

# **Espumas poliméricas de polímero de líquido iónico como membranas assimétricas para separação de gases**

**Filipe dos Santos Soares Alves Marques**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

Orientadores:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira

Prof. Dr. Miguel Ângelo Joaquim Rodrigues

**Júri:**

Presidente: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Teresa Nogueira Leal da Silva Duarte

Vogal: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira

Vogal: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Clara Lopes Marques

**Novembro 2021**



## **Declaração**

Eu, Filipe dos Santos Soares Alves Marques, declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.



## **Agradecimentos**

Com a conclusão deste trabalho, termina uma das etapas mais importantes da minha vida, não só a nível académico, mas também a nível pessoal. Durante o meu percurso no Instituto Superior Técnico, passei por momentos altos e baixos e ambos contribuíram para a pessoa que sou hoje.

Quero agradecer a todos os que me ajudaram durante o meu percurso académico, nomeadamente aos professores que tive o prazer de conhecer e que me passaram o seu conhecimento.

Agradeço à Professora Isabel Marrucho e ao Professor Miguel Rodrigues pela oportunidade concedida, pela confiança e pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço, também, à Bruna Soares e Andreia Gouveia, pela disponibilidade e paciência em esclarecer as minhas dúvidas e pela ajuda e conselhos dados ao longo do trabalho.

Por último, agradeço à minha mãe, ao meu pai e aos meus avós, pelo apoio incondicional, que me ajudou a persistir durante esta fase da minha vida, especialmente nos momentos mais difíceis.



## Resumo

Um dos principais problemas da atualidade são as alterações climáticas causadas pela crescente quantidade de gases de efeito de estufa na atmosfera, nomeadamente o CO<sub>2</sub>. Enquanto se desenvolvem processos mais limpos, é importante a mitigação dos efeitos causados pelos processos já implementados.

Líquidos iónicos (LIs) e Polímeros de Líquidos iónicos (PLIs) são materiais com uma enorme versatilidade ao nível químico, o que permite o desenho de estruturas químicas tendo em vista uma determinada aplicação. Já foi demonstrado na literatura que determinadas famílias de LI possuem uma elevada afinidade para o CO<sub>2</sub>, sendo, portanto, materiais de eleição a testar na preparação de membranas para separação de CO<sub>2</sub>.

Este trabalho foca-se na preparação de membranas assimétricas de PLI e PLI+LI para separação de gases, recorrendo ao método de inversão de fase assistida por CO<sub>2</sub> supercrítico, um solvente cada vez mais utilizado em processos denominados 'verdes' como alternativa a solventes comuns.

Foi possível obter membranas de PLI com permeabilidades elevadas, mas eficiências de separação unitárias, sendo difícil obter membranas assimétricas. Destacam-se os seguintes parâmetros de processamento: temperatura e pressão, velocidade de pressurização e despressurização, tempo de processamento e concentração/volume da solução PLI e PLI+LI.

Em termos de barreira à separação de gases, apenas foi possível medir uma membrana, de forma a obter as suas propriedades de permeação de gases, apresentando permeabilidades e permeâncias muito elevadas em relação aos dois gases testados (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), o que se traduz numa seletividade baixa, concluindo que apenas foi possível preparar uma membrana porosa.

**Palavras-chave:** Separação de CO<sub>2</sub>, Membranas, Líquidos Iónicos, Polímeros de Líquidos Iónicos, Método de inversão de fase, CO<sub>2</sub> supercrítico.





## Abstract

One of the main problems today is climate change caused by the growing amount of greenhouse gases in the atmosphere, namely CO<sub>2</sub>. While developing cleaner processes, it is important to mitigate the effects caused by the processes already in place.

Ionic Liquids (ILs) and Ionic Liquid Polymers (PLIs) are materials with enormous versatility at the chemical level, which allows the design of chemical structures for a particular application. It has already been shown in the literature that certain IL families have a high affinity for CO<sub>2</sub> and are therefore materials of choice to be tested in the preparation of membranes for CO<sub>2</sub> separation.

This work focuses on the preparation of asymmetric PIL and PIL+IL membranes for gas separation, using the phase inversion method assisted by supercritical CO<sub>2</sub>, a solvent increasingly used in so-called 'green' processes as an alternative to common solvents.

It was possible to obtain PIL membranes with high permeabilities, but unitary separation efficiencies, being difficult to obtain asymmetric membranes. The following processing parameters stand out: temperature and pressure, pressurization and depressurization speed, processing time and concentration/volume of the PIL and PIL+IL solution.

In terms of gas separation barrier, it was only possible to measure one membrane, in order to obtain its gas permeation properties, presenting very high permeabilities and permeances compared to the two tested gases (CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>), which translates into a low selectivity, concluding that it was only possible to prepare a porous membrane.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> Separation, Membranes, Ionic Liquids, Polymers of Ionic Liquids, Phase Inversion Method, Supercritical CO<sub>2</sub>.



# Índice

<b>Lista de Figuras</b> .....	1
<b>Lista de Tabelas</b> .....	3
<b>Lista de Símbolos e Abreviaturas</b> .....	5
<b>1. Introdução</b> .....	7
1.1. Emissões de CO <sub>2</sub> .....	7
1.2. Captura de CO <sub>2</sub> .....	8
1.3. Separação de CO <sub>2</sub> .....	10
1.4. Líquidos Iônicos .....	10
1.5. Polímeros de Líquidos Iônicos .....	11
1.6. Líquidos Iônicos em Membranas para Separação de Gases .....	12
1.7. Transporte de Gases em Membranas Densas .....	12
1.8. Produção de Membranas Assimétricas através de CO <sub>2</sub> supercrítico .....	14
1.9. Estado da Arte de Membranas formadas através de CO <sub>2</sub> supercrítico .....	15
1.10. Objetivo .....	16
<b>2. Preparação das Membranas Assimétricas</b> .....	19
2.1. Síntese do Polímero de Líquido Iônico .....	19
2.2. Seleção do Solvente .....	20
2.3. Preparação de Soluções .....	21
2.4. Reagentes .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
2.5. Material de Laboratório .....	21
2.6. Preparação de Membranas .....	23
2.6.1. Método Descontínuo .....	24
2.6.2. Método Contínuo .....	24
2.6.3. Parâmetros de Processamento .....	25
2.6.4. Limitações Experimentais .....	25
2.6.5. Ensaio Laboratoriais .....	26
2.7. Medição de Membranas no Equipamento Time-Lag .....	28
<b>3. Resultados</b> .....	31
3.1. Ensaio na Célula de Menor Volume .....	31
3.1.1. Ensaio Iniciais - Teste do Volume de Solução .....	31
3.1.2. Admissões Múltiplas de CO <sub>2</sub> .....	32
3.1.3. Concentração de Solução .....	33
3.1.4. Tempo de Pressurização .....	34
3.1.5. Passagem ao Método Contínuo e Redução de Espessura .....	35
3.1.6. Introdução de Líquidos Iônicos .....	37
3.2. Ensaio na Célula de Maior Volume .....	40
3.2.1. Ensaio Iniciais - Teste do Volume de Solução .....	40
3.2.2. Redução de Temperatura e Aumento de Concentração .....	41

3.3.	Análise SEM .....	43
3.3.1.	Comparação entre Membranas de PLI .....	43
3.3.2.	Comparação entre Membranas de PLI+LI .....	45
3.3.3.	Comparação entre Membranas de PLI e PLI+LI .....	46
3.4.	Medições no Equipamento Time-Lag .....	46
<b>4.</b>	<b>Conclusões e Trabalho Futuro</b> .....	<b>51</b>
<b>5.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>53</b>
<b>6.</b>	<b>Anexos</b> .....	<b>55</b>
6.1.	Resultados Experimentais do Método Time-Lag .....	55

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Contribuição dos gases de efeito de estufa para o desequilíbrio no aquecimento atmosférico comparativamente ao ano de 1750 [1].	7
<b>Figura 2:</b> Emissões mundiais de CO <sub>2</sub> por país desde 1959 até 2020 [2].	8
<b>Figura 3:</b> Diagrama esquemático da geração de energia baseada em combustíveis fósseis (a), sistema de captura pós-combustão (b), pré-combustão (c) e oxi-combustão (d) [3].	9
<b>Figura 4:</b> Mecanismo Solução-Difusão separado em 3 fases.	13
<b>Figura 5:</b> Esquema de processo alternativo para a preparação de membranas assimétricas através de CO <sub>2</sub> supercrítico.	16
<b>Figura 6:</b> Estrutura do Polímero de Líquido Iônico Poly[Py <sub>11</sub> ][NTf <sub>2</sub> ].	19
<b>Figura 7:</b> Esquema da reação de troca iônica de Poly[Py <sub>11</sub> ][Cl] para Poly[Py <sub>11</sub> ][NTf <sub>2</sub> ].	20
<b>Figura 8:</b> Polímero de Líquido Iônico [Py <sub>11</sub> ][NTf <sub>2</sub> ] em granulado.	20
<b>Figura 9:</b> Esquema do equipamento utilizado para a preparação de membranas através da inversão de fase assistida por ScCO <sub>2</sub> .	22
<b>Figura 10:</b> Cilindro de 2,320 mm: A - Alimentação; B - Saída; C - Parte inferior do cilindro; D - Parte superior do cilindro e coroa superior de Teflon; E - Janela de quartzo; F - Coroa inferior de Teflon.	22
<b>Figura 11:</b> Equipamento montado com cilindro de 2,320 mm: A - Ligação ao barómetro; B - Ligação ao termopar; C - Alimentação de CO <sub>2</sub> ; D - Válvula de regulação de saída.	23
<b>Figura 12:</b> Cilindro de 5,455 mm: A - Parte inferior do cilindro; B - Camisa de aquecimento; C - Parte superior do cilindro; D - Janela de quartzo e coroa de Teflon; E - Saída; F - Alimentação.	23
<b>Figura 13:</b> Esquema do equipamento com o método time-lag implementado.	29
<b>Figura 14:</b> Membranas de PLI obtidas a partir de uma solução de 15% (v/v) a 40°C e 110 bar com pressurização e despressurização em 1 minuto: 6 - Volume de 0,5 mL e processamento em 30/15 minutos; 7 - Volume de 1,0 mL e processamento em 30/15/15 minutos.	32
<b>Figura 15:</b> Membranas de PLI obtidas a partir de 1,0 mL de uma solução de 20% (v/v) a 40°C, 110 bar, despressurização em 4 minutos e processamento em 30 minutos com o acréscimo de duas admissões de 15 minutos: 8 - Pressurização em 1 minuto; 9 - Pressurização em 4 minutos.	33
<b>Figura 16:</b> Membranas de PLI obtidas a partir de 1,5 mL de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, despressurização em 4 minutos e processamento em 30 minutos com o acréscimo de duas admissões de 15 minutos: 10 - Pressurização em 4 minutos; 11 - Pressurização em 6 minutos; 12/13 - Pressurização em 8 minutos.	34
<b>Figura 17:</b> Membrana de PLI obtida a partir de 1,0 mL de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 6 minutos e processamento em 20 minutos com o acréscimo de duas admissões de 10 minutos.	35
<b>Figura 18:</b> Membranas de PLI obtidas a 40°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos e despressurização em 6 minutos: 15/16 - Concentração de 15% (v/v), volumes de 1,0/0,6 mL, processamento descontínuo em 10 minutos e contínuo em 30/20 minutos; 17/18/19 - Concentração de 15% (v/v), volumes de 1,0/0,8/0,6 mL, processamento descontínuo em 10 minutos e contínuo em 30/25/20 minutos.	36

<b>Figura 19:</b> Membranas de PLI obtidas a partir de 0,6 mL de uma solução de 10% (v/v) a 40°C e 110 bar: 20/21 - Pressurização em 5/15 minutos, despressurização em 3/10 minutos, processamento descontínuo em 5/15 minutos e processamento contínuo em 10/30 minutos.....	37
<b>Figura 20:</b> Catiões e ânions de líquido iônico utilizados em laboratório: [C <sub>4</sub> mpyr] <sup>+</sup> , [C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup> e [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .	38
<b>Figura 21:</b> Membranas de PLI+LI obtidas a partir de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos e processamento descontínuo em 15 minutos e contínuo em 25 minutos: 22/23/24 - LI com o catião [C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup> , volumes de 0,75/1,0/1,0 mL e despressurização em 6/6/10 minutos; 25/26/27 - LI com o catião [C <sub>4</sub> mpyr] <sup>+</sup> , volumes de 0,75/1,0/1,0 mL e despressurização em 6/6/10 minutos. ....	39
<b>Figura 22:</b> Membranas de PLI+LI obtidas a partir de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, pressurização e despressurização em 10 minutos e processamento em três admissões de 20 minutos: 28 - LI com o catião [C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup> ; 29 - LI com o catião [C <sub>4</sub> mpyr] <sup>+</sup> .....	39
<b>Figura 23:</b> Membranas de PLI obtidas a partir de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar e despressurização em 15 minutos: 30 - Volume de 3,4 mL, pressurização em 15 minutos e processamento em 120 minutos; 31 - Volume de 4,4 mL, pressurização em 30 minutos e processamento em 150 minutos; 32 - Volume de 5,6 mL, pressurização em 30 minutos e processamento em duas admissões de 60 minutos. ....	40
<b>Figura 24:</b> Membrana de PLI obtida a partir de 0,4 mL de uma solução de 15% (v/v) a 35°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 15 e processamento com duas admissões de 20 minutos. ....	41
<b>Figura 25:</b> Membranas de PLI obtidas a 35°C, 110 bar, pressurização em 90 minutos e despressurização em 30 minutos: 34 - Volume de 4,0 mL, processamento com duas admissões de 40 minutos; 35 - Volume de 5,0 mL, processamento com duas admissões de 50 minutos; 36/37 - Volume de 2,0 mL, processamento com duas admissões de 20 minutos; 38 - Volume de 3,0 mL, processamento com duas admissões de 30 minutos. ....	42
<b>Figura 26:</b> Secção transversal das membranas relativas aos ensaios 19 a 21.....	43
<b>Figura 27:</b> Superfície superior das membranas relativas aos ensaios 19 a 21. ....	44
<b>Figura 28:</b> Superfície inferior das membranas relativas aos ensaios 20 e 21. ....	44
<b>Figura 29:</b> Secção transversal e superfícies superiores/inferiores das membranas relativas aos ensaios 24 e 27.....	45
<b>Figura 30:</b> Gráfico da pressão do permeado ao longo do tempo de medição para a membrana 38 relativamente ao gás N <sub>2</sub> .....	47
<b>Figura 31:</b> Gráfico da pressão do permeado ao longo do tempo de medição para a membrana 38 relativamente ao gás CO <sub>2</sub> . ....	47

