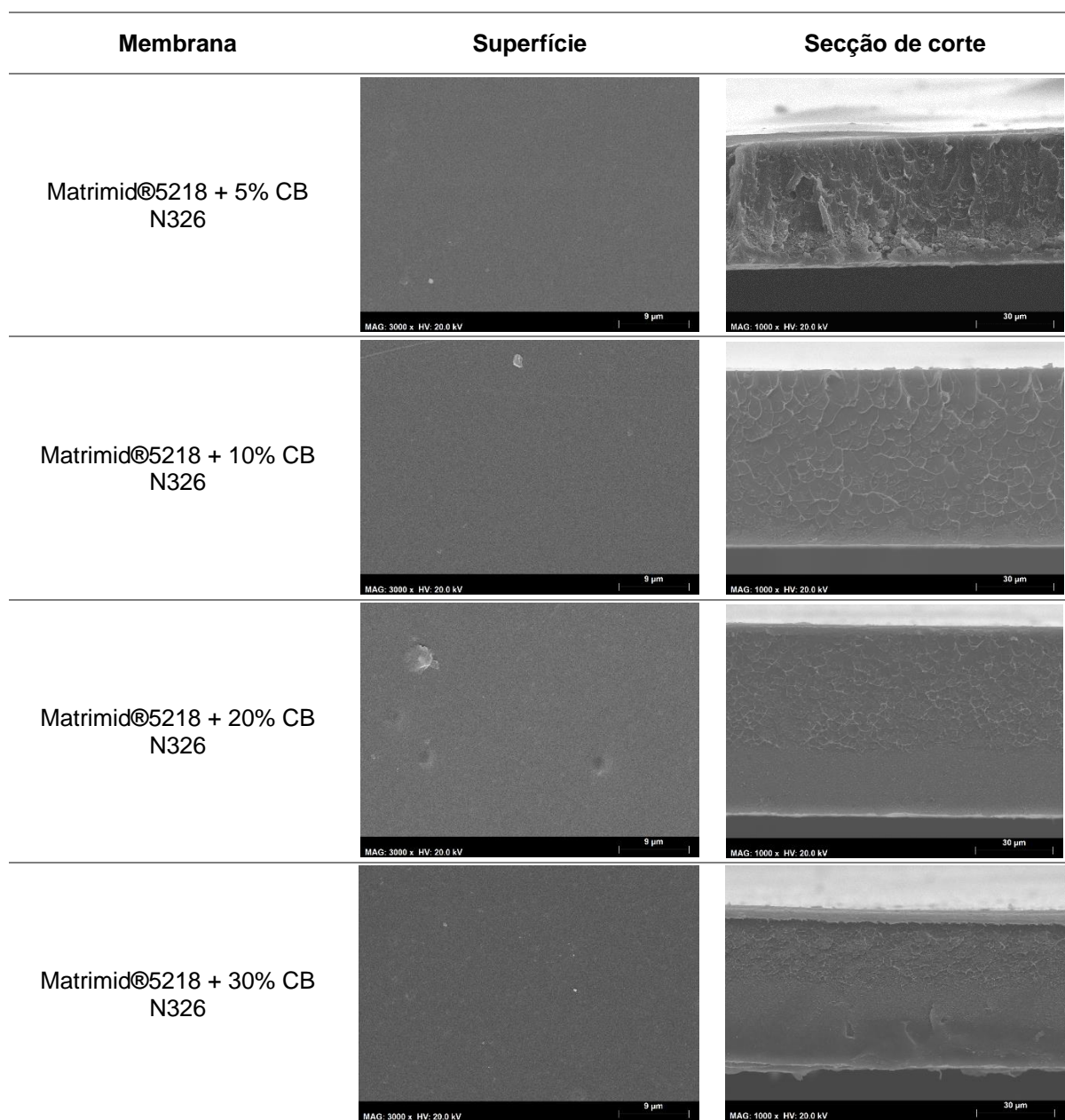


Figura 12 - Imagens SEM da superfície (ampliação de 3000x) e secção de corte (ampliação de 1000x), das membranas de Matrimid com 5%, 10%, 20% e 30% de CB N326, respetivamente.

Da análise à **Figura 12** é possível concluir que tanto à superfície como na secção de corte, as membranas possuem uma estrutura densa sem se verificar a existência de poros nas mesmas. É possível verificar, através da imagem SEM à secção de corte da membrana incorporada com 5% do CB N326, a existência de partículas de carvão não dissolvidas na matriz polimérica, o que torna a membrana menos homogênea que as restantes.

As imagens de superfície e secção de corte das membranas incorporadas com o CA Anguard®5 encontram-se representadas na **Figura 13**.

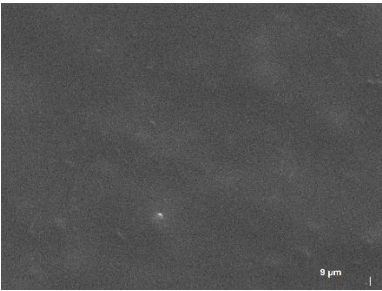
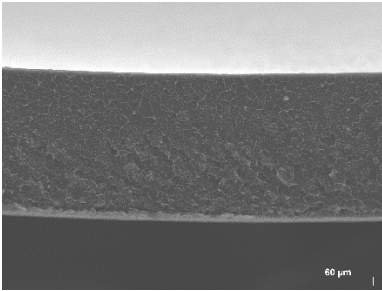
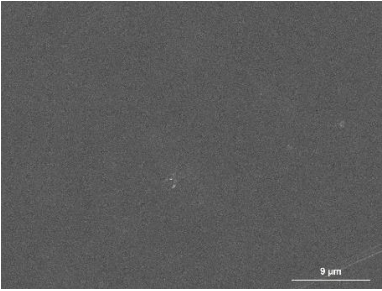
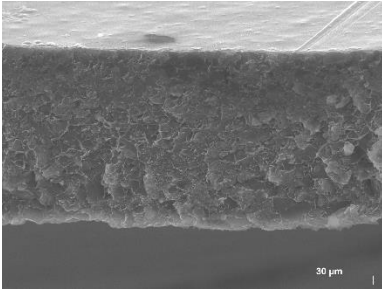
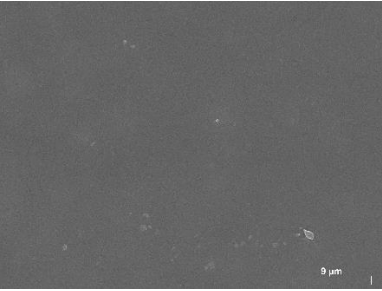
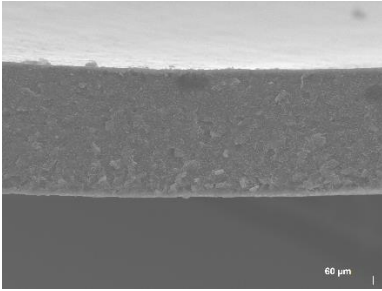
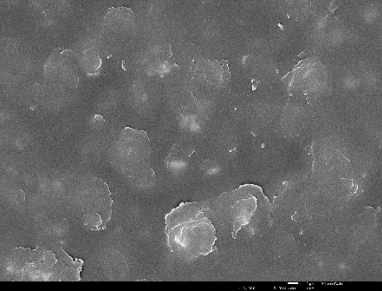
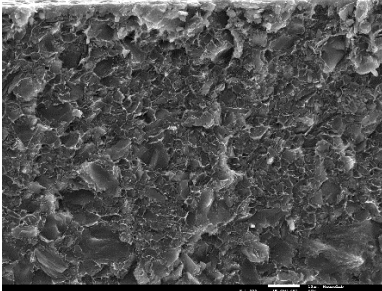
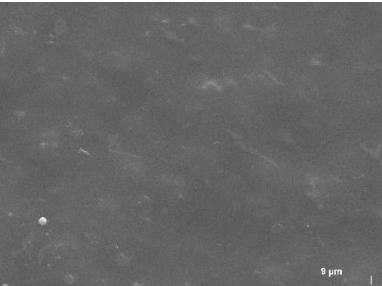
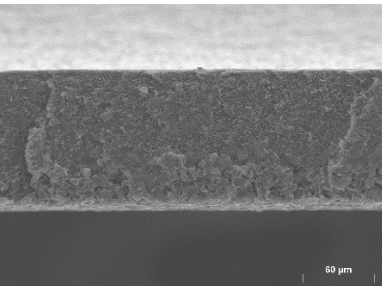
Membrana	Superfície	Secção de corte
Matrimid®5218 + 10% CA Anguard®5		
Matrimid®5218 + 20% CA Anguard®5		
Matrimid®5218 + 30% CA Anguard®5		
Matrimid®5218 + 40% CA Anguard®5		
Matrimid®5218 + 50% carvão Anguard®5		