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Condições experimentais dos ensaios realizados na célula pequena a partir de soluções de PLI. ....	27
<b>Tabela 2:</b> Condições experimentais dos ensaios realizados na célula pequena a partir de soluções de PLI+LI. ....	28
<b>Tabela 3:</b> Condições experimentais dos ensaios realizados na célula grande a partir de soluções de PLI. ....	28
<b>Tabela 4:</b> Condições experimentais dos ensaios 1 a 5: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 1 minuto e processamento em 45 minutos. ....	31
<b>Tabela 5:</b> Condições experimentais dos ensaios 6 e 7: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 1 minuto e processamento em 30 minutos, com o acréscimo de uma e duas admissões de 15 minutos. ....	32
<b>Tabela 6:</b> Condições experimentais dos ensaios 8 e 9: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 1/4 minutos e processamento em 30 minutos, com o acréscimo de duas admissões de 15 minutos. ....	33
<b>Tabela 7:</b> Condições experimentais dos ensaios 10 a 14: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 4/6/8 minutos, despressurização em 4/6 minutos e processamento em 30/20 minutos, com o acréscimo de duas admissões de 15/10 minutos. ....	34
<b>Tabela 8:</b> Condições experimentais dos ensaios 15 a 19: método contínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 6 minutos, processamento descontínuo em 10 minutos e processamento contínuo em 20/25/30 minutos. ....	36
<b>Tabela 9:</b> Condições experimentais dos ensaios 20 e 21: método contínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 5/15 minutos, despressurização em 3/10 minutos, processamento descontínuo em 5/15 minutos e processamento contínuo em 10/30 minutos. ....	37
<b>Tabela 10:</b> Condições experimentais dos ensaios 22 a 27 para ambos os LIs: método contínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 6/10 minutos, processamento descontínuo em 15 minutos e processamento contínuo em 25 minutos. ....	38
<b>Tabela 11:</b> Condições experimentais dos ensaios 28 e 29 para ambos os LIs: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 10 minutos e processamento com três admissões de 20 minutos. ....	39
<b>Tabela 12:</b> Condições experimentais dos ensaios 30 a 32: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 15/30 minutos, despressurização em 15 minutos e processamento em 120/150 minutos. ....	40
<b>Tabela 13:</b> Condições experimentais do ensaio 33: método descontínuo, temperatura de 35°C, pressão de 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 15 minutos e processamento com duas admissões de 20 minutos. ....	41

<b>Tabela 14:</b> Condições experimentais dos ensaios 34 a 38: método descontínuo, temperatura de 35°C, pressão de 110 bar, pressurização em 90 minutos, despressurização em 30 minutos e processamento com duas admissões de 20/30/40/50 minutos. ....	42
<b>Tabela 15:</b> Temperatura e pressão média na célula, pressão de alimentação, declive ( $m$ ), ordenada na origem ( $a$ ) e time-lag ( $tL$ ) dos 3 ensaios realizados e a sua média para os 2 gases testados. ....	48
<b>Tabela 16:</b> Permeabilidade ( $P$ ) e permeância ( $\mathcal{P}$ ) da membrana 38 e difusividade ( $D$ ) na membrana 38 nos ensaios realizados e a sua média para os 2 gases testados.....	48
<b>Tabela 17:</b> Seletividades ( $\alpha$ ) da membrana 38 nos ensaios realizados para os 2 gases testados. ....	49
<b>Tabela 18:</b> Valores de temperaturas e pressões e as respetivas médias e desvios padrão relativos ao $N_2$ . ....	55
<b>Tabela 19:</b> Valores de temperaturas e pressões e as respetivas médias e desvios padrão relativos ao $CO_2$ . ....	55
<b>Tabela 20:</b> Valores de declive ( $m$ ), ordenada na origem ( $a$ ), e parâmetro time-lag ( $tL$ ) e as respetivas médias e desvios padrão relativos ao $N_2$ . ....	55
<b>Tabela 21:</b> Valores de declive ( $m$ ), ordenada na origem ( $a$ ), e parâmetro time-lag ( $tL$ ) e as respetivas médias e desvios padrão relativos ao $CO_2$ . ....	56
<b>Tabela 22:</b> Constantes utilizadas no Método Time-Lag. ....	56



# Lista de Símbolos e Abreviaturas

## Símbolos

$\% v/v$  - Percentagem volume de soluto / volume de solução

$A_{célula}$  - Área da célula

$a$  - Interceção

$C$  - Concentração

$D$  - Difusividade

$J$  - Fluxo

$l_{membrana}$  - Espessura da membrana

$m$  - Declive

$P$  - Permeabilidade

$p$  - Pressão

$p_{alim}$  - Pressão da alimentação

$p_{média}$  - Pressão média

$\Delta p$  - Diferença de pressão

$Q$  - Permeância

$R$  - Constante dos gases perfeitos

$S$  - Solubilidade

$T$  - Temperatura

$T_{média}$  - Temperatura Média

$t_L$  - Time-Lag

$t_{desp}$  - Tempo de Despressurização

$t_{pres}$  - Tempo de Pressurização

$t_{proc}$  - Tempo de Processamento

$V$  - Volume

$V_{molar}$  - Volume molar

$V_{perm}$  - Volume do permeado

$\alpha_{ij}$  - Seletividade de  $i$  em relação a  $j$

## Abreviaturas

CCS - *Carbon Capture and Storage*

DCM - Diclorometano

DMSO - Dimetilsulfóxido

DMAC - Dimetilacetamida

DMF - Dimetilformamida

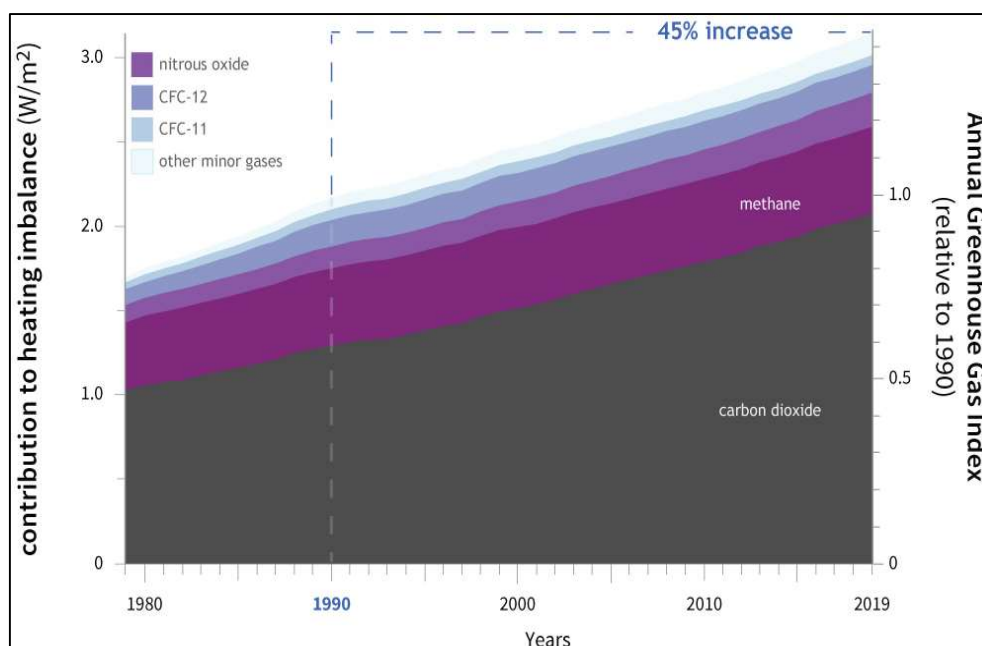
ESA - *Electric Swing Adsorption*

GEE - Gases de Efeito de Estufa  
IGCC - *Integrated Gasification Combined Cycle*  
LIs - Líquidos Iônicos  
NMP - Metilpirrolidona  
PSA - *Pressure Swing Adsorption*  
PLIs - Polímeros de Líquidos Iônicos  
ScCO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> Supercrítico  
SILMs - *Supported Ionic Liquids Membranes*  
SEM - *Scanning Electron Microscopy*  
TEP - Fosfato de trietil  
TSA - *Temperature Swing Adsorption*  
C<sub>4</sub>mpyr - 1-butil-1-metilpirrolidínio  
C<sub>2</sub>mim - 1-etil-3-metilimidazólio  
CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono  
CH<sub>4</sub> - Metano  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O - Acetona  
Cl - Cloro  
H<sub>2</sub> - Hidrogénio Molecular  
Li - Lítio  
N<sub>2</sub> - Azoto Molecular  
NTf<sub>2</sub> - Bis(trifluorometilsulfonil)imida  
O<sub>2</sub> - Oxigénio Molecular  
Pyr<sub>11</sub> - Dialildimetilamónio  
Poly[Pyr<sub>11</sub>][Cl] - Poli(cloreto de dialildimetilamónio)

# 1. Introdução

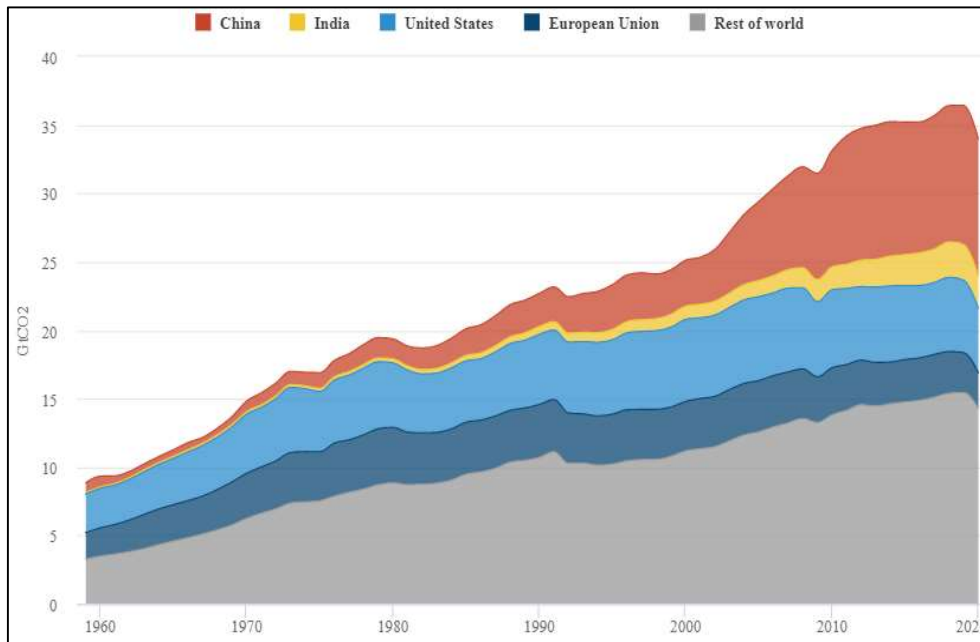
## 1.1. Emissões de CO<sub>2</sub>

Uma das principais preocupações do século XXI passa pelo aumento da quantidade de gases de efeito de estufa (GEE) na atmosfera terrestre e consequente aquecimento global. A superfície terrestre é aquecida pelo sol e liberta continuamente calor, sendo que, ao contrário do oxigénio e azoto, os compostos maioritários da atmosfera, os GEE tratam-se de gases que absorvem e irradiam este calor [1]. Sem este efeito de estufa, a temperatura terrestre seria muito inferior, no entanto, nos últimos anos, a concentração de GEE (especialmente CO<sub>2</sub>) tem vindo a aumentar na atmosfera, provocando o aquecimento global.



**Figura 1:** Contribuição dos gases de efeito de estufa para o desequilíbrio no aquecimento atmosférico comparativamente ao ano de 1750 [1].

As emissões de CO<sub>2</sub> têm vindo a aumentar nos últimos anos, sendo cerca de 25 mil milhões de toneladas métricas no ano 2000 e cerca de 37 mil milhões de toneladas métricas em 2019, descendo ligeiramente em 2020, devido à pandemia causada pelo novo coronavírus [2]. Os principais países responsáveis pelas elevadas emissões de CO<sub>2</sub> são a China, os Estados Unidos da América e a Índia, contabilizando cerca de 50% das emissões mundiais.



**Figura 2:** Emissões mundiais de CO<sub>2</sub> por país desde 1959 até 2020 [2].

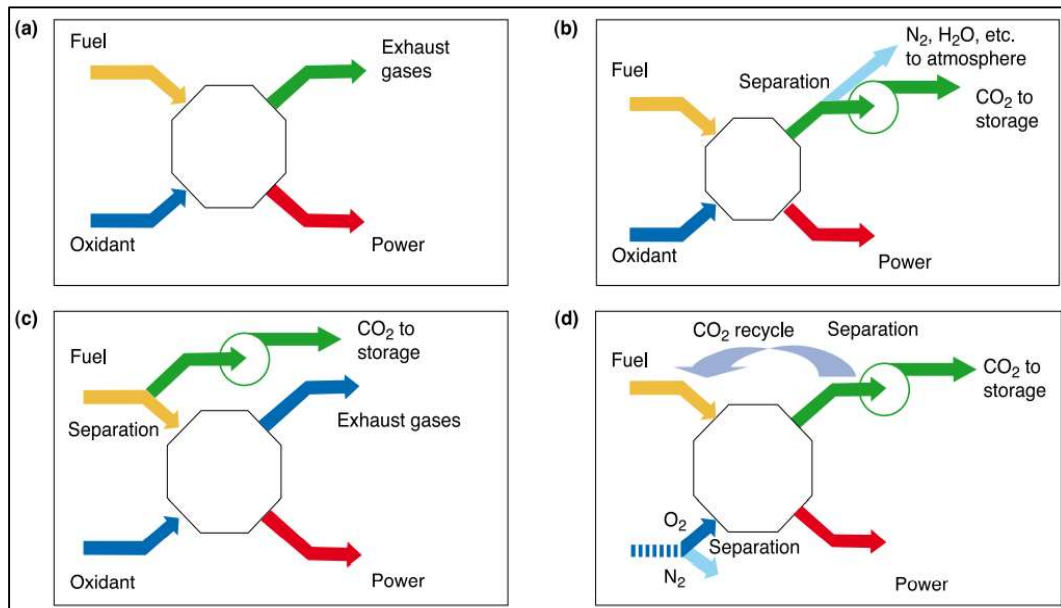
## 1.2. Captura de CO<sub>2</sub>

Tendo em conta as crescentes emissões de CO<sub>2</sub> e os seus efeitos no planeta, torna-se imperativo implementar medidas ambientalmente responsáveis e desenvolver fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis, como as energias renováveis (eólica, solar, etc.). No entanto, este processo de transição é demorado e, como os combustíveis fósseis são a fonte de energia mais viável do ponto de vista económico, fator determinante para as economias em crescimento, é necessário desenvolver processos de mitigação até as energias renováveis se tornarem mais atrativas do ponto de vista económico.

Processos de captura e separação de CO<sub>2</sub> tratam-se de processos bastante atrativos atualmente, devido ao potencial de reduzir as crescentes emissões de CO<sub>2</sub>.

Nos processos de CSS, o passo mais dispendioso é a captura e a compressão do CO<sub>2</sub>, contabilizando cerca de 75% do custo total do processo.

Destacam-se, atualmente, 3 processos de captura de CO<sub>2</sub>: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão.



**Figura 3:** Diagrama esquemático da geração de energia baseada em combustíveis fósseis (a), sistema de captura pós-combustão (b), pré-combustão (c) e oxí-combustão (d) [3].

O processo de pós-combustão, como o nome indica, consiste na separação do CO<sub>2</sub> presente no gás de combustão, composto maioritariamente por N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> [3]. O combustível é queimado na presença de ar e o calor gerado é utilizado na produção de vapor de alta pressão, o qual é utilizado para gerar eletricidade através de turbinas. A separação de CO<sub>2</sub> dos restantes componentes é efetuada recorrendo a solventes químicos [4]. A principal vantagem deste processo é o facto de poder ser adaptado a indústrias já em funcionamento, no entanto, ainda apresenta eficiências reduzidas para o custo de implementação, pelo que é necessária investigação em duas áreas cruciais: absorventes e membranas [4].

No processo de pré-combustão, o combustível é pré-processado com vapor e ar/oxigénio, de forma a obter uma mistura de CO e H<sub>2</sub>, conhecida como gás de síntese (*syngas*) [3]. Esta mistura pode ser processada novamente com vapor de forma a converter o CO em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, obtendo-se, depois de separação, uma corrente praticamente pura de H<sub>2</sub> e uma outra corrente maioritariamente composta por CO<sub>2</sub> [3,4]. Este processo aplica-se a indústrias que utilizem a tecnologia IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) e apresenta eficiências superiores ao processo de pós-combustão, no entanto é mais dispendioso de aplicar a indústrias já existentes [3,4].

No processo de oxí-combustão, o combustível é queimado na presença de oxigénio, em vez de ar, pelo que é necessária uma separação prévia do O<sub>2</sub>. O principal objetivo desta queima com oxigénio é evitar a separação do N<sub>2</sub> no gás de combustão. Tendo isto em conta, o gás de combustão, composto maioritariamente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, apresenta uma elevada concentração em CO<sub>2</sub>, sendo que o vapor de água é removido através de arrefecimento e compressão [3]. Este processo apresenta a vantagem de ser adaptável a indústrias já existentes, no entanto a experiência com este processo é limitada e requer processos mais avançados para atingir uma eficiência elevada [4].

### 1.3. Separação de CO<sub>2</sub>

Nos processos de captura de CO<sub>2</sub>, descritos anteriormente, é necessário existir um passo de separação de forma a obter uma corrente rica em CO<sub>2</sub>. Aplicam-se, atualmente 4 processos de separação: absorção, adsorção, destilação criogénica e membranas.

No processo de absorção recorre-se a um solvente químico para separar e capturar o CO<sub>2</sub> através de interações químicas e físicas [5]. Atualmente, o processo de absorção mais utilizado a nível industrial recorre a soluções de aminas, sendo estas preferenciais para separação de CO<sub>2</sub> de correntes de processos de pós-combustão devido à sua alta eficiência de captura e seletividade. No entanto, apesar das suas vantagens, estas soluções de aminas apresentam desvantagens consideráveis, como a formação de compostos corrosivos através da degradação das aminas, elevado custo energético do processo de regeneração e problemas ambientais devido à volatilidade das aminas [5].

Como alternativa aos processos de absorção, surgem os processos de adsorção, que contornam alguns dos principais problemas das soluções de aminas, como o custo energético e a produção de compostos corrosivos, para além de apresentar uma operação mais fácil e mais rápida [5]. Existem diferentes métodos para a regeneração dos adsorventes após a captura do CO<sub>2</sub>: adsorção por variação de pressão ou PSA (*Pressure Swing Adsorption*); adsorção por variação de temperatura ou TSA (*Temperature Swing Adsorption*); adsorção por variação elétrica ou ESA (*Electric Swing Adsorption*). Processos como PSA ou TSA são os mais utilizados a nível industrial e aplicam-se principalmente em processos de pré-combustão, apresentando a vantagem de poderem operar a temperaturas elevadas, características deste processo [5].

Uma terceira alternativa para a separação de CO<sub>2</sub> passa pela destilação criogénica, que consiste em condensar uma corrente gasosa a temperaturas muito baixas. Trata-se de um processo novo na separação de CO<sub>2</sub>, onde a corrente contendo o CO<sub>2</sub> é arrefecida até temperaturas de -100°C a -135°C, de forma a condensar o CO<sub>2</sub>, separando-o dos restantes gases [5]. A principal desvantagem passa pelo elevado custo energético e custo de refrigerantes, tornando este processo pouco atrativo.

Por último, membranas têm vindo a ganhar relevância como alternativa aos processos mais utilizados na separação de CO<sub>2</sub>. Apresentam grandes vantagens, nomeadamente, equipamento de tamanho reduzido, impacto ambiental reduzido, fácil implementação em processos já existentes e gastos energéticos/operacionais baixos [5]. De forma a competir com os processos já existentes e implementados, a seletividade, a permeabilidade e a resistência mecânica/química ainda necessitam de melhorias para apresentarem resultados notavelmente melhores e conseguirem ser implementadas em ambientes severos [5].

### 1.4. Líquidos Iónicos

Líquidos iónicos (LIs) definem-se como compostos/sais inteiramente constituídos por iões cujo ponto de fusão é inferior à temperatura convencional de 100°C [6]. Na sua maioria, LIs são constituídos por catiões orgânicos e aniões orgânicos/inorgânicos [5]. Isto deve-se ao facto de ligações iónicas

serem, geralmente, mais fortes que ligações entre moléculas em líquidos normais, o que leva a que os sais tenham energias de rede cristalina elevada e, conseqüentemente, temperaturas de fusão elevadas, mas quando os cátions/aniões (especialmente os cátions) são orgânicos, esta energia de rede cristalina é reduzida significativamente, fazendo com que os sais sejam líquidos a temperatura ambiente.

Estes compostos apresentam propriedades características como baixa volatilidade (pressão de vapor muito baixa), baixa inflamabilidade, boa estabilidade térmica e elevada condutividade iônica, com algumas exceções [5]. Para além disto, LIs apresentam uma grande diversidade no que diz respeito a propriedades particulares, devido ao facto de ser possível combinar uma grande variedade de cátions e aniões. Muitos autores designam os LIs de *designer solvents*, uma vez que, dado o grande número de cátions e aniões disponíveis, seria possível encontrar o LI com as propriedades ideais para cada problema.

Tendo isto em conta, os LIs tornam-se bastante atrativos como solventes e eletrólitos e têm sido desenvolvidos nos últimos anos, de forma a encontrar relações entre a sua estrutura e o seu desempenho e, também, para reduzir o seu custo de produção, aproximando-se mais dos solventes comuns, especialmente no que diz respeito à separação de CO<sub>2</sub>, uma vez que alguns LIs apresentam uma grande afinidade com o CO<sub>2</sub>. Esta grande afinidade pelo CO<sub>2</sub> é, em grande parte, justificada pela interação do quadropólo presente na molécula de CO<sub>2</sub> e a carga elétrica presente nos iões dos LIs.

## 1.5. Polímeros de Líquidos Iónicos

Polímeros de líquidos iónicos (PLIs) são, como o nome indica, polímeros cuja unidade de repetição integra uma espécie de LI e uma ou mais unidades polimerizáveis, sendo que esta pode estar presente no cátion ou anião [5,7,8].

PLIs apresentam propriedades de ambos os polímeros e os LIs, sendo que, inicialmente, foram desenvolvidos de forma a amplificar as propriedades dos LIs, combinando-as com as propriedades de macromoléculas. As propriedades notáveis dos PLIs são a flexibilidade inerente aos LIs (propriedades químicas e mecânicas adaptáveis) e a estabilidade mecânica, processabilidade e durabilidade inerente aos polímeros [8]. Tal como os LIs, os PLIs são também bastantes atrativos, tendo esta atração vindo a crescer nos últimos anos.

A síntese de PLIs é realizada, de uma forma geral, a partir de dois métodos: i) síntese de monómeros de LIs polimerizáveis com os cátions/aniões pretendidos, seguido de polimerização; ii) modificação de polímeros existentes através de reações de quaternização ou troca iónica [5,7,8]. A síntese dos monómeros de LIs, seguida de polimerização apresenta a vantagem de conseguir obter polímeros com maior diversidade nas combinações de cátions/aniões, no entanto torna-se mais difícil de controlar o comprimento da cadeia polimérica e o processo é mais demorado e complexo [5]. Modificando polímeros existentes, evita-se a dificuldade em controlar o comprimento da cadeia, visto que o polímero é adquirido com o comprimento requerido e evita-se também o processo de polimerização, ao custo de uma limitação na combinação de cátions/aniões [5].

## 1.6. Líquidos Iônicos em Membranas para Separação de Gases

Conjugando as crescentes emissões de CO<sub>2</sub>, os atuais processos de captura de CO<sub>2</sub> e as propriedades dos LIs, membranas com LIs surgem como excelentes alternativas às membranas usadas atualmente na maioria dos processos de separação de CO<sub>2</sub>.

Estas membranas separam-se em quatro categorias principais: géis, membranas de LIs suportados (SILMs), membranas compósitas e membranas de PLIs.

Géis caracterizam-se por membranas em que é introduzido um gelificante, o que leva à criação de uma estrutura sólida, resultando numa membrana mais estável do ponto de vista mecânico, permitindo a utilização de diferenças de pressão superiores no processo de separação de CO<sub>2</sub> [5].

Membranas de LIs suportados consistem em membranas onde LIs são incorporados nos poros do suporte inerte. Os LIs são imobilizados através de forças capilares e, esta adição de LIs leva a um aumento da seletividade e permeabilidade da membrana. No entanto, este tipo de membrana é limitado no que diz respeito a diferenças de pressão elevadas, visto que pode ocorrer a remoção dos LIs incorporados, fazendo com que a membrana perca as suas características [5].

Membranas compósitas tratam-se de membranas com uma matriz polimérica, onde são introduzidos LIs. Comparativamente com as SILMs, estas podem ser utilizadas a gradientes de pressão superiores, visto que os LIs não escapam tão facilmente, devido às cadeias de polímero. Com isto, as SILMs apresentam valores de permeabilidade e seletividade superiores, pois possuem maiores quantidades de LIs [5].

Focando nas membranas de PLIs, estas, como o nome indica, são compostas por polímeros de líquidos iónicos e podem apresentar diversas configurações: membranas de PLIs puros, compósitas (PLI+LI), copoliméricas e de matriz mista [5].

Comparativamente, as membranas de PLIs puros são mais estáveis mecanicamente e termicamente, enquanto as membranas compósitas de PLIs+LIs apresentam permeabilidades e difusividades superiores, aproximando-se do desempenho das membranas compósitas de polímeros convencionais e LIs.

Na maioria das membranas com PLIs, a cadeia polimérica integra o catião (policatão), enquanto o anião atua como contra-anião. Para os processos de separação de CO<sub>2</sub>, destacam-se os catiões imidazol, tiazol, triazol, piridínio, pirrolidínio, amónio e aniões com flúor (NTf<sub>2</sub>, PF<sub>6</sub> e BF<sub>4</sub>) ou grupos ciano. A presença de aniões com flúor na sua composição aumenta significativamente a afinidade com o CO<sub>2</sub>, devido ao volume livre criado pela dimensão superior da molécula de flúor, volume este que será ocupado pelo CO<sub>2</sub>.

## 1.7. Transporte de Gases em Membranas Densas

O transporte de gases através de membranas densas dá-se através do mecanismo de solução-difusão, sendo este baseado na 1ª Lei de Fick (equação 1), segundo a qual o gás é



transportado de uma parte da membrana para outra através de um gradiente de concentrações (da maior para a menor) [9].

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

$J_i$  corresponde ao fluxo do componente  $i$ ,  $D_i$  corresponde ao coeficiente de difusão do componente  $i$  e  $dc_i/dx$  corresponde ao gradiente de concentrações do componente  $i$  ao longo da direção  $x$ .

O mecanismo de solução-difusão pode ser descrito em 3 fases (ilustradas na Figura 4): sorção de moléculas de gás no lado da alimentação da membrana; difusão destas moléculas de gás através da membrana; dessorção destas moléculas no lado do permeado da membrana [5].

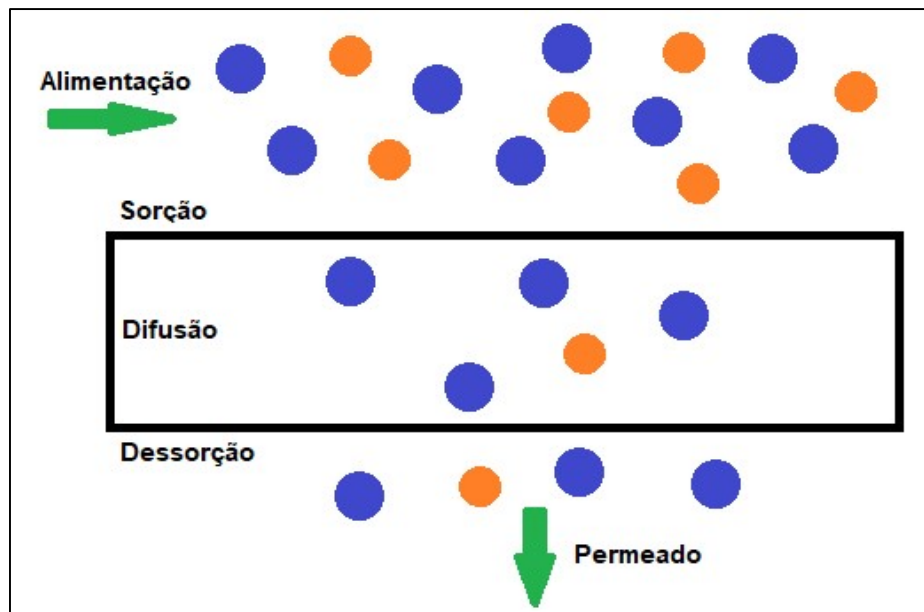


Figura 4: Mecanismo Solução-Difusão separado em 3 fases.

O mecanismo de solução-difusão apresenta também 2 pressupostos: o gás está em equilíbrio com o material da membrana na interface; o gradiente de potencial químico no interior da membrana é devido exclusivamente ao gradiente de concentrações, sendo a pressão na membrana uniforme [10].

Definem-se de seguida alguns conceitos relacionados com o transporte de gases através de membranas densas.

A permeabilidade é definida pela seguinte equação para um gás puro:

$$P = J \frac{l}{\Delta p} \quad (2)$$

$J$  corresponde ao fluxo de gás,  $l$  corresponde à espessura da membrana e  $\Delta p$  corresponde ao gradiente de pressão através da membrana. A permeabilidade é normalmente expressa em unidades de Barrer.

$$\text{Barrer} = 10^{-1} \frac{\text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 3,35 \times 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad (3)$$

Segundo o mecanismo de solução-difusão, a permeabilidade pode ser dada pelo produto da difusividade com a solubilidade [5].

$$P = D \times S \quad (4)$$

A difusividade ( $D$ ) é indicativa da mobilidade do gás na membrana e é expressa, usualmente, em  $cm^2 \cdot s^{-1}$ .

A solubilidade ( $S$ ) trata-se de um parâmetro termodinâmico, que indica a concentração de equilíbrio de gás dissolvido na membrana a uma dada pressão e temperatura e é expressa, usualmente, em  $cm^3_{STP} \cdot cm^{-3} \cdot cmHg^{-1}$ .

$$S (cm^3_{STP} \cdot cm^{-3} \cdot cmHg^{-1}) = \frac{C}{p} \quad (5)$$

A permeância ( $Q$ ), usada mais frequentemente que a permeabilidade para aplicações industriais e avaliações económicas, é definida como a permeabilidade de um gás através de uma membrana, tendo em conta com a espessura desta [5].

$$Q (10^{-10} cm^3_{STP} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot cmHg^{-1}) = \frac{P}{l} \quad (6)$$

A seletividade é um parâmetro importante que define a capacidade de uma membrana em separar dois gases e baseia-se na diferença de permeabilidades dos gases a separar. A permeseletividade ideal ( $\alpha_{ij}$ ) mede o quão bem uma membrana separa um gás em relação a outro e define-se como o quociente entre a permeabilidade do gás mais permeável e a permeabilidade do gás menos permeável [5].