Figura 13 - Imagens SEM da superfície (ampliação de 3000x à exceção da membrana com 40% de carvão Anguard®5, com ampliação de 3300x) e secção de corte (ampliação de 400x à exceção das membranas com 20% e 40% de carvão Anguard®5, com ampliação de 1000x), das membranas incorporadas com CA Anguard®5.

Para as MMMs com incorporações de 10%, 20% e 30% a análise às imagens SEM permite concluir que se tratam de membranas densas. No entanto, é possível identificar, embora em pequenas quantidades, pequenas partículas de carvão mal distribuídas ao longo da matriz polimérica. A membrana incorporada com 40% de CA Anguard®5 revela, pela análise da imagem SEM à sua superfície, a presença de partículas de carvão ativado não dissolvidas na matriz polimérica e consequente aparecimento de aglomerados à superfície da membrana. No que diz respeito à imagem SEM da secção de corte, esta confirma que também ao longo da espessura da membrana se encontram partículas de enchimento mal dispersas. No caso da membrana com percentagem de incorporação superior (50% Anguard®5) é também visível a presença de partículas de carvão tanto à superfície como ao longo da secção de corte. Porém, à superfície são visíveis menos partículas dispersas comparativamente à membrana com 40% de incorporação, o que pode ser explicado pela menor dissolução do carvão no solvente e consequentemente na matriz polimérica ou pela incorporação de partículas de maiores dimensões, uma vez que a distribuição do tamanho de partícula não é muito uniforme (**Figura 10**).

Com o aumento da percentagem de incorporação pode concluir-se que a distribuição das partículas ao longo da matriz polimérica se torna menos homogénea, i.e., começa a ser notório o aparecimento de pequenos aglomerados à superfície das membranas, bem como um maior número de partículas de enchimento visíveis através da secção de corte das mesmas. Isto sugere que o aumento da percentagem de incorporação de enchimento piora a dispersão do mesmo ao longo da matriz polimérica. Embora surja o aparecimento de aglomerados, podemos concluir que as membranas preparadas são densas.

3.5. Propriedades mecânicas – Ensaios de perfuração

Os ensaios de perfuração foram realizados com o propósito de avaliar a estabilidade mecânica das membranas preparadas, i.e., determinar a tensão de rutura de cada uma destas e consequentemente analisar a influência da incorporação dos carvões CB N326 e CA Anguard®5 na matriz polimérica (Matrimid®5218). A **Tabela 4** apresenta a espessura, força máxima exercida ($F_{máx}$) e tensão de rutura associadas a cada uma das membranas testadas.

Como descrito na secção **2.2.7** (Propriedade mecânicas- Ensaios de perfuração), foram efetuadas três réplicas de medições para cada uma das membranas e a **Figura 14** é um exemplo do tipo de representação gráfica obtida para cada uma das membranas testadas, sendo que corresponde às três réplicas de medições efetuadas para a membrana de Matrimid®5218. Da análise à figura é possível confirmar que os picos de força máxima exercida na membrana são ligeiramente diferentes o que advém do facto da espessura da membrana sofrer pequenas variações e não se manter constante.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de perfuração realizados às membranas preparadas

Membrana	Espessura (mm)	F _{máx} (N)	Tensão de rutura (MPa)
Matrimid®5218	163.33 ± 0.002	52.86 ± 1.62	16.83 ± 0.52
Matrimid®5218 + 10% carvão Anguard®5	67.17 ± 1.16	7.54 ± 0.49	2.40 ± 0.16
Matrimid®5218 + 20% carvão Anguard®5	56.67 ± 2.55	5.71 ± 0.21	1.82 ± 0.07
Matrimid®5218 + 30% carvão Anguard®5	56.67 ± 3.04	4.23 ± 0.54	1.35 ± 0.17
Matrimid®5218 + 40% carvão Anguard®5	58.33 ± 1.92	3.53 ± 0.10	1.12 ± 0.03
Matrimid®5218 + 50% carvão Anguard®5	91.67 ± 7.23	2.97 ± 0.36	0.95 ± 0.11
Matrimid®5218 + 5% carvão N326	115.67 ± 1.45	10.33 ± 0.74	3.29 ± 0.23
Matrimid®5218 + 10% carvão N326	97.00 ± 4.92	3.93 ± 0.05	1.25 ± 0.01
Matrimid®5218 + 20% carvão N326	84.67 ± 4.18	2.96 ± 0.30	0.94 ± 0.09
Matrimid®5218 + 30% carvão N326	116.00 ± 5.75	2.19 ± 0.25	0.70 ± 0.08

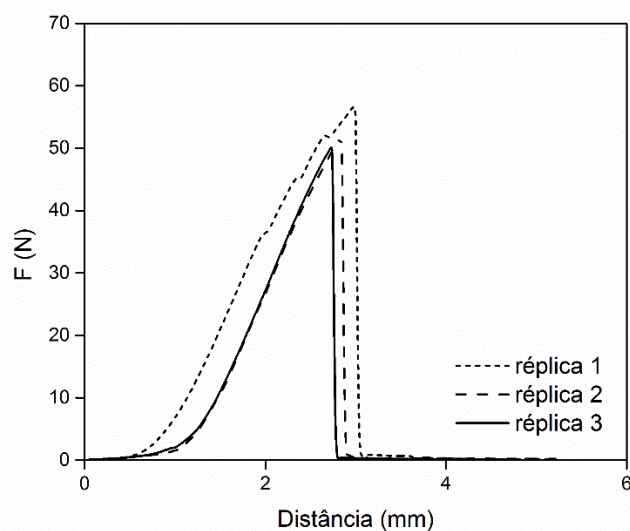


Figura 14 - Ensaio de perfuração para a membrana de Matrimid®5218.