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} \times \frac{S_i}{S_j} \quad (7)$$

## 1.8. Preparação de Membranas Assimétricas através de CO<sub>2</sub> supercrítico

O CO<sub>2</sub> tem um ponto crítico baixo, com a temperatura crítica de 31°C e pressão crítica de 74 bar, sendo que acima destes valores passa a CO<sub>2</sub> supercrítico [11]. ScCO<sub>2</sub> apresenta características verdes, sendo reciclável, não tóxico, não inflamável, assim como tendo a viscosidade de um gás e a densidade de um líquido, para além de custos reduzidos [12,13]. Nos últimos anos, o ScCO<sub>2</sub> tem ganho relevância em muitos processos, especialmente como substituto dos usuais solventes orgânicos.

Uma membrana assimétrica apresenta uma parte densa, com espessura muito baixa, e uma parte porosa, que funciona como suporte da parte densa, ambas constituídas pelo mesmo material. A existência destas duas partes na membrana leva à criação de propriedades muito interessantes no que diz respeito à separação de gases. Por um lado, a parte densa deve apresentar uma alta seletividade através de uma diferença de afinidade e consequente solubilidade entre os gases presentes na corrente de alimentação. Por outro lado, a parte porosa, deve apresentar uma alta difusividade. Assim, as membranas assimétricas são caracterizadas por uma elevada permeabilidade e seletividade na separação de gases, sendo ainda mecanicamente estáveis.

A preparação de membranas assimétricas pode ser efetuada de várias formas: inversão de fase líquida; inversão de fase líquida/seca; inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub>; eletrofiação [14].

Inversão de fase líquida é o método mais simples e foi o primeiro a ser desenvolvido, consistindo na imersão da solução de polímero num banho coagulante de não-solvente, sendo que a formação da parte densa é obtida através do atraso da separação de fase na zona de interface da solução [14].

Inversão de fase líquida seca é muito semelhante à inversão de fase líquida, sendo que a principal diferença é a introdução de um solvente volátil e evaporação prévia deste, de forma a contornar os defeitos observados na parte densa da membrana, quando esta é preparada por inversão de fase líquida [14].

Inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub> consiste em processar a solução de polímero com ScCO<sub>2</sub> de forma a criar um sistema soluto/solvente/não-solvente, em que o polímero atua como soluto, o solvente inicial como solvente e o ScCO<sub>2</sub> como não-solvente [14]. A introdução de ScCO<sub>2</sub> leva a que o solvente, onde o polímero se encontra inicialmente dissolvido, se dissolva no ScCO<sub>2</sub>, precipitando o polímero. A precipitação de polímero na interface superior dá-se a uma velocidade acelerada devido à rápida remoção de solvente, o que leva à criação de uma fase densa, sendo que na restante solução, este processo de precipitação é mais lento dando origem à fase porosa.

Eletrofiação trata-se de um método em que uma solução de polímero é injetada numa fieira sob um campo elétrico de alta voltagem, produzindo membranas assimétricas e é aplicável a um grande número de polímeros, apresentando uma grande quantidade de parâmetros, que podem ser otimizados de acordo com o resultado pretendido [14].

## **1.9. Estado da Arte de Membranas formadas através de CO<sub>2</sub> supercrítico**

Existem na literatura, diversos trabalhos realizados sobre a preparação de membranas de polímeros comuns, através da utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico.

O foco principal da maioria dos estudos já realizados são os parâmetros de processamento, como a temperatura e pressão, a despressurização e afinidade entre o ScCO<sub>2</sub> e o solvente utilizados.

A maioria dos ensaios decorre a temperaturas na gama dos 30 a 55°C. A variação de temperatura está relacionada com a estrutura dos poros formados. Analisando alguns resultados e conclusões obtidas em estudos prévios, pode-se concluir que com o aumento da temperatura, o poder de solvente do ScCO<sub>2</sub> diminui e conseqüentemente, a dissolução do solvente no ScCO<sub>2</sub> é mais lenta, dando origem a poros maiores. Da mesma forma, uma maior temperatura dá origem a uma menor viscosidade da solução e à criação de poros maiores, uma vez que uma menor viscosidade permite uma melhor penetração do ScCO<sub>2</sub> na solução em processamento [12,15].

A pressão, também tem influência na estrutura dos poros formados. De acordo com trabalhos prévios, inversamente ao observado para a temperatura, aumentando a pressão formam-se poros menores e mais regulares. Uma possível justificação passa pela diminuição da energia necessária para a criação de poros e pela melhor penetração e difusão do ScCO<sub>2</sub>, aumentando o número de pontos de

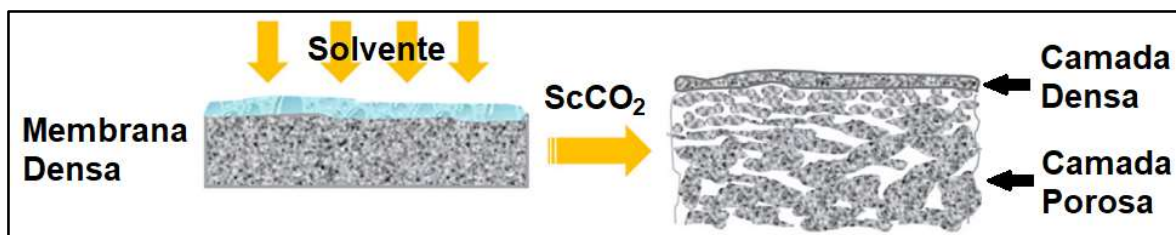
nucleação para a formação de poros [12,16]. Na maioria dos casos, a pressão encontra-se na gama dos 60 a 250 bar.

A velocidade de despressurização é também um dos fatores que afeta o tamanho e distribuição de tamanho dos poros. Vários trabalhos indicam que para despressurizações mais lentas, o tamanho dos poros aumenta, devido a um processo de nucleação lento, dando origem a poros maiores [12,16]. A velocidade de despressurização está também relacionada com a espessura da camada superficial das membranas assimétricas, sendo que para despressurizações demasiado rápidas, a membrana será totalmente porosa, formando-se uma camada densa superficial cada vez mais espessa para despressurizações progressivamente mais lentas [17].

O tempo de processamento das soluções com ScCO<sub>2</sub> para a preparação das membranas, não é um parâmetro estudado em muito detalhe em trabalhos prévios, sendo que é realizado em períodos muitos variados, desde alguns segundos até várias horas [12,15,16,17,18,19,20,21,22].

A afinidade entre o solvente e o ScCO<sub>2</sub>, que pode ser medida através do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, é outro fator que influencia o tamanho dos poros da membrana. Quanto maior for diferença entre os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o solvente e para o ScCO<sub>2</sub>, menor será a afinidade entre os dois. Uma menor afinidade, leva a uma menor velocidade de solubilização do solvente no ScCO<sub>2</sub>, aumentando o tempo disponível para a criação de poros maiores e aumentando a porosidade da membrana [18]. Também foi comprovado que a presença de átomos de flúor na solução a processar aumenta significativamente a afinidade com o ScCO<sub>2</sub>, levando à criação de poros de dimensão reduzida na membrana [19,20].

Em alguns artigos, estuda-se também um processo distinto (exemplificado na Figura 5) ao usual processamento das soluções de polímero numa célula termostaticada e pressurizada. Este processo inicia-se com a criação de uma membrana densa através de uma evaporação lenta do solvente presente, seguida da adição de uma determinada quantidade de solvente no topo da membrana, sendo então a membrana e o solvente processados com ScCO<sub>2</sub>, formando-se uma membrana assimétrica [21].



**Figura 5:** Esquema de processo alternativo para a preparação de membranas assimétricas através de CO<sub>2</sub> supercrítico.

## 1.10. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o estudo da preparação de membranas assimétricas de PLI e de PLI com introdução de LI, através do método de inversão de fase recorrendo a CO<sub>2</sub> supercrítico,

com o intuito de estudar a sua utilização na separação de CO<sub>2</sub> dos gases mais recorrentes, provenientes de processos de pós-combustão e pré-combustão, como o N<sub>2</sub>.

Numa primeira fase irá ser abordada a síntese do PLI utilizado na preparação das membranas, seguida da seleção do solvente adequado, para a implementação do método de inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub>, assim como o equipamento utilizado em laboratório, nomeadamente as células de processamento.

Numa segunda fase será estudada a formação das membranas assimétricas com ScCO<sub>2</sub>, passando pelos diferentes métodos de processamento (contínuo e descontínuo), parâmetros a otimizar (concentração de PLI e PLI+LI, volume de solução, pressão, temperatura, tempos de pressurização, despressurização e processamento) e os seus efeitos nas características macroscópicas das membranas.

Depois de formadas diversas membranas, segue-se então o estudo das características microscópicas (internas e superficiais) das membranas através de SEM (*Scanning Electron Microscopy* - Microscopia Eletrónica de Varrimento), de forma a poder relacionar os diversos parâmetros e métodos de processamento com os resultados observados.

No final, as membranas produzidas serão testadas num aparelho de separação de gases onde o método do time-lag está implementado, de forma a obter as suas propriedades de permeação de gases mais relevantes, como a permeabilidade, a permeância, a difusividade e a solubilidade dos gases em estudo e, conseqüentemente, a seletividade.



## 2. Preparação das Membranas Assimétricas

Neste capítulo é abordada a metodologia utilizada no estudo da preparação das membranas assimétricas de PLI e PLI+LI através do método de inversão de fase recorrendo a  $\text{ScCO}_2$ . Pode-se encontrar informação relevante à síntese do PLI utilizado, escolha do solvente utilizado, preparação de soluções e material de laboratório utilizado, assim como os diferentes métodos de processamento, parâmetros a otimizar na formação das membranas e limitações encontradas em laboratório. No final deste capítulo é apresentada uma análise dos diversos ensaios realizados em laboratório.

### 2.1. Reagentes

Bis(trifluorometilsulfonil)imida de lítio ( $[\text{Li}][\text{NTf}_2]$ ) com 99% de pureza foi fornecido por IOLITEC GmbH, Poli(cloreto de dialildimetilamónio) ( $\text{Poly}[\text{Pyr}_{11}][\text{Cl}]$ ) a 20% em água foi fornecido por Sigma-Aldrich, Acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) com 99,8% de pureza foi fornecida por Fisher Chemical, [1-butil-1-metilpirrolidínio][Bis(trifluorometilsulfonil)imida] ( $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ ) com 99,5% de pureza foi fornecido por IOLITEC GmbH, [1-etil-3-metilimidazólio][Bis(trifluorometilsulfonil)imida] ( $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ) com 99% de pureza foi fornecido por IOLITEC GmbH e Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) com 99,998% de pureza foi fornecido por Air Liquide.

### 2.2. Síntese do Polímero de Líquido Iónico

O PLI utilizado para a criação de membranas designa-se de  $\text{Poly}[\text{Pyr}_{11}][\text{NTf}_2]$  e é constituído por uma unidade de repetição baseada no catião pirrolidínio e um contra-anião  $[\text{NTf}_2]^-$ , cuja estrutura se encontra na Figura 6. Este polímero apresenta as vantagens de ser facilmente obtido por troca iónica, a partir de um polieletrólito comercial barato, segundo o processo de síntese descrito de seguida, assim como a presença de átomos de flúor no contra-anião, que visto a sua grande afinidade com o  $\text{ScCO}_2$ , confere uma característica essencial às membranas na separação do  $\text{CO}_2$  do  $\text{N}_2$ . Esta afinidade facilita também a criação de porosidade nas membranas, permitindo que o  $\text{ScCO}_2$  se dissolva facilmente na solução, arrastando uma maior quantidade de solvente e conseqüentemente criando uma maior porosidade [19,20].

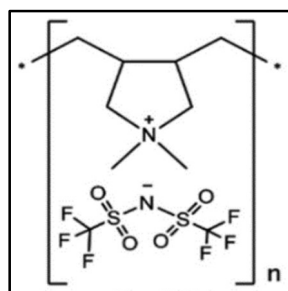
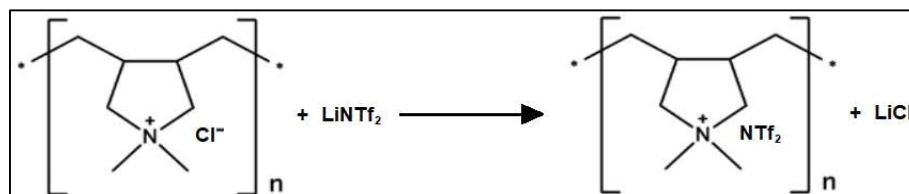


Figura 6: Estrutura do Polímero de Líquido Iónico  $\text{Poly}[\text{Pyr}_{11}][\text{NTf}_2]$ .

De forma a obter o PLI referido acima procede-se a uma reação de troca aniônica de um PLI precursor disponível comercialmente (Poly[Py<sub>r11</sub>][Cl]), segundo a Figura 7, seguido de purificação.



**Figura 7:** Esquema da reação de troca iónica de Poly[Py<sub>r11</sub>][Cl] para Poly[Py<sub>r11</sub>][NTf<sub>2</sub>].

Na síntese de cerca de 10 gramas de PLI, começa-se por dissolver cerca de 20 gramas da solução aquosa de PLI precursor em 20 mL de água e cerca de 7,5 gramas de LiNTf<sub>2</sub> em 20 mL de água, agitando ambas as soluções numa placa de agitação durante 1 hora à temperatura ambiente. Adiciona-se 60 mL de água à solução de PLI precursor e, de seguida, adiciona-se a solução de LiNTf<sub>2</sub>. É imediatamente formado um sólido branco, visto que PLI final é hidrofóbico e precipita em água. Agita-se vigorosamente durante 10 minutos à temperatura ambiente e a solução final é deixada sobre agitação durante 24 horas, também à temperatura ambiente, de modo a maximizar o rendimento. De notar que neste processo é utilizada uma razão molar de 1,05:1 de anião LiNTf<sub>2</sub>/PLI para garantir a troca completa do anião.

Segue-se então a etapa de purificação, na qual a solução obtida anteriormente é filtrada sob vácuo com cerca de 4 litros de água, sendo que durante este processo o bolo de filtração é continuamente agitado, para promover uma lavagem eficiente e, portanto, a remoção de todo LiCl que pode ficar aprisionado no PLI. Após a filtração, de forma a remover toda a fase aquosa, o PLI é colocado numa estufa a 40°C durante 72 horas. Obtém-se o PLI na forma de precipitado branco e granulado.



**Figura 8:** Polímero de Líquido Iónico [Py<sub>r11</sub>][NTf<sub>2</sub>] em granulado.

### 2.3. Seleção do Solvente

A escolha de solvente é um passo importante para a criação de membranas de PLI e PLI+LI através do método de inversão de fase assistido de ScCO<sub>2</sub>, uma vez que se pretende que o PLI, o LI e o ScCO<sub>2</sub> sejam solúveis no solvente.



Tal como mencionado anteriormente, o ScCO<sub>2</sub> irá atuar como não-solvente em relação ao polímero, removendo/solubilizando o solvente e levando à precipitação do polímero. Tendo isto em conta, o solvente terá que apresentar uma gama de solubilidade suficientemente abrangente para a solubilização do polímero e do ScCO<sub>2</sub>, de forma a evitar a utilização de concentrações de polímero reduzidas e consequentemente volumes elevados de solvente e ScCO<sub>2</sub>. Também deve ser tomada em conta a vertente económica do processo, pelo que é preferível um solvente de custo relativamente baixo, não comprometendo as características fundamentais, assim como a segurança no uso do solvente, sendo preferível um solvente não tóxico.

De acordo com a literatura, os seguintes solventes são bons solventes para o PLI e para o LI: acetona, etanol, diclorometano (DCM), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF), metilpirrolidona (NMP) e fosfato de trietil (TEP).

Uma vez que todos os solventes considerados são miscíveis com CO<sub>2</sub> supercrítico [18,23,24,25], optou-se então pela acetona, visto apresentar as características necessárias e ser um solvente bastante comum, de custo relativamente reduzido e considerado seguro, sem perigos de toxicidade.

## **2.4. Preparação de Soluções**

Para a preparação de soluções de apenas PLI, de acordo com a concentração pretendida, a quantidade de polímero necessária é preparada, triturando os grânulos de polímero até se obter um pó, sendo depois adicionado o solvente até perfazer o volume de solução pretendido. A solução é então agitada magneticamente até à completa dissolução durante 1 a 2 horas. Dependendo da concentração de polímero, a solução final é menos ou mais viscosa, sendo esta viscosidade notável para concentrações superiores a 20% (v/v).

Para a preparação de soluções de PLI com a adição de LI, tendo em conta a concentração de PLI+LI em solução e o rácio de PLI/LI em massa, começa-se por pesar a massa de LI, seguido da massa de PLI. É então adicionado o volume necessário de solvente para se obter a concentração desejada e a solução é agitada magneticamente até completa dissolução durante 1 a 2 horas. As soluções com LI são notavelmente mais viscosas que as soluções de apenas PLI.

## **2.5. Material de Laboratório**

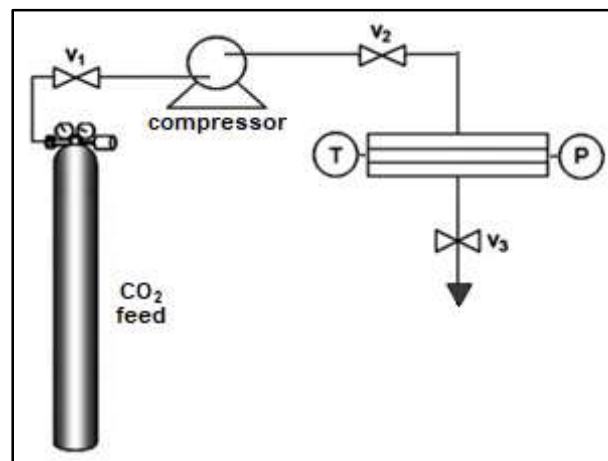
Para a preparação de membranas através da inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub> foram utilizadas duas células, que consistem em dois cilindros de dimensões diferentes (diâmetros internos de 2,320 mm e 5,455 mm), onde a solução a processar é introduzida. Ambas as células possuem uma janela de quartzo numa das faces planas, possibilitando a observação dos fenómenos que ocorrem no interior. A janela de quartzo é montada na célula pela utilização de duas coroas de Teflon para evitar a sua fratura a altas pressões. De forma a manter a pressão interna e eliminar fugas ambas as partes

superiores dos cilindros são aparafusadas, sendo que o cilindro de dimensão superior apresenta também uma base removível.

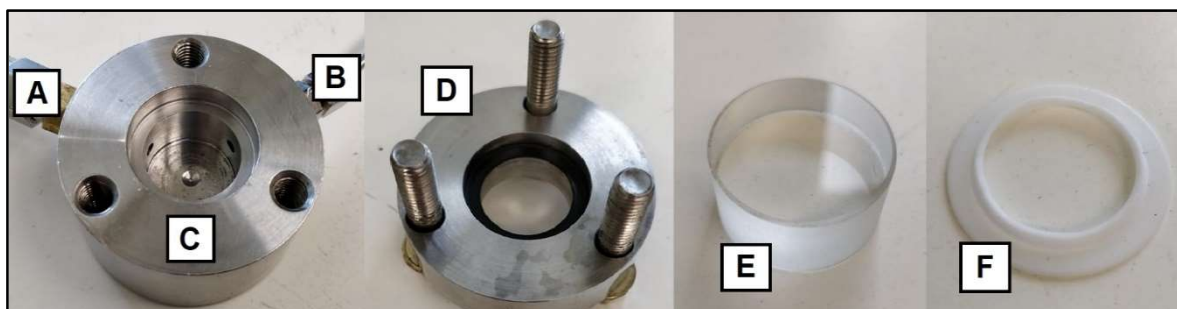
Ambas as células possuem duas ligações para o exterior. Numa das ligações ao exterior é montado um T, sendo conectado a este um termopar e um barómetro, de forma a monitorizar a pressão e temperatura, assim como a fonte de  $\text{ScCO}_2$ , regulando o caudal de alimentação através de uma válvula. Na outra ligação ao exterior é conectada uma válvula que atuará como reguladora do caudal de saída.

De forma a controlar a temperatura é fornecido calor à célula através de uma placa de aquecimento e a regulação de pressão é realizada através do controlo manual das válvulas de alimentação e saída. De notar que a célula de maior volume possui uma camisa de aquecimento, no caso de ser necessário um controlo de temperatura mais rigoroso, sendo que esta não será utilizada neste trabalho.

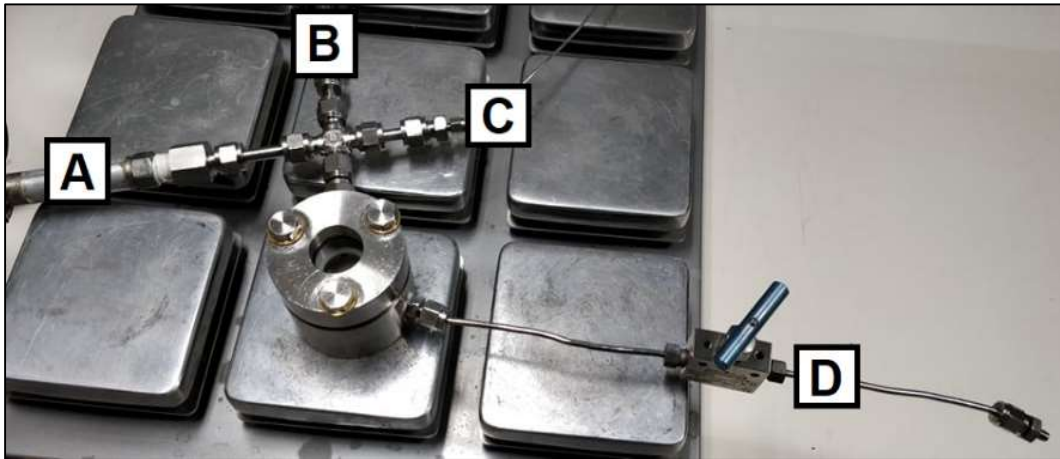
O equipamento mencionado acima é apresentado nas figuras seguintes.



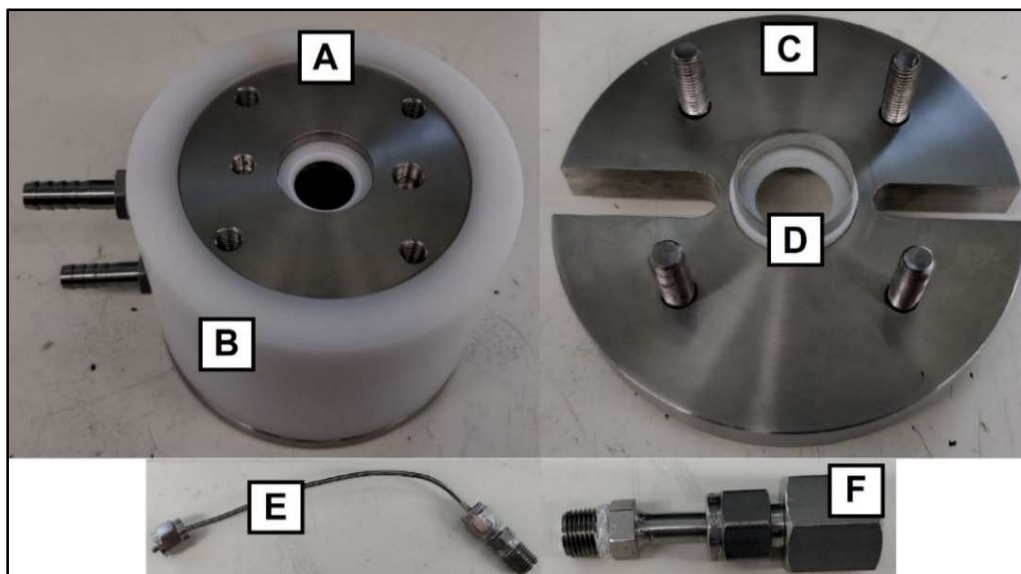
**Figura 9:** Esquema do equipamento utilizado para a preparação de membranas através da inversão de fase assistida por  $\text{ScCO}_2$ .



**Figura 10:** Cilindro de 2,320 mm: A - Alimentação; B - Saída; C - Parte inferior do cilindro; D - Parte superior do cilindro e coroa superior de Teflon; E - Janela de quartzo; F - Coroa inferior de Teflon.



**Figura 11:** Equipamento montado com cilindro de 2,320 mm: A - Ligação ao bar metro; B - Ligação ao termopar; C - Alimenta o de CO<sub>2</sub>; D - Válvula de regula o de saída.



**Figura 12:** Cilindro de 5,455 mm: A - Parte inferior do cilindro; B - Camisa de aquecimento; C - Parte superior do cilindro; D - Janela de quartzo e coroa de Teflon; E - Saída; F - Alimenta o.

## 2.6. Prepara o de Membranas

O trabalho realizado em laboratório com o objetivo de criar membranas assimétricas através da inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub> foi concretizado recorrendo a dois métodos de processamento: descontínuo e contínuo.

Em ambos métodos, previamente   introdu o da soluço para processamento,   realizada uma lavagem completa do equipamento laboratorial, utilizando o solvente selecionado para preparar as solu es de PLI e de PLI+LI, seguida de uma pressuriza o com ScCO<sub>2</sub>, mantendo a pressão durante cerca de 10 minutos e despressurizando, por último, removendo desta forma qualquer tipo de impurezas presentes.

### **2.6.1. Método Descontínuo**

O método descontínuo consiste na introdução de  $\text{ScCO}_2$  na célula até à pressão desejada, deixando a célula com a alimentação e a saída fechadas, saturando assim o  $\text{ScCO}_2$  em solvente. Este método pode ser realizado com uma ou várias admissões de  $\text{ScCO}_2$ , de acordo com o volume de solvente introduzido na célula, sendo que um maior volume de solvente requer uma maior quantidade de  $\text{ScCO}_2$  e conseqüentemente mais admissões de  $\text{ScCO}_2$ .

As principais vantagens de método descontínuo passam pela utilização de uma menor quantidade de  $\text{ScCO}_2$  e uma menor movimentação do  $\text{ScCO}_2$  no interior da célula.

Mesmo com várias admissões de  $\text{ScCO}_2$ , entre as quais a válvula de saída é aberta para libertar algum  $\text{ScCO}_2$ , seguida de uma introdução de  $\text{ScCO}_2$  fresco, o consumo de  $\text{ScCO}_2$  é muito inferior quando comparado com o método contínuo.

Visto que a introdução e remoção de  $\text{ScCO}_2$  na célula é feita de modo descontínuo, no interior da célula a criação de correntes de  $\text{ScCO}_2$  é minimizada. Tendo em conta que estas correntes formam-se, normalmente, entre a alimentação e a saída e as limitações das células, descritas em pormenor mais à frente, a minimização destas correntes confere regularidade às membranas, sendo a remoção de solvente por parte do  $\text{ScCO}_2$  mais uniforme.

Contudo, a principal desvantagem do método descontínuo passa pela principal vantagem do método contínuo: o tempo de processamento, que é significativamente superior no método descontínuo, mesmo com diversas admissões de  $\text{ScCO}_2$ , visto que a passagem de um caudal contínuo de  $\text{ScCO}_2$ , apesar de reduzido, acelera o processo de inversão de fase por remoção mais rápida do solvente.

### **2.6.2. Método Contínuo**

O método contínuo consiste na introdução de  $\text{ScCO}_2$  na célula até à pressão desejada, mantendo a alimentação e a saída fechadas durante algum tempo, saturando o  $\text{ScCO}_2$  como no método descontínuo, seguido da passagem contínua de um caudal de  $\text{ScCO}_2$  com a alimentação e a saída abertas, mantendo constante a pressão atingida anteriormente.

Como referido anteriormente, a principal vantagem do método contínuo passa pelo reduzido tempo de processamento, devido à passagem contínua de um caudal reduzido de  $\text{ScCO}_2$ , o que leva a que a transferência de massa do solvente para o  $\text{ScCO}_2$  seja acelerada.

Apesar deste caudal de  $\text{ScCO}_2$  ser reduzido, o consumo de  $\text{ScCO}_2$  do método contínuo é notavelmente superior ao consumo de  $\text{ScCO}_2$  do método descontínuo e traz consigo algumas desvantagens adicionais, relacionadas em parte com algumas limitações encontradas em laboratório.

Como a regulação dos caudais de alimentação e saída é efetuada recorrendo a válvulas manuais, até estabilizar a pressão e a temperatura no valor desejado, estas variam razoavelmente no interior da célula, uma vez que a pressão aumenta com a abertura da válvula de alimentação e ambas a pressão e a temperatura diminuem com a abertura da válvula de saída. A diminuição da temperatura

leva a que seja necessário um fornecimento de calor superior, gerando um gradiente de temperatura no interior da célula. Outro efeito secundário da contínua saída de ScCO<sub>2</sub> é a solidificação deste na tubagem de saída, o que leva à formação de CO<sub>2</sub> sólido no interior da tubagem de saída, bloqueando a saída de ScCO<sub>2</sub>, o que faz com que a pressão no interior da célula oscile irregularmente. Todas estas variações afetam de forma significativa a regularidade das membranas.

### **2.6.3. Parâmetros de Processamento**

Tal como mencionado anteriormente, ambos os métodos apresentam parâmetros de processamento comuns aos dois e parâmetros específicos a cada um.

Comuns a ambos os métodos são a concentração de PLI e PLI+LI, o volume de solução utilizado, a pressão, a temperatura, o tempo de pressurização e o tempo de despressurização. Dentro destes parâmetros serão estudados a concentração de PLI e PLI+LI, o volume de solução e os tempos de pressurização e despressurização.

Em relação ao método descontínuo, os parâmetros específicos a este método são: número de admissões, tempo de processamento de cada admissão, tempo de pressurização e despressurização de cada admissão. Serão estudados apenas o número de admissões e o tempo de processamento de cada admissão.

Já para o método contínuo, os parâmetros específicos são: tempo de processamento em descontínuo e tempo de processamento em contínuo, sendo que ambos serão estudados.