Por forma a ser possível comparar os resultados obtidos, foi calculada e representada graficamente, na **Figura 15**, a tensão normalizada com a espessura em função da percentagem de carvão incorporado para cada uma das membranas.

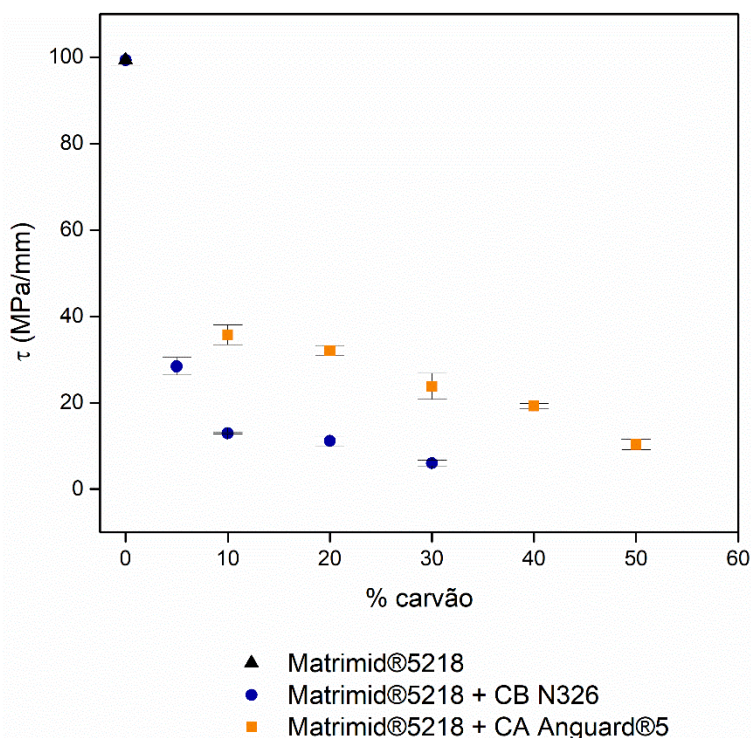


Figura 15 - Tensão normalizada em função da % de CB N326 e CA Anguard®5 incorporado nas membranas.

Pode concluir-se que ao adicionar qualquer um dos enchimentos à matriz polimérica a tensão normalizada diminui significativamente, o que significa que a membrana se vai tornando mais rígida com o aumento da percentagem de incorporação de enchimento. Este comportamento é comum para MMMs aquando do aumento da percentagem de incorporação de um dado enchimento^{62,107-109}. A membrana de Matrimid®5218 é a que apresenta maior tensão normalizada o que era de esperar uma vez que este polímero apresenta boas propriedades mecânicas e as membranas aparentavam ser bastante mais flexíveis comparativamente às MMMs preparadas.

Para as mesmas concentrações de enchimento incorporado, as membranas com o carvão Anguard®5 suportam tensões superiores, quando comparadas com as membranas com o carvão N326. No entanto, em ambos os casos, o aumento de concentração de enchimento incorporado na matriz polimérica, não traz qualquer vantagem a nível de estabilidade mecânica, uma vez que as membranas se tornam cada vez mais quebradiças e menos resistentes ao impacto.

3.6. Ângulos de contacto

A medição dos ângulos de contacto foi efetuada com a finalidade de avaliar a hidrofobicidade das membranas preparadas e os valores resultantes dessas medições encontram-se representados graficamente na **Figura 16**.

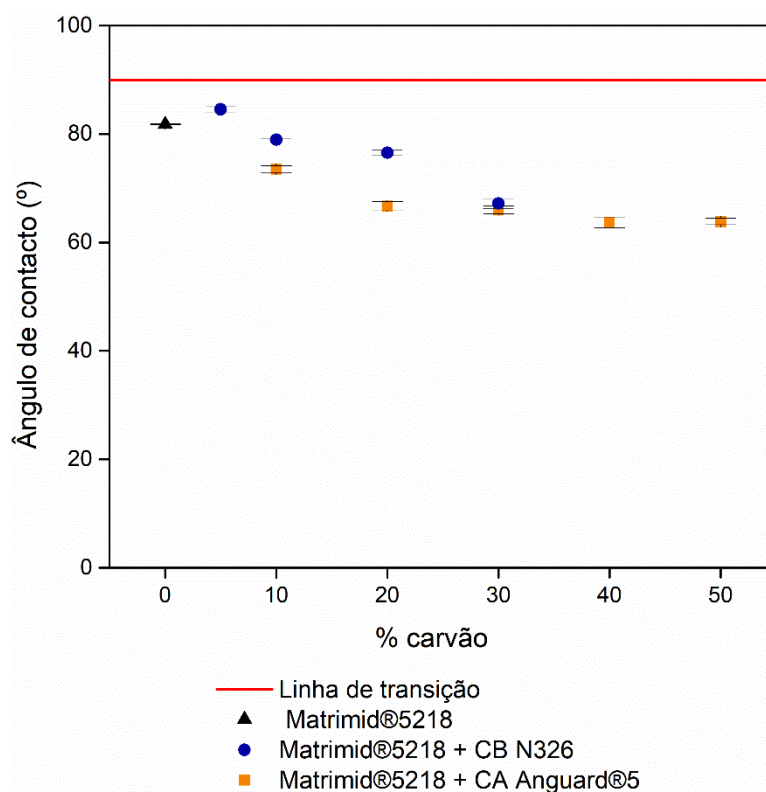


Figura 16 - Ângulos de contacto medidos às membranas de Matrimid@5218 e membranas com 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) do CA Anguard5 e 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) de CB N326 incorporados.

A linha de transição que se encontra traçada a vermelho no gráfico permite identificar o valor que separa o carácter hidrofóbico (acima da linha) do hidrofílico (abaixo da linha) das amostras em estudo. Qualquer uma das membranas testadas apresenta características hidrofílicas sendo que a membrana preparada com 5% de CB N326 é a menos hidrofílica de todas e é a única que possui um ângulo de contacto superior ao da membrana de Matrimid@5218. Relativamente à membrana de Matrimid@5218 o valor do ângulo de contacto obtido encontra-se próximo de resultados já reportados na literatura¹¹⁰⁻¹¹².

É possível observar que o aumento da concentração de ambos os enchimentos na matriz polimérica leva ao aumento da hidrofílicidade da membrana o que se encontra de acordo com estudos anteriormente efetuados¹¹³⁻¹¹⁵.

3.7. Permeação gasosa

Ensaios de permeação gasosa dos gases puros N₂, CH₄ e CO₂ foram realizados com o objetivo de avaliar a influência da percentagem de incorporação do CB N326 e do CA Anguard®5 na matriz polimérica. Nas **Figuras 17 a)** e **b)** encontra-se a representação da permeabilidade em função da percentagem de carvão para os dois tipos de membranas preparadas.

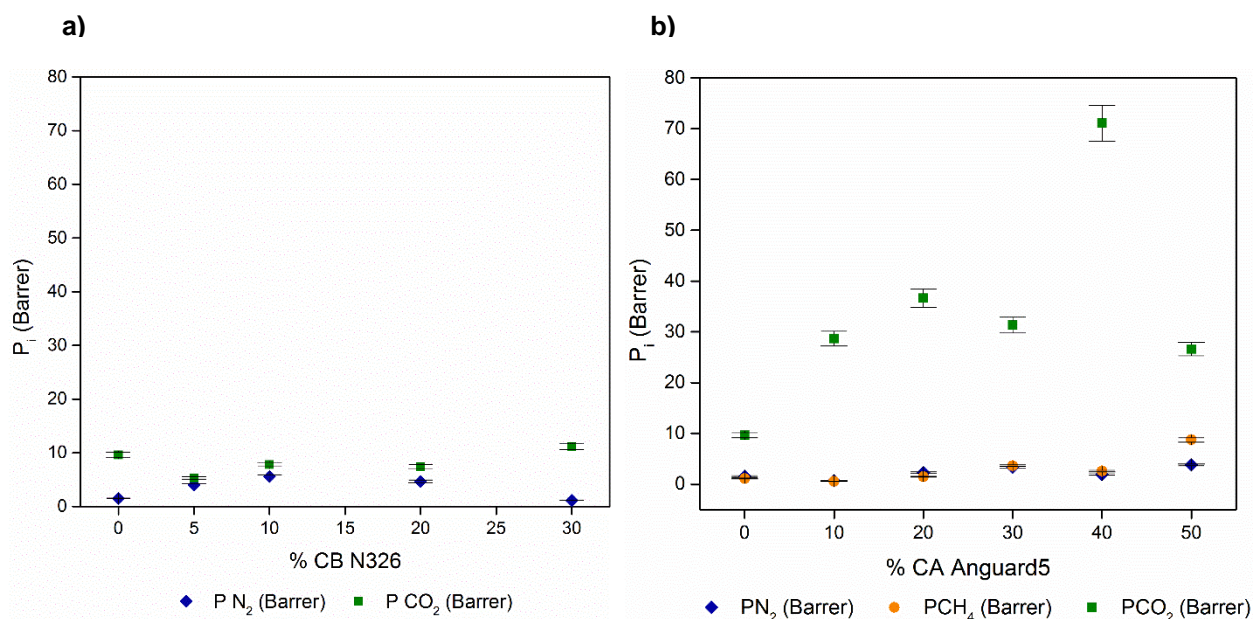


Figura 17 – a) Permeabilidade dos gases N₂ e CO₂ para as membranas com concentrações de 0%, 5%, 10%, 20% e 30% (p/p) do CB N326; **b)** Permeabilidade dos gases N₂, CH₄ e CO₂ para as membranas com concentrações de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) do CA Anguard®5.

Da análise aos resultados obtidos é visível que a permeabilidade ao CO₂ é significativamente superior à do N₂ e do CH₄. Em membranas densas, o mecanismo de transporte de gás é descrito pelo modelo de solução-difusão, que prevê a influência da solubilidade (S) e da difusividade (D) de uma determinada espécie gasosa na permeabilidade (P) através da membrana em estudo (**Equação 3.1**)⁵².

$$P = D \times S \quad \text{Eq. 3.1}$$

O parâmetro da solubilidade está relacionado maioritariamente com a facilidade de condensação do gás em estudo e tem-se que quanto maior a molécula, mais facilmente condensa e consequentemente a sua solubilidade é superior em comparação com moléculas de tamanhos inferiores. Outro dos fatores que influencia este parâmetro é a afinidade que a molécula tem para o polímero utilizado, i.e., quanto maior for a afinidade mais solúvel a molécula será no polímero⁵². O parâmetro da difusividade está relacionado com o tamanho da molécula em questão e tem-se que

quanto mais pequena esta é, mais facilmente se difunde através da matriz polimérica e consequentemente maior é o coeficiente de difusão associado⁵². De acordo com o diâmetro de Lennard-Jones (**Tabela 5**) a molécula de CO₂ é maior que a de N₂ e que a de CH₄ e como tal o coeficiente de difusão de cada uma das espécies segue a mesma ordem.

Tabela 5 - Diâmetro de Lennard-Jones das moléculas N₂, CH₄ e CO₂⁹⁸

Molécula	Diâmetro Lennard-Jones (Å)
N ₂	3.80
CH ₄	3.73
CO ₂	3.94

Assim sendo pode concluir-se que o facto da permeabilidade do CO₂ ser significativamente superior deve-se maioritariamente ao parâmetro da solubilidade e não à difusividade, i.e., que o CO₂, comparativamente às restantes espécies gasosas estudadas, tem mais afinidade para o polímero em estudo e como tal, permite obter melhores resultados a nível de permeação de gases.

Relativamente aos ensaios de permeação realizados com as membranas de CB N326 (**Figura 17 a**) é possível concluir que em relação ao N₂, com o aumento da percentagem de enchimento aumenta a permeabilidade a este gás até à concentração de incorporação de 10% de CB N326. A partir da concentração de 20% de CB N326 a permeabilidade tende a diminuir até que atinge um valor inferior ao obtido para a membrana de Matrimid®5218, para percentagem igual a 30% de CB N326 incorporado.

Para o CO₂, a permeabilidade aumenta com o aumento da percentagem de incorporação do CB N326, exceto para a membrana com 5% (p/p) de CB N326. Este é um comportamento comum para membranas com baixas percentagens de incorporação de outros enchimentos^{62,108}. Os valores obtidos para a membrana de Matrimid®5218 encontram-se de acordo com os reportados na literatura^{60,64,69,71-76,78-91,116}.

As MMMs com o CA Anguard®5 originaram resultados de permeação gasosa superiores aos obtidos com as membranas incorporadas com o CB N326, no que diz respeito ao CO₂. Relativamente a este gás, até 20% de incorporação de enchimento a permeabilidade aumenta e de seguida diminui, para a membrana com 30% de CA Anguard®5. A elevada permeabilidade ao CO₂ obtida para a concentração de 40% CA Anguard®5 pode ser possivelmente explicada pelo resultado da análise SEM à membrana (**Figura 13**), i.e., pela má dispersão do enchimento e a consequente formação de agregados de CA à superfície da membrana. No caso do N₂ e do CH₄ o perfil não difere, i.e., a

permeabilidade de ambos tende a aumentar com o aumento da percentagem de incorporação de enchimento na matriz polimérica. A exceção é a membrana com 40% de CA Anguard®5 em que se verifica uma ligeira diminuição da permeabilidade a ambos os gases.