### **2.6.4. Limitações Experimentais**

Em termos de limitações experimentais, destacam-se quatro: a regulação de temperatura em ambas as células, o valor máximo de pressão possível de utilizar devido ao quartzo presente nas células, a regulação manual das válvulas de alimentação e saída, a posição da alimentação e da saída de ScCO<sub>2</sub> em ambas as células e a diferença de tamanhos entre as células de produção de membranas e a célula de medição do equipamento time-lag.

Começando pela regulação de temperatura, esta é efetuada recorrendo a uma placa de aquecimento para ambas as células. No que diz respeito à célula de menor volume, a regulação de temperatura não é uma limitação acentuada, visto que a dimensão reduzida da célula permite uma temperatura uniforme no interior desta. Em relação à célula de maior volume, existe uma dificuldade acentuada em esta atingir temperaturas superiores a 45°C, sendo necessário um período de aquecimento grande, obtendo-se um gradiente de temperatura considerável no interior da célula.

Em relação às janelas de quartzo, presentes em ambas as células e que permitem a visualização da formação da membrana no interior da célula, estas apresentam um valor máximo de pressão de 150 bar, acima do qual pode haver rutura, motivo pelo qual a pressão irá ser mantida abaixo deste valor, de forma a assegurar a segurança no laboratório.

A principal limitação experimental é a regulação manual das válvulas de alimentação e saída, visto que não existindo um regulador automático para estas válvulas, a regulação de pressão e tempos de pressurização e despressurização não consegue ser efetuada de forma precisa e reproduzível. No que toca à regulação de pressão, a limitação é algo menor, sendo que a pressão é mantida no valor pretendido, oscilando num intervalo de 1 a 2 bar. No entanto, a regulação da velocidade de pressurização e despressurização é afetada de forma considerável, uma vez que as válvulas têm de ser manualmente operadas durante algum tempo até que a velocidade pretendida seja atingida, sendo que tempos de pressurização e despressurização superiores a 20 minutos e 40 minutos são impossíveis de atingir na célula de menor e maior volume, respetivamente.

A alimentação de  $\text{ScCO}_2$  é feita através de uma única entrada lateral na célula de menor volume e de uma entrada vertical na célula de maior volume, ambas não centradas na célula. Como tal, a introdução de  $\text{ScCO}_2$  não é uniforme em toda a célula, resultando numa irregularidade notável nas membranas, efeito que será discutido mais à frente, assim como estratégias para o minimizar.

Por último, as membranas preparadas apresentam diâmetros de cerca de 2,3 cm ou 5 cm, de acordo com a célula utilizada para a sua preparação, o que apresenta um problema para as membranas mais pequenas, uma vez que célula de permeação de gases do equipamento time-lag tem um diâmetro de 5 cm. De forma a contornar esta limitação recorreu-se a uma fita de alumínio vedante a gás, criando uma coroa desta fita com diâmetro exterior de 5 cm e interior de cerca de 1,8 cm. O objetivo desta coroa é diminuir a área ativa da célula de medição, o que leva a erros associados às medições superiores.

### **2.6.5. Ensaios Laboratoriais**

Tendo em conta, os pontos mencionados anteriormente realizaram-se diversos ensaios, de forma a analisar os efeitos do método de processamento, concentração e volume de solução, temperatura e tempos de pressurização, processamento e despressurização.

Em relação à temperatura, pressão e tempo de despressurização, de acordo com várias fontes bibliográficas, estes parâmetros variam, usualmente, entre 35°C e 55°C, entre 100 e 250 bar e entre 1 minuto e 4 horas [12,15,16,17,18,19,20,21,22].

Assim, de acordo com as limitações do equipamento laboratorial, definiu-se o intervalo de temperaturas a utilizar como de 35°C a 45°C, o intervalo de pressão como de 100 a 140 bar e o intervalo de tempo de despressurização como de 1 minuto a 20 minutos para a célula de menor volume e como de 1 minuto a 40 minutos para a célula de maior volume. Foram estudadas duas temperaturas, 35°C e 40°C, mas esta fixou-se na maioria dos ensaios em 40°C (apenas 6 ensaios realizaram-se 35°C) e a pressão fixou-se em 110 bar durante todos ensaios. Em relação aos valores de concentração da solução de PLI e PLI+LI em acetona, estes variaram entre 10% e 30% (v/v). Os volumes de solução variam entre 0,4 e 5,0 mL (célula de menor volume) e entre 2,0 e 5,6 mL (célula de maior volume). Foram estudados os tempos de pressurização/despressurização entre 1 e 15 minutos (célula de menor volume) e 15 a 90 minutos (célula de maior volume). No que toca aos tempos de processamento, estes

apresentam grande variabilidade, sendo que na sua totalidade variam entre 15 e 60 minutos (célula de menor volume) e entre 40 a 150 minutos (célula de maior volume).

Estudou-se, também, a introdução de LIs, nomeadamente o [C<sub>4</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>] e o [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] na solução de PLI em acetona, de forma a obter membranas assimétricas compósitas. Este efeito foi estudado em 2 aspetos: a alteração nas características das membranas e a alteração dos parâmetros de forma a manter as características das membranas sem LIs.

As tabelas seguintes resumem a informação relativa a todos os ensaios realizados em laboratório.

**Tabela 1:** Condições experimentais dos ensaios realizados na célula pequena a partir de soluções de PLI.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc1</sub> (min)	t <sub>proc2</sub> (min)	t <sub>proc3</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
1	Descontínuo	10	5,0	40	110	1	45	-	-	1
2	Descontínuo	10	4,0	40	110	1	45	-	-	1
3	Descontínuo	10	2,0	40	110	1	45	-	-	1
4	Descontínuo	15	1,0	40	110	1	45	-	-	1
5	Descontínuo	15	0,5	40	110	1	45	-	-	1
6	Descontínuo	15	0,5	40	110	1	30	15	-	1
7	Descontínuo	15	1,0	40	110	1	30	15	15	1
8	Descontínuo	20	1,0	40	110	1	30	15	15	4
9	Descontínuo	20	1,0	40	110	4	30	15	15	4
10	Descontínuo	10	1,5	40	110	4	30	15	15	4
11	Descontínuo	10	1,5	40	110	6	30	15	15	4
12	Descontínuo	10	1,5	40	110	8	30	15	15	4
13	Descontínuo	10	1,5	40	110	8	30	15	15	4
14	Descontínuo	10	1,0	40	110	10	20	10	10	6
15	Contínuo	15	1,0	40	110	10	10	30	-	6
16	Contínuo	15	0,6	40	110	10	10	20	-	6
17	Contínuo	10	1,0	40	110	10	10	30	-	6
18	Contínuo	10	0,8	40	110	10	10	25	-	6
19	Contínuo	10	0,6	40	110	10	10	20	-	6
20	Contínuo	10	0,6	40	110	5	5	10	-	3
21	Contínuo	10	0,6	40	110	15	15	30	-	10
33	Descontínuo	15	0,4	35	110	10	20	20	-	15

**Tabela 2:** Condições experimentais dos ensaios realizados na célula pequena a partir de soluções de PLI+LI.

Ensaio	Método	LI	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc1</sub> (min)	t <sub>proc2</sub> (min)	t <sub>proc3</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
22	Contínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	0,75	40	110	10	15	25	-	6
23	Contínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15	25	-	6
24	Contínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15	25	-	10
25	Contínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	0,75	40	110	10	15	25	-	6
26	Contínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15	25	-	6
27	Contínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15	25	-	10
28	Descontínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	20	20	20	10
29	Descontínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	20	20	20	10

**Tabela 3:** Condições experimentais dos ensaios realizados na célula grande a partir de soluções de PLI.

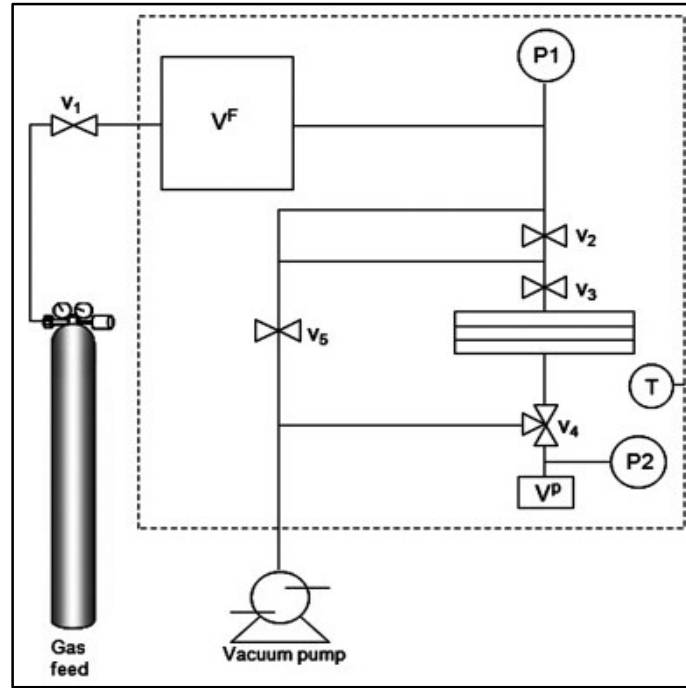
Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc1</sub> (min)	t <sub>proc2</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
30	Descontínuo	10	3,4	40	110	15	120	-	15
31	Descontínuo	10	4,4	40	110	30	150	-	15
32	Descontínuo	10	5,6	40	110	30	60	60	15
34	Descontínuo	20	4,0	35	110	90	40	40	30
35	Descontínuo	20	5,0	35	110	90	50	50	30
36	Descontínuo	30	2,0	35	110	90	20	20	30
37	Descontínuo	30	2,0	35	110	90	20	20	30
38	Descontínuo	30	3,0	35	110	90	30	30	30

## 2.7. Medição de Membranas no Equipamento Time-Lag

O equipamento time-lag consiste num sistema segundo esquema apresentado na Figura 13.

Através da manipulação das diversas válvulas presentes, o equipamento apresenta dois estados diferentes: realização de vácuo ou admissão de gás à célula para efetuar medições. Este método apresenta a vantagem de se poder medir simultaneamente a permeância e a difusão de gases puros.





**Figura 13:** Esquema do equipamento com o método time-lag implementado.

Para cada membrana a ser medida no equipamento, primeiro é realizada uma purga do sistema de forma a assegurar a viabilidade dos resultados, esta purga é feita através da realização de vácuo no sistema durante, no mínimo, 24 horas. De seguida, o sistema é termostaticado à temperatura pretendida, sendo que após 30 minutos, o equipamento está pronto a realizar medições.

Durante as medições, é admitido gás à célula onde a membrana se encontra, registando a pressão do permeado e temperatura do sistema ao longo do tempo, de forma a obter uma relação entre a pressão do permeado e o tempo de medição para uma certa temperatura média. A partir desta relação, todos os parâmetros necessários para a obtenção dos valores de permeabilidade, permeância, difusividade e solubilidade em relação ao gás admitido são obtidos, segundo as equações 8 a 13.

$$p \text{ (Pa)} = m \times t \text{ (s)} + a \quad (8)$$

$$t_L \text{ (s)} = \frac{|a|}{m} \quad (9)$$

$p$  corresponde à pressão do permeado,  $m$  corresponde ao declive,  $t$  corresponde ao tempo de medição,  $a$  corresponde à interceção e  $t_L$  corresponde ao parâmetro time-lag.

$$P \text{ (m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa)} = J \cdot \frac{l}{\Delta p} = \frac{V_{perm} \cdot m \cdot V_{molar}}{R \cdot T_{média} \cdot A_{célula}} \cdot \frac{l_{membrana}}{p_{alim} - p_{média}} \quad (10)$$

$P$  corresponde à permeabilidade,  $V_{perm}$  corresponde ao volume do permeado (37,6 cm<sup>3</sup>),  $V_{molar}$  corresponde ao volume molar de um gás perfeito,  $R$  corresponde à constante dos gases perfeitos,  $T_{média}$  corresponde à temperatura média,  $A_{célula}$  corresponde à área da célula (12 cm<sup>2</sup>),  $l_{membrana}$

corresponde à espessura da parte densa da membrana (estimada em cerca de 0,09 mm),  $p_{alim}$  corresponde à pressão da alimentação e  $p_{média}$  corresponde à pressão média do permeado.

$$Q (m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa) = \frac{P}{l_{membrana}} \quad (11)$$

$$D (m^2 \cdot s^{-1}) = \frac{l_{membrana}^2}{6 \cdot t_L} \quad (12)$$

$$S (m^3(STP) \cdot m^{-3} Pa^{-1}) = \frac{P}{D} \quad (13)$$

$Q$  corresponde à permeância,  $D$  corresponde à difusividade e  $S$  corresponde à solubilidade.

### 3. Resultados

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos em laboratório relevantes à criação de membranas assimétricas através da inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub>, sendo o objetivo principal a obtenção de membranas assimétricas reproduzíveis e com características regulares no seu interior e exterior. Ao longo deste capítulo, os parâmetros de processamento estudados incluem temperatura, concentração e volume de solução e tempos de processamento, de pressurização e despressurização.

#### 3.1. Ensaios na Célula de Menor Volume

##### 3.1.1. Ensaios Iniciais - Teste do Volume de Solução

Inicialmente, realizaram-se ensaios com o objetivo de obter membranas, independentemente das suas características, como o seu aspeto e espessura, de forma a testar a viabilidade da inversão de fase assistida por ScCO<sub>2</sub> quando se utilizam PLIs.

Nos primeiros cinco ensaios foram utilizados volumes de solução decrescentes, mantendo todos os outros parâmetros constantes (método descontínuo a 40°C, 110 bar, tempo de processamento de 45 minutos e tempos de pressurização e despressurização de 1 minuto), de acordo com as condições listadas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Condições experimentais dos ensaios 1 a 5: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 1 minuto e processamento em 45 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
1	Descontínuo	10	5,0	40	110	1	45	1
2	Descontínuo	10	4,0	40	110	1	45	1
3	Descontínuo	10	2,0	40	110	1	45	1
4	Descontínuo	15	1,0	40	110	1	45	1
5	Descontínuo	15	0,5	40	110	1	45	1

Em relação aos três primeiros ensaios, realizados a uma concentração de 10% (v/v), ocorre a redissolução do polímero durante a despressurização e, como tal, chega-se à conclusão que o ScCO<sub>2</sub> não removeu o solvente na totalidade, sendo que, no final da despressurização, existe solvente suficiente para dissolver o polímero, pelo que o volume de solução terá que ser menor.

Assim, no quarto e quinto ensaios, o volume de solução foi reduzido, aliado a um aumento da concentração da solução para 15% (v/v) de PLI em acetona. Apesar de ainda ocorrer redissolução do polímero, nota-se uma maior dificuldade de esta ocorrer, obtendo-se uma solução viscosa no final do ensaio.

Não sendo viável uma maior redução de volume de solução, segue-se então para a alteração de outros parâmetros de processamento.