Representou-se a seletividade ideal CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 em função da permeabilidade ao CO_2 (**Figura 18 a**) e **b**). Para comparação com a literatura, representou-se no mesmo gráfico o limite de Robeson (*Robeson upper-bound*). A tabela com as seletividades ideais obtidas para cada uma das membranas encontra-se no **Anexo I**. Na **Figura 18 a**) está representado o limite superior de Robeson para a separação CO_2/N_2 e também os resultados experimentais obtidos nos ensaios de permeação da membrana de Matrimid®5218 e das membranas incorporadas com os carvões CB N326 e CA Anguard®5. A **Figura 18 b**) é uma representação idêntica, sendo que os dados são referentes à separação CO_2/CH_4 e os dados experimentais são referentes às membranas incorporadas com o CA Anguard®5.

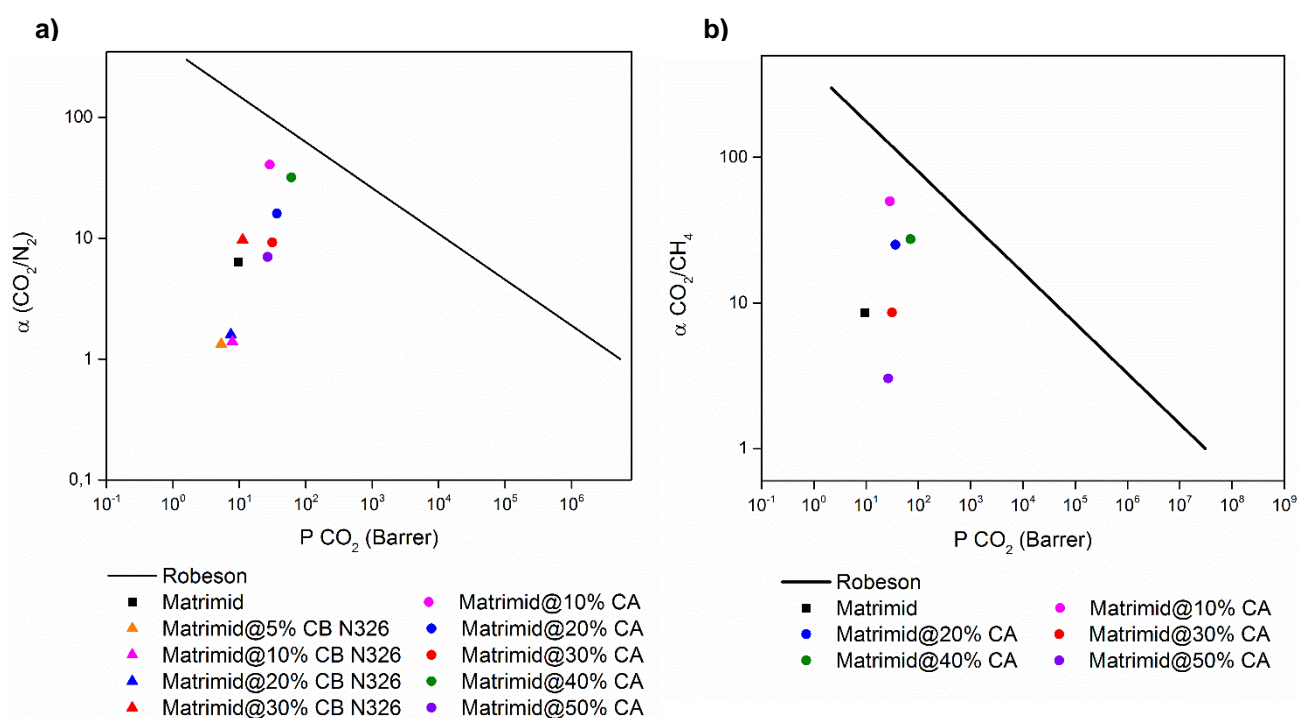


Figura 18 – a) Representação de Robeson para a separação CO_2/N_2 e resultados de permeação das MMMs preparadas com o CA Anguard®5; **b)** Representação de Robeson para a separação CO_2/CH_4 e resultados de permeação das MMMs preparadas com o CA Anguard®5.

Analisando a **Figura 18 a**) é possível verificar que a incorporação do CB N326 na matriz polimérica traduz-se numa perda de seletividade, exceto para a percentagem de incorporação de 30% (p/p), em que é visível um aumento no valor de seletividade mantendo o valor de permeabilidade. Para as MMMs incorporadas com o CA Anguard®5 é visível que com o aumento da percentagem de incorporação deste carvão há uma perda na seletividade CO_2/N_2 enquanto a permeabilidade se

mantém aproximadamente constante. Os pontos correspondentes encontram-se mais próximos do *Robeson upper-bound*, no entanto, é notório que para este tipo de separação, incorporações com percentagens mais baixas são mais vantajosas.

Relativamente à separação CO_2/CH_4 , a análise à **Figura 18 b)** permite concluir que à semelhança do que acontece para a separação CO_2/N_2 e comparando com a membrana de Matrimid®5218 é mais vantajoso a incorporação de percentagens mais baixas de carvão.

4. Conclusões

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objetivo principal a preparação e caracterização de MMMs incorporadas com um carvão ativado CA Anguard®5 e um *carbon black* CB N326 para aplicação em processos de captura de CO₂ de correntes de pós-combustão e purificação de biogás. Em simultâneo foram realizadas algumas técnicas de caracterização aos *fillers* utilizados, de modo a fundamentar o trabalho e os resultados obtidos.

Relativamente aos ensaios de caracterização efetuados a ambos os carvões foi possível concluir, através da medição do equilíbrio de adsorção/dessorção gasosa de N₂ a 77 K (-196°C), 30°C, 50°C e 80°C usando como adsorvente o CB N326, que este se trata de um sólido com baixa área superficial e volume poroso. Desta forma o carvão CB N326 revela não ter potencial relevante em aplicações na área da adsorção, contrariamente aos resultados de ensaios anteriormente realizados com o CA Anguard®5⁴⁵. Da análise por TGA pode concluir-se que os carvões CB N326 e CA Anguard®5 são termicamente estáveis até aos 400°C e 600°C, respetivamente, sendo que o carvão CB N326 atinge a sua temperatura de degradação próximo dos 400 °C e o CA Anguard®5 é estável dentro da gama de temperaturas a que foi efetuada a análise. Através da análise SEM verificou-se que as partículas do carvão CB N326 possuem uma distribuição de tamanhos mais restrita e uma morfologia mais esférica, em comparação com o CA Anguard®5.

As MMMs preparadas com o CB N326 e o CA Anguard®5 foram caracterizadas recorrendo a diversas técnicas tais como, TGA, SEM, ensaios de perfuração, medição de ângulos de contacto e ensaios de permeação gasosa.