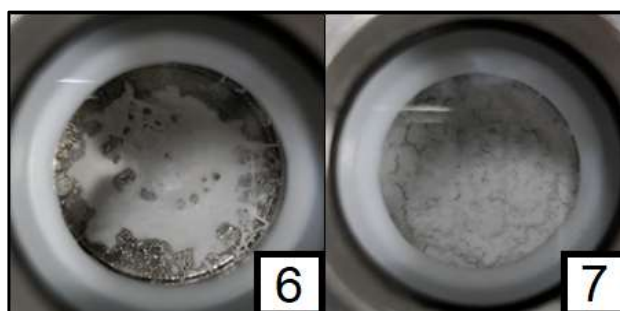
### 3.1.2. Admissões Múltiplas de CO<sub>2</sub>

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, nos ensaios seguintes, decidiu-se realizar múltiplas admissões de ScCO<sub>2</sub> para arrastar todo o solvente. Definiu-se, inicialmente, para a primeira admissão um tempo de 30 minutos, sendo que as admissões após esta durariam 15 minutos. Na Tabela 5 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 6 e 7.

**Tabela 5:** Condições experimentais dos ensaios 6 e 7: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 1 minuto e processamento em 30 minutos, com o acréscimo de uma e duas admissões de 15 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
6	Descontínuo	15	0,5	40	110	1	30/15	1
7	Descontínuo	15	1,0	40	110	1	30/15/15	1

Com a implementação de várias admissões obtiveram-se o que se podem considerar as primeiras membranas de PLI, apesar do seu aspeto irregular, visível na Figura 14, ainda bastante distante do objetivo final. De notar que, entre admissões, a pressão na célula foi mantida acima de 80 bar, de forma a manter o estado supercrítico do CO<sub>2</sub>.



**Figura 14:** Membranas de PLI obtidas a partir de uma solução de 15% (v/v) a 40°C e 110 bar com pressurização e despressurização em 1 minuto: 6 - Volume de 0,5 mL e processamento em 30/15 minutos; 7 - Volume de 1,0 mL e processamento em 30/15/15 minutos.

Com os resultados obtidos, conclui-se que com a introdução de admissões de ScCO<sub>2</sub>, uma maior quantidade de solvente é removida pelo ScCO<sub>2</sub>, o que é expectável, visto que o ScCO<sub>2</sub> saturado é removido, sendo substituído por ScCO<sub>2</sub> fresco, aumentando assim a capacidade de remoção de solvente.

### 3.1.3. Concentração de Solução

Com a obtenção das primeiras membranas, estudou-se, de seguida, o efeito do aumento de concentração de PLI, utilizando nos ensaios seguintes uma concentração de 20% (v/v). Ao mesmo tempo, estudou-se o efeito do aumento, primeiro, do tempo de despressurização e, depois, do tempo de pressurização, passando para valores de 4 minutos. Na Tabela 6 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 8 e 9.

**Tabela 6:** Condições experimentais dos ensaios 8 e 9: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 1/4 minutos e processamento em 30 minutos, com o acréscimo de duas admissões de 15 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
8	Descontínuo	20	1,0	40	110	1	30/15/15	4
9	Descontínuo	20	1,0	40	110	4	30/15/15	4

Como é possível observar na Figura 15, as membranas obtidas apresentam características macroscópicas muito melhoradas comparativamente com as obtidas anteriormente, pelo que se pode concluir que o aumento a concentração de PLI na solução, ocasiona uma remoção mais fácil de todo o solvente e a uma maior quantidade de polímero disponível para a formação da membrana. Em relação aos tempos de pressurização e despressurização estes afetam grandemente a regularidade das membranas, o que será explorado mais à frente.



**Figura 15:** Membranas de PLI obtidas a partir de 1,0 mL de uma solução de 20% (v/v) a 40°C, 110 bar, despressurização em 4 minutos e processamento em 30 minutos com o acréscimo de duas admissões de 15 minutos: 8 - Pressurização em 1 minuto; 9 - Pressurização em 4 minutos.

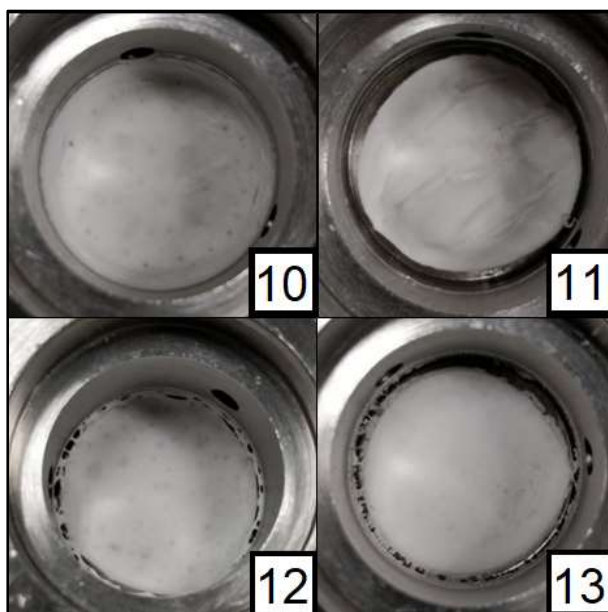
Apesar do aumento de concentração resultar em melhores características exteriores, o impacto no interior pode ser o oposto, visto que a remoção do solvente está diretamente relacionada com a criação de porosidade interna e uma menor quantidade de solvente resultará em menor porosidade. Tendo isto em conta, a concentração nos ensaios seguintes é revertida para os valores de 10% e 15%.

### 3.1.4. Tempo de Pressurização

De acordo com o observado anteriormente, o aumento do tempo de pressurização aumentou a regularidade da membrana obtida. Para analisar este efeito, realizaram-se ensaios em que a pressurização é progressivamente mais lenta. Na Tabela 7 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 10 a 14.

**Tabela 7:** Condições experimentais dos ensaios 10 a 14: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 4/6/8 minutos, despressurização em 4/6 minutos e processamento em 30/20 minutos, com o acréscimo de duas admissões de 15/10 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
10	Descontínuo	10	1,5	40	110	4	30/15/15	4
11	Descontínuo	10	1,5	40	110	6	30/15/15	4
12	Descontínuo	10	1,5	40	110	8	30/15/15	4
13	Descontínuo	10	1,5	40	110	8	30/15/15	4
14	Descontínuo	10	1,0	40	110	10	20/10/10	6



**Figura 16:** Membranas de PLI obtidas a partir de 1,5 mL de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, despressurização em 4 minutos e processamento em 30 minutos com o acréscimo de duas admissões de 15 minutos: 10 - Pressurização em 4 minutos; 11 - Pressurização em 6 minutos; 12/13 - Pressurização em 8 minutos.

Tal como é observável na Figura 16, o aumento do tempo de pressurização, tal como esperado, resulta numa maior regularidade da membrana. Este facto pode ser explicado pela forma como a alimentação de ScCO<sub>2</sub> à célula é realizada.

A alimentação é feita através de uma única entrada paralelamente à base da célula, o que resulta numa remoção de solvente mais acentuada junto da zona de alimentação do ScCO<sub>2</sub>. Uma

rápida pressurização leva a que o elevado caudal de ScCO<sub>2</sub> remova rapidamente o solvente junto da alimentação, resultando numa superfície irregular da membrana. Pressurizando lentamente, como o caudal de ScCO<sub>2</sub> é reduzido, este encontrar-se-á mais uniformemente distribuído pela célula, sendo que a remoção de solvente é, também, mais uniforme no interior da célula, resultando numa superfície da membrana mais regular.

De seguida, realizou-se um ensaio de forma a testar se o tempo de processamento poderia ser considerado proporcional ao volume de solução utilizado, mantendo a concentração constante, testando também um novo aumento dos tempos de pressurização e despressurização. O aspeto da membrana obtida encontra-se na Figura 17.



**Figura 17:** Membrana de PLI obtida a partir de 1,0 mL de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 6 minutos e processamento em 20 minutos com o acréscimo de duas admissões de 10 minutos.

O resultado obtido é bastante satisfatório, pelo que se conclui que, para o método contínuo, os tempos de processamento podem ser considerados proporcionais ao volume de solução utilizado (mantendo a concentração fixa) e que ambas a velocidade de pressurização e despressurização têm um grande impacto na regularidade da membrana, obtendo-se uma membrana mais uniforme para velocidades mais baixas de pressurização/despressurização.

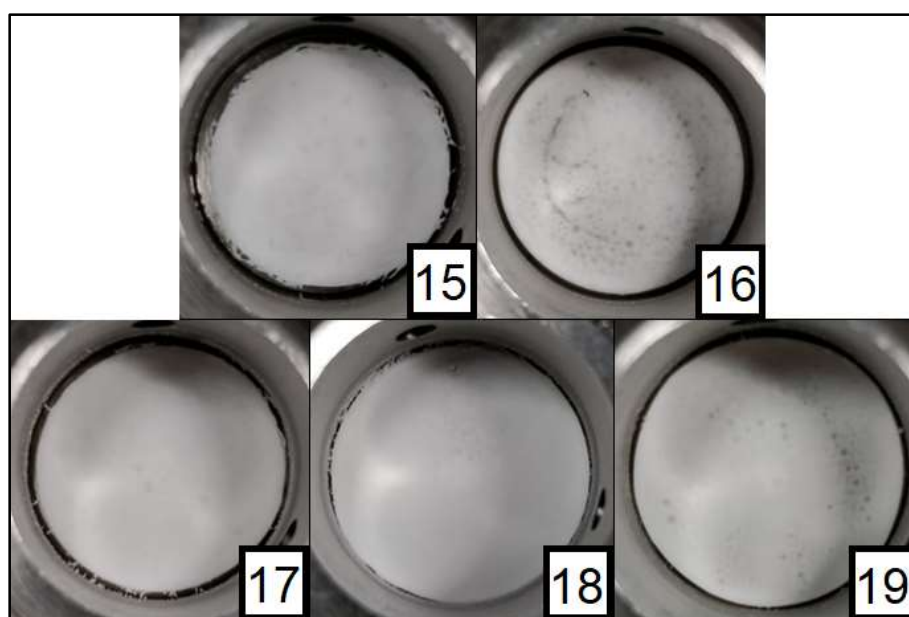
### 3.1.5. Passagem ao Método Contínuo e Redução de Espessura

Com as observações retiradas do método descontínuo, segue-se a introdução do método contínuo, sendo que, inicialmente, a primeira admissão em descontínuo tem uma duração fixa de 10 minutos e a segunda admissão em contínuo tem duração variável, de acordo com o volume de solução utilizado e a sua concentração. Para o método contínuo, a pressurização e despressurização segue o mesmo raciocínio do método descontínuo. Na Tabela 8 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 15 a 19. Com os ensaios iniciais, para concentrações de 10% e 15%, estudou-se também a redução de espessura das membranas, reduzindo o volume de solução utilizado.

**Tabela 8:** Condições experimentais dos ensaios 15 a 19: método contínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 6 minutos, processamento descontinuo em 10 minutos e processamento contínuo em 20/25/30 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
15	Contínuo	15	1,0	40	110	10	10/30	6
16	Contínuo	15	0,6	40	110	10	10/20	6
17	Contínuo	10	1,0	40	110	10	10/30	6
18	Contínuo	10	0,8	40	110	10	10/25	6
19	Contínuo	10	0,6	40	110	10	10/20	6

Como se pode observar na Figura 18, os resultados obtidos com o método contínuo são bastante encorajadores, existindo uma notória regularidade superficial para as membranas cujo volume de solução utilizado é superior, uma vez que para volumes de 0,6 mL, é visível porosidade superficial. Tendo isto em conta, define-se, para a célula de menor volume, o limite inferior de polímero em 0,06 g, sendo que abaixo deste, é expectável uma considerável porosidade superficial, dado a falta de polímero.



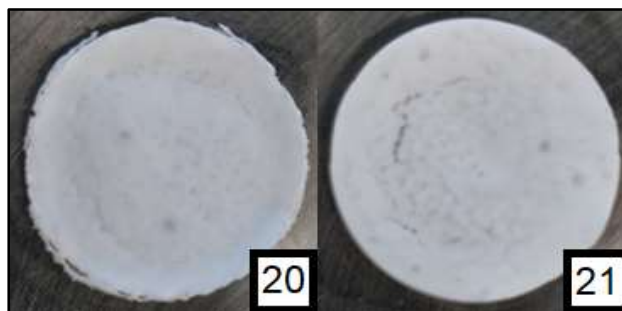
**Figura 18:** Membranas de PLI obtidas a 40°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos e despressurização em 6 minutos: 15/16 - Concentração de 15% (v/v), volumes de 1,0/0,6 mL, processamento descontinuo em 10 minutos e contínuo em 30/20 minutos; 17/18/19 - Concentração de 15% (v/v), volumes de 1,0/0,8/0,6 mL, processamento descontinuo em 10 minutos e contínuo em 30/25/20 minutos.

Realizaram-se, adicionalmente, dois ensaios em que os tempos de pressurização, despressurização e processamento foram aumentados e reduzidos em 50%, relativamente ao ensaio 19, de forma a poder comparar os resultados obtidos através de SEM, apresentados mais à frente. Na Tabela 9 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 20 e 21 e imagens destas membranas podem ser visualizadas na Figura 19.



**Tabela 9:** Condições experimentais dos ensaios 20 e 21: método contínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 5/15 minutos, despressurização em 3/10 minutos, processamento descontínuo em 5/15 minutos e processamento contínuo em 10/30 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
20	Contínuo	10	0,6	40	110	5	5/10	3
21	Contínuo	10	0,6	40	110	15	15/30	10

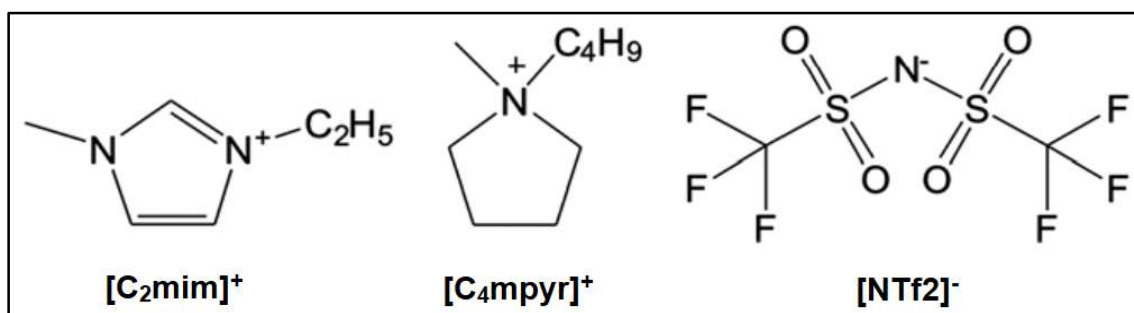


**Figura 19:** Membranas de PLI obtidas a partir de 0,6 mL de uma solução de 10% (v/v) a 40°C e 110 bar: 20/21 - Pressurização em 5/15 minutos, despressurização em 3/10 minutos, processamento descontínuo em 5/15 minutos e processamento contínuo em 10/30 minutos.

Comparativamente com a membrana obtida no ensaio 19, ambas as membranas, com tempos menores e maiores, apresentam irregularidade acrescida. No entanto, a membrana obtida com tempos maiores apresenta maior porosidade superficial, sendo possível observar até uma fratura superficial, de aspeto semelhante à membrana do ensaio 16. Conclui-se assim que o tempo de pressurização e despressurização são fundamentais para obter membranas regulares.