A análise de termogravimetria (TGA) revelou que até aos 200 °C as membranas incorporadas com o CA Anguard®5 são termicamente estáveis, o que revela potencial para a sua aplicação em processos de captura de CO₂ de correntes de pós-combustão.

Através das imagens SEM obtidas foi possível verificar que há uma boa dispersão de ambos os enchimentos na matriz polimérica, exceto para as concentrações mais elevadas de CA Anguard®5 incorporado em que é visível a formação de pequenos aglomerados à superfície e secção de corte das membranas. Foi também possível verificar que as MMMs preparadas são densas e não apresentam poros.

Os ensaios de perfuração revelaram, através dos valores de tensão de rutura obtidos, que as membranas se tornam mais rígidas à medida que a percentagem de incorporação de qualquer um dos carvões utilizados aumenta, sendo a membrana de Matrimid®5218 a que apresenta maior tensão de rutura.

Através da medição dos ângulos de contacto foi possível concluir que as MMMs com o CB N326 e as MMMs com CA Anguard®5 apresentam características hidrofílicas e à medida que a concentração de enchimento aumenta, maior o carácter hidrofílico associado à membrana.

Por último, os ensaios de permeação gasosa aos gases puros N₂, CH₄ e CO₂ permitiram concluir que as MMMs preparadas são significativamente mais permeáveis ao CO₂ que ao N₂ e ao CH₄. Para as MMMs incorporadas com o CB N326 a permeabilidade ao CO₂ aumenta com o aumento da percentagem de incorporação, exceto para a percentagem mais baixa testada (5% (p/p)). No que diz respeito às MMMs incorporadas com o CA Anguard®5 os resultados obtidos de permeabilidade ao CO₂ são superiores aos obtidos para o grupo de membranas anterior e o resultado mais elevado corresponde à membrana com 40 % (p/p) de CA Anguard®5.

Através dos resultados de permeabilidade obtidos e por comparação com a literatura usando a representação do limite superior de Robeson (*Robeson upper-bound*) para as separações CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, verificou-se que a preparação de MMMs com baixas percentagens de incorporação dos carvões CB N326 e CA Anguard®5 é mais vantajoso.

5. Trabalho futuro

No decorrer do trabalho desenvolvido foram surgindo algumas questões que pretendem dar continuidade e melhorar alguns dos aspetos relativos ao estudo efetuado:

- Realização de ensaios de permeação a temperaturas e pressões mais elevadas;
- Realização de ensaios de permeação utilizando misturas binárias que mimetizem a composição de correntes de pós-combustão e biogás;
- Explorar a incorporação de pequenas concentrações de carvão em polímeros mais flexíveis, como por exemplo, polietersulfona (PES).

6. Bibliografia

1. United Nations. *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change* (1998) - Disponível em <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>; Consultado em Julho de 2017
2. IPCC - *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*. (2013) - Disponível em <http://www.climatechange2013.org/>; Consultado em Julho de 2017
3. IPCC. *Climate Change 2014 - Synthesis Report*. (2014) - Disponível em <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>; Consultado em Julho de 2017
4. Abdul, F. *et al.* Pollution to solution : Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **71** (2017) 112–126
5. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/> (Consultado em Julho de 2017)
6. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/> (Consultado em Julho de 2017)
7. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data#Gas> (Consultado em Julho de 2017)
8. United Nations. *United Nations Framework Convention on Climate Change* (1992) - Disponível em <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf>; Consultado em Julho de 2017
9. <http://www.cop21paris.org/about/cop21/> (Consultado em Julho de 2017)
10. United Nations. *Paris agreement* (2015) - Disponível em http://unfccc.int/paris_agreement/items/9444.php; Consultado em Julho de 2017
11. Brunetti, A., Drioli, E., Moo, Y. & Barbieri, G. Engineering evaluation of CO₂ separation by membrane gas separation systems. *J. Memb. Sci.* **454** (2014) 305–315
12. Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S. & Wang, R. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation : A review. *Int. J. Greenh. Gas Control* **12** (2013) 84–107
13. Feron, P. H. M. & Hendriks, C. A. CO₂ Capture Process Principles and Costs. *Oil Gas Sci. Technol.* **60** (2005) 451–459
14. Leung, D. Y. C., Caramanna, G. & Maroto-valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39** (2014) 426–443
15. D'Alessandro, D. M. *et al.* Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49** (2010) 6058–6082
16. Spigarelli, B. P. & Kawatra, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *J. CO₂*

Util. **1** (2013) 69–87

17. IPCC. *Carbon Dioxide Capture and Storage* (2005) - Disponível em https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf; Consultado em Julho de 2017
18. Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M. & Songolzadeh, R. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions (Review Article). *Sci. World J.* (2014) - Disponível em <http://dx.doi.org/10.1155/2014/828131>; Consultado em Julho de 2017
19. Olajire, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy* **35** (2010) 2610–2628
20. Du, N., Park, H. B., Dal-Cin, M. M. & Guiver, M. D. Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations. *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 7306–7322
21. Cebrucean, D., Cebrucean, V. & Ionel, I. CO₂ Capture and Storage from Fossil Fuel Power Plants. *Energy Procedia* **63** (2014) 18–26
22. Hammond, G. P. & Spargo, J. The prospects for coal-fired power plants with carbon capture and storage : A UK perspective. *Energy Convers. Manag.* **86** (2014) 476–489
23. Langlois, P. *et al.* Carbon Dioxide Capture by Adsorption (Review). *J. Chem. Technol. Metall.* **51** (2016) 609–626
24. Hu, G. *et al.* Enzymatic carbon dioxide capture using a thermally stable carbonic anhydrase as a promoter in potassium carbonate solvents. *Chem. Eng. J.* **307** (2017) 49–55
25. Luis, P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario : Consequences and alternatives. *Desalination* **380** (2016) 93–99
26. Wilcox, J. *Carbon Capture*. Springer (2012)
27. Bansal, R. C. & Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group (2005)
28. Luis, P. & Bruggen, B. Van Der. The role of membranes in post- combustion CO₂ capture (Review). *Greenh. Gases Sci. Technol.* **3** (2013) 318–337
29. Keller, J. & Staudt, R. *Gas Adsorption Equilibria - Experimental Methods and Adsorption Isotherms*. Springer (2005)
30. IUPAC. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **11**, (1982)
31. Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworths (1987)
32. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by powders & porous solids - Principles, methodology and applications*. Academic Press (1999).

33. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders - Surfeca Area, Pore Size and Density (2004)
34. AlOthman, Z. A. A Review : Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)*. **5** (2012) 2874–2902
35. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* (2015)
36. Donohue, M. D. U. & Aranovich, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77** (1998) 137–152
37. Tylkowski, B. & Tsibranska, I. Overview of main techniques used for membrane characterization. *J. Chem. Technol. Metall.* **50** (2015) 3–12
38. Rashidi, N. A. & Yusup, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. *J. CO₂ Util.* **13** (2016) 1–16
39. <https://www.co2captureproject.org> - Three basic methods to separate gases (Consultado em Julho de 2017)
40. Valenzuela-Calahorro, C., Navarrete-guijosa, A., Stitou, M. & Cuerda-Correa, E. M. A comparative study of the adsorption equilibrium of progesterone by a carbon black and a commercial activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 5274–5280
41. Fitzer, E., Kochling, K. H., Boem, H. P. & Marsh, H. . Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 473–506
42. Long, C. M., Nascarella, M. A. & Valberg, P. A. Carbon black vs black carbon and other airborne materials containing elemental carbon : Physical and chemical distinctions. *Environ. Pollut.* **181** (2013) 271–286
43. Zappiello, C. D. *et al.* Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane *J. Braz. Chem. Soc.* **10** (2016) 1715–1726
44. <http://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html> (Consultado em Julho de 2017)
45. Esteves, I. A. A. C., Lopes, M. S. S., Nunes, P. M. C. & Mota, P. B. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* **62** (2008) 281–296
46. Pan, H. *et al.* Preparation and Characterization of Activated Carbons from Bamboo Sawdust and Its Application for CH₄ Selectivity Adsorption from a CH₄ / N₂ System. *Energy & Fuels* **30** (2016) 10730–10738
47. Rodriguez-reinoso, F., Martin-martinez, J. M., Prado-burguete, C. & Mcenaney, B. A Standard Adsorption Isotherm for the Characterization of Activated Carbons. *J. Phys. Chem.* **91** (1987)

48. Noble, R. D. & Stern, S. A. *Membrane Separation Technologies - Principles and Applications*. Ed.1. Elsevier (1995)
49. Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications*. Wiley (2004)
50. Noble, R. D. Perspectives on mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* **378** (2011) 393–397
51. Brunetti, A. *et al.* Thermally rearranged mixed matrix membranes for CO₂ separation : An aging study. *Int. J. Greenh. Gas Control* **61** (2017) 16–26
52. Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer (1991)
53. Chung, T., Ying, L., Li, Y. & Kulprathipanja, S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 483–507
54. Aroon, M. A., Ismail, A. F., Matsuura, T. & Montazer-Rahmati, M. M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Sep. Purif. Technol.* **75** (2010) 229–242
55. Ismail, A. F., Khulbe, K. C. & Matsuura, T. *Gas Separation Membranes - Polymeric and Inorganic*. Springer (2015)
56. Vinoba, M. *et al.* Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation : A review. *Sep. Purif. Technol.* **188** (2017) 431–450
57. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* **320** (2008) 390–400
58. Bakhtiari, O., Mosleh, S., Khosravi, T. & Mohammadi, T. Preparation , Characterization and Gas Permeation of Polyimide Mixed Matrix Membranes. *J. Membr. Sci. Technol.* **1** (2011) 1–8
59. Salleh, W. N. W. & Ismail, A. F. Carbon membranes for gas separation processes: Recent progress and future perspective (Review). *J. Membr. Sci. Res.* **1** (2015) 2–15
60. Ismail, A. F., Rana, D., Matsuura, T. & Foley, H. C. *Carbon-based Membranes for Separation Processes*. Springer (2011)
61. Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Memb. Sci.* **62** (1991) 165–185
62. Portela, A. Tese de mestrado - Caraterização de Metal Organic Frameworks (MOFs) e Carvão Ativado como meio para purificação do Biogás – Aplicações em adsorção e permeação (2016)
63. Esteves, I. A. A. C. Tese de doutoramento: Gas Separation Processed by Integrated Adsorption And Permeation Technologies (2005)
64. Yong, W. F. *et al.* Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **407–408** (2012) 47–57

65. Comer, A. C., Kalika, D. S., Rowe, B. W., Freeman, B. D. & Paul, D. R. Dynamic relaxation characteristics of Matrimid polyimide. *Polymer (Guildf)*. **50** (2009) 891–897
66. Cocchi, G., Baschetti, M. G., De Angelis, M. G. & Doghieri, F. Solubility of dichloromethane in matrimid5218: Measurement and modelling through the non equilibrium thermodynamics of glassy polymer (NET-GP) approach. *Procedia Eng*. **44** (2012) 1739–1740
67. Venkatasubramanian, A. Tese de doutoramento: Molecular Adsorption and Diffusion Properties of Polymeric and Microporous Materials via Quartz Crystal Microbalance Techniques (2013)
68. Wessling, M., Strathmann, H., Bos, A. & Pünt, I. G. M. Plasticization-Resistant Glassy Polyimide Membranes for CO₂/CH₄ Separations. *Sep. Purif. Technol.* **14** (1998) 27–39
69. Rowe, B. W., Freeman, B. D. & Paul, D. R. Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. *Polymer (Guildf)*. **50** (2009) 5565–5575
70. Huntsman. Advanced Materials Technical Datasheet - Matrimid®5218/Matrimid®9725. 1–7. (Disponível em <http://www.aralditematerials.com/us/tds/591-matrimid-5218-9725-us-e-new/file.html>; Consultado em Julho de 2017) (2015)
71. Bos, A., Punt, I. G. M., Wessling, M. & Strathmann, H. Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations. **14** (1998) 27–39
72. Sanders, D. F. *et al.* Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future : A review. *Polymer (Guildf)*. **54** (2013) 4729–4761
73. Wind, J. D., Paul, D. R. & Koros, W. J. Natural gas permeation in polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* **228** (2004) 227–236
74. Nistor, C., Shishatskiy, S., Popa, M. & Nunes, S. P. Composite membranes with cross-linked matrimid selective layer for gas separation. *Environ. Eng. Manag. J.* **7** (2008) 653–660
75. Shishatskiy, S., Nistor, C., Popa, M., Nunes, S. P. & Peinemann, K. V. Polyimide asymmetric membranes for hydrogen separation: Influence of formation conditions on gas transport properties. *Adv. Eng. Mater.* **8** (2006) 390–397
76. Naseri, M., Mousavi, S. F., Mohammadi, T. & Bakhtiari, O. Synthesis and gas transport performance of MIL-101/Matrimid mixed matrix membranes. *J. Ind. Eng. Chem.* **29** (2015) 249–256
77. Sterescu, D. M. Tese de doutoramento: Fullerene and dendrimer based nano-composite gas separation membranes (2007)
78. Ning, X. & Koros, W. J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon N. Y.* **66** (2014) 511–522
79. Dorosti, F., Omidkhah, M. & Abedini, R. Fabrication and characterization of Matrimid/MIL-53 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation. *Chem. Eng. Res. Des.* **92** (2014) 2439–2448

80. Zhang, Y., Musselman, I. H., Ferraris, J. P. & Balkus, K. J. Gas permeability properties of Matrimid membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS. *J. Memb. Sci.* **313** (2008) 170–181
81. Zhao, H. Y. *et al.* Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO₂. *J. Memb. Sci.* **320** (2008) 179–184
82. Vu, D. Q., Koros, W. J. & Miller, S. J. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results. *J. Memb. Sci.* **211** (2003) 311–334
83. Tin, P. S. *et al.* Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes. *J. Memb. Sci.* **225** (2003) 77–90
84. David, O. C., Gorri, D., Nijmeijer, K., Ortiz, I. & Urriaga, A. Hydrogen separation from multicomponent gas mixtures containing CO, N₂ and CO₂ using matrimid asymmetric hollow fiber membranes. *J. Mater. Sci.* **419–420** (2012) 49–56
85. Huang, Y. & Paul, D. R. Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 2342–2347
86. David, O. C., Gorri, D., Urriaga, A. & Ortiz, I. Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane. *J. Memb. Sci.* **378** (2011) 359–368
87. Zhao, H. Y., Cao, Y. M., Ding, X. L., Zhou, M. Q. & Yuan, Q. Effects of cross-linkers with different molecular weights in cross-linked Matrimid 5218 and test temperature on gas transport properties. *J. Memb. Sci.* **323** (2008) 176–184
88. Sanders, D. F. *et al.* Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer (Guildf)*. **54** (2013) 4729–4761
89. David, O. C. Tese de doutoramento: Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams (2012).
90. Scholes, C. A. *et al.* The effects of minor components on the gas separation performance of membranes for carbon capture. *Energy Procedia* **4** (2011) 681–687
91. Akber Hassan, W. A. & Jiang, X. Improved CO₂ separation performance of Matrimid®5218 membrane by addition of low molecular weight polyethylene glycol. *Greenh. Gases Sci. Technol.* **5** (2015) 1–15
92. webbook.nist.gov (Consultado em Julho de 2017)
93. Lyubchyk, A., Esteves, I. A. A. C., Cruz, F. J. A. L. & Mota, P. B. Experimental and Theoretical Studies of Supercritical Methane Adsorption in the MIL-53 (Al) Metal Organic Framework. *J. Phys. Chem.* **115** (2011) 20628–20638
94. Ribeiro, R. P. P. L., Silva, R. J. S., Esteves, I. A. A. C. & Mota, J. P. B. Development,

- Construction, and Operation of a Multisample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium. **92 (2015)** 757–761
95. Gumma, S. & Talu, O. Net adsorption: A thermodynamic framework for supercritical gas adsorption and storage in porous solids. *Langmuir* **26 (2010)** 17013–17023
 96. Gallagher, P. K. *Handbook of thermal analysis and calorimetry - Volume 3*. Ed.1. Elsevier (2002)
 97. R. Sandler, S., Karo, W., Bonesteel, J. & Pearce, E. M. *Polymer synthesis and characterization - A laboratory manual*. Academic Press (1998)
 98. Cussler, E. L. *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. Ed.3. Cambridge (2007)
 99. Miao, X. *et al.* Highly crystalline graphene / carbon black composite counter electrodes with controllable content : Synthesis , characterization and application in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **96 (2013)** 155–163
 100. Kruk, M., Li, Z., Jaroniec, M. & Betz, W. R. Nitrogen Adsorption Study of Surface Properties of Graphitized Carbon Blacks. *Langmuir* **15 (1999)** 1435–1441
 101. Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguete, C. & McEnaney, B. A Standard Adsorption Isotherm for the Characterization of Activated Carbons. *J. Phys. Chem.* **91 (1987)** 515–516
 102. McDermot, H. L. & Lawton, B. E. The adsorption of nitrogen by carbon black and graphite. *Can. J. Chem.* **34 (1956)** 769–774
 103. Nakai, K. *et al.* High resolution N₂ adsorption isotherms by graphitized carbon black and nongraphitized carbon black - alpha-Curves, adsorption enthalpies and entropies. *J. Colloid Interface Sci.* **351 (2010)** 507–514
 104. Strzemiescka, B., Voelkel, A., Donate-robles, J. & Martín-martínez, J. M. Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS , XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis. *Appl. Surf. Sci.* **316 (2014)** 315–323
 105. Yakout, S. M. & Sharaf El-Deen, G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arab. J. Chem.* **9 (2016)** 1155–1162
 106. Martins, D. *et al.* Low Temperature Adsorption Versus Pore Size in Activated Carbons - *Internacional Cryocooler Conference (2008)* 567–574
 107. Sanches, N. Tese de mestrado: Desenvolvimento de Membranas para Separação de Gases contendo MOFs (Metal Organic Frameworks) (2012) - Disponível em <https://run.unl.pt/handle/10362/7729>
 108. Nabais, A. R. Tese de mestrado: Preparação e caracterização de membranas de matriz mista para separação de CO₂ (2016) - Disponível em <https://run.unl.pt/handle/10362/19710>

109. Rodrigues, C. Tese de mestrado: Preparação de novas membranas com MOF's e líquidos iónicos para aplicação em processos de captura de CO₂ (2013) - Disponível em <https://run.unl.pt/handle/10362/11360>
110. Chung, T. S., Guo, W. F. & Liu, Y. Enhanced Matrimid membranes for pervaporation by homogenous blends with polybenzimidazole (PBI). *J. Memb. Sci.* **271** (2006) 221–231
111. Jiang, L. Y. & Chung, T. S. Beta-Cyclodextrin containing Matrimid sub-nanocomposite membranes for pervaporation application. *J. Memb. Sci.* **327** (2009) 216–225
112. Fatyeyeva, K. *et al.* Effect of cold plasma treatment on surface properties and gas permeability of polyimide films. *RSC Adv.* **4** (2014) 31036–31046
113. Spahis, N., Dellali, M. & Mahmoudi, H. Synthesis and characterization of polymeric/activated carbon membranes. *Procedia Eng.* **33** (2012) 47–51
114. Eltom, A. E., Paulo, M., Lessa, F., José, M. & Carlos, J. Production & Characterization of Activated Carbon Membranes. *J. Mater. Res. Technol.* **1** (2012) 80–83
115. Zhang, S., Li, Q., Liu, Y., Wu, C. & Guo, W. Polytetrafluoroethylene (PTFE)/carbon black (CB) microporous membranes produced from PTFE/CB composite particles prepared by heterocoagulation process. *High Perform. Polym.* (2016) 1–9
116. Safak Boroglu, M., Ugur, M. & Boz, I. Enhanced gas transport properties of mixed matrix membranes consisting of Matrimid and RHO type ZIF-12 particles. *Chem. Eng. Res. Des.* (2017)

Anexo I

Tabela 6 - Seletividade ideal CO₂/N₂, para as membranas com concentrações de 0%, 5%, 10%, 20% e 30 % (p/p) de CB N326

% CB N326	Seletividade CO ₂ /N ₂
0	6.34
5	1.33
10	1.40
20	1.60
30	9.71

Tabela 7 - Seletividade ideal para os pares gasosos CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para as membranas com concentrações de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (p/p) de CA Anguard®5

% CA Anguard®5	Seletividade CO ₂ /CH ₄	Seletividade CO ₂ /N ₂
0	8.53	6.34
10	49.90	40.61
20	25.12	16.00
30	8.61	9.22
40	27.44	37.44
50	3.03	6.99