### 3.1.6. Introdução de Líquidos Iônicos

Com ambos os métodos (contínuo e descontínuo) estudados, assim como os diversos parâmetros de pressurização, despressurização e processamento para membranas compostas por apenas PLI, segue-se a introdução de LI nas membranas. A introdução de LI em membranas de PLI densas é efetuada para aumentar a permeabilidades dos gases e ainda para garantir a plasticidade das membranas. Embora neste trabalho o aumento de permeabilidade esteja a ser estudado através da diminuição da espessura da camada densa, foi estudado o efeito de adição de LI para comparação posterior dos resultados com as membranas densas preparadas por *solvent casting*. Durante os ensaios realizados em laboratório, a razão mássica de PLI/LI fixou-se em 80/20, de acordo com resultados obtidos para as membranas densas de PLI+LI. Os LIs utilizados em laboratório foram o [C<sub>4</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>] e o [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], cujas estruturas química se encontraram apresentadas na Figura 20, de forma a obter maior afinidade com o polímero utilizado.



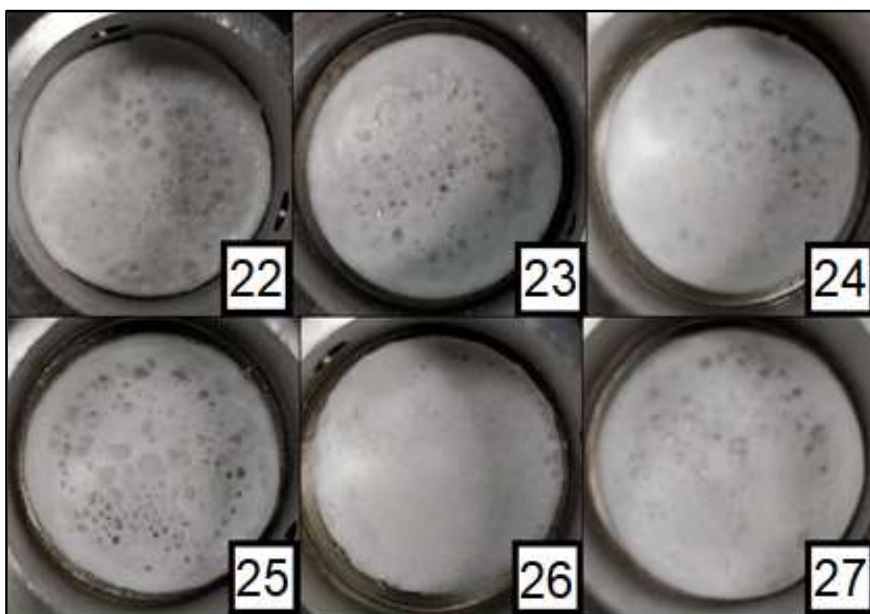
**Figura 20:** Catiões e anião de líquido iônico utilizados em laboratório: [C<sub>4</sub>mpyr]<sup>+</sup>, [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> e [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Aplicou-se, inicialmente, o método contínuo no processamento das soluções de PLI+LI, cujas concentrações fixaram-se em 10% (v/v). A pressurização foi realizada em 10 minutos, tal como os ensaios mais recentes com apenas PLI. O processamento realizou-se em 15 minutos em descontínuo e em 25 minutos em descontínuo, valores semelhantes aos ensaios com apenas PLI. Na Tabela 10 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 22 a 27.

**Tabela 10:** Condições experimentais dos ensaios 22 a 27 para ambos os LIs: método contínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 6/10 minutos, processamento descontínuo em 15 minutos e processamento contínuo em 25 minutos.

Ensaio	Método	LI	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
22	Contínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	0,75	40	110	10	15/25	6
23	Contínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15/25	6
24	Contínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15/25	10
25	Contínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	0,75	40	110	10	15/25	6
26	Contínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15/25	6
27	Contínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	15/25	10

Em relação ao volume de solução utilizado, começou-se por utilizar 0,75 mL, equivalente, ao limite inferior, definido anteriormente, para a quantidade de polímero (0,06 g de PLI e 0,015 g de LI). Como as primeiras membranas (22 e 25) apresentam uma elevada porosidade superficial, o volume de solução foi aumentado para 1,0 mL, de forma a testar uma eventual falta de polímero. Contudo, as membranas 23 e 26, continuam a apresentar porosidade superficial, apesar de reduzida, pelo que a despressurização passou a ser realizada em 10 minutos. De notar que o aumento de volume de solução foi mais impactante para a membrana onde foi introduzido o LI [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. O aspeto das membranas formadas pode ser apreciado na Figura 21.

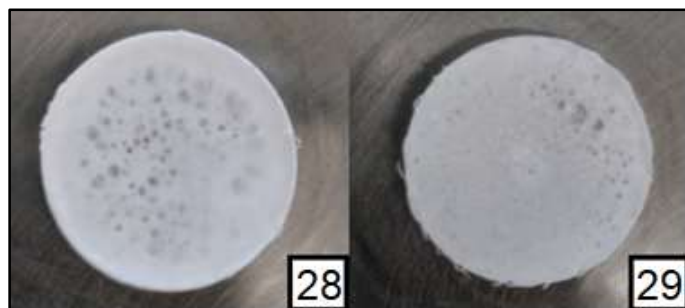


**Figura 21:** Membranas de PLI+LI obtidas a partir de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos e processamento descontínuo em 15 minutos e contínuo em 25 minutos: 22/23/24 - LI com o catião [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>, volumes de 0,75/1,0/1,0 mL e despressurização em 6/6/10 minutos; 25/26/27 - LI com o catião [C<sub>4</sub>mpyr]<sup>+</sup>, volumes de 0,75/1,0/1,0 mL e despressurização em 6/6/10 minutos.

De seguida, efetuaram-se dois ensaios, não só com o intuito de testar o método descontínuo para ambos os LIs utilizados, mas também para testar a hipótese de a remoção de solvente estar a ser efetuada demasiado rapidamente, arrastando consigo parte do LI introduzido. As condições experimentais destes ensaios encontram-se na Tabela 11 e fotografias das membranas são apresentadas na Figura 22.

**Tabela 11:** Condições experimentais dos ensaios 28 e 29 para ambos os LIs: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização e despressurização em 10 minutos e processamento com três admissões de 20 minutos.

Ensaio	Método	LI	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
28	Descontínuo	[C <sub>4</sub> mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	20/20/20	10
29	Descontínuo	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	1,0	40	110	10	20/20/20	10



**Figura 22:** Membranas de PLI+LI obtidas a partir de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar, pressurização e despressurização em 10 minutos e processamento em três admissões de 20 minutos: 28 - LI com o catião [C<sub>4</sub>mpyr]<sup>+</sup>; 29 - LI com o catião [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>.

Como se pode observar na Figura 22, através do método descontínuo, obtêm-se membranas de PLI+LI idênticas às obtidas pelo método contínuo, notando-se alguma porosidade superficial.

## 3.2. Ensaios na Célula de Maior Volume

### 3.2.1. Ensaios Iniciais - Teste do Volume de Solução

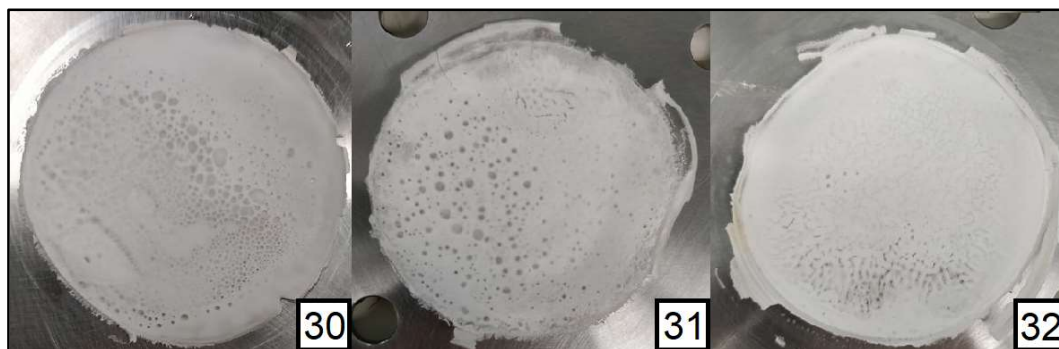
Tal como nos ensaios iniciais realizados na célula de menor volume, para a célula de maior volume, o objetivo inicial passa pela obtenção de membranas, independentemente do seu aspeto, mas tendo em conta o observado e concluído em relação às membranas obtidas anteriormente.

Como esta célula superior tem maior volume, apenas foi estudado o método descontínuo, de forma a economizar o consumo de ScCO<sub>2</sub>.

A razão de áreas entre as células é de, aproximadamente, 5,5, pelo que o volume de solução para o ensaio inicial fixa-se em 3,4 mL (cerca de 5,5 vezes o valor do limite inferior da célula de menor volume). Na Tabela 12 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 30 a 32 e na Figura 23 pode ser observado o aspeto das membranas.

**Tabela 12:** Condições experimentais dos ensaios 30 a 32: método descontínuo, temperatura de 40°C, pressão de 110 bar, pressurização em 15/30 minutos, despressurização em 15 minutos e processamento em 120/150 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
30	Descontínuo	10	3,4	40	110	15	120	15
31	Descontínuo	10	4,4	40	110	30	150	15
32	Descontínuo	10	5,6	40	110	30	60/60	15



**Figura 23:** Membranas de PLI obtidas a partir de uma solução de 10% (v/v) a 40°C, 110 bar e despressurização em 15 minutos: 30 - Volume de 3,4 mL, pressurização em 15 minutos e processamento em 120 minutos; 31 - Volume de 4,4 mL, pressurização em 30 minutos e processamento em 150 minutos; 32 - Volume de 5,6 mL, pressurização em 30 minutos e processamento em duas admissões de 60 minutos.

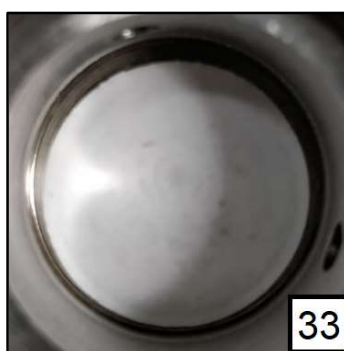
Inicialmente, a pressurização e despressurização realizaram-se durante 15 minutos, semelhante aos tempos usados na célula de menor volume. No entanto, tal como nas membranas iniciais, a porosidade e irregularidade superficial é notória, pelo que a pressurização passou a ser realizada em 30 minutos, mantendo-se o tempo de despressurização constante. Em relação ao volume de solução, este foi aumentado, de forma a colmatar uma eventual falta de polímero, que resultaria numa acentuada porosidade e irregularidade superficial. Com o aumento do volume de solução, também aumenta o tempo de processamento, realizando duas admissões de ScCO<sub>2</sub> no ensaio 32. Na membrana 32, a porosidade superficial é bastante reduzida, quando comparada com as membranas anteriores, pelo que se conclui que de facto existia uma quantidade de polímero inferior à necessária para formar a membrana.

### 3.2.2. Redução de Temperatura e Aumento de Concentração

Como as primeiras membranas obtidas na célula superior não são satisfatórias, devido à sua irregularidade e porosidade superficial, segue-se o estudo da possibilidade de a remoção de solvente estar a ser efetuada demasiado rapidamente. Para verificar tal efeito, realizou-se um ensaio a uma temperatura de 35°C (inferior a 40°C) na célula de menor volume. Na Tabela 13, encontram-se descritas as condições experimentais do ensaio 33 e na Figura 24 apresenta-se uma fotografia da membrana obtida.

**Tabela 13:** Condições experimentais do ensaio 33: método descontínuo, temperatura de 35°C, pressão de 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 15 minutos e processamento com duas admissões de 20 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
33	Descontínuo	15	0,4	35	110	10	20/20	15



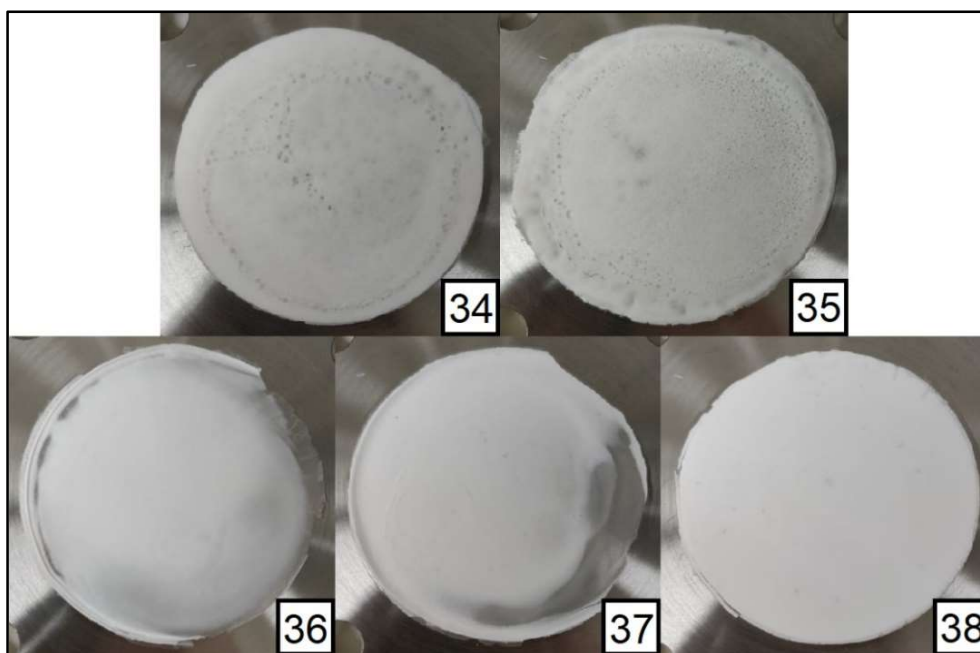
**Figura 24:** Membrana de PLI obtida a partir de 0,4 mL de uma solução de 15% (v/v) a 35°C, 110 bar, pressurização em 10 minutos, despressurização em 15 e processamento com duas admissões de 20 minutos.

Como a membrana obtida apresenta características macroscópicas bastante melhoradas, como regularidade superficial e baixa porosidade em ambas as superfícies, optou-se por realizar o

mesmo ensaio na célula de maior volume, onde para além da redução de temperatura para 35°C, implementaram-se também concentrações de 20% e 30%, de forma a existir uma menor quantidade de solvente a ser removida, combinada com uma remoção mais lenta. Os tempos de pressurização e despressurização aumentaram-se também para 90 minutos e 30 minutos, respetivamente, de forma a assegurar uma membrana com regularidade acrescida. O tempo de processamento manteve-se proporcional ao volume de solução utilizado. Na Tabela 14 encontram-se descritas as condições experimentais dos ensaios 34 a 38 e na Figura 25 podem-se observar as membranas formadas.

**Tabela 14:** Condições experimentais dos ensaios 34 a 38: método descontínuo, temperatura de 35°C, pressão de 110 bar, pressurização em 90 minutos, despressurização em 30 minutos e processamento com duas admissões de 20/30/40/50 minutos.

Ensaio	Método	C (% v/v)	V (mL)	T (°C)	P (bar)	t <sub>pres</sub> (min)	t <sub>proc</sub> (min)	t <sub>desp</sub> (min)
34	Descontínuo	20	4,0	35	110	90	40/40	30
35	Descontínuo	20	5,0	35	110	90	50/50	30
36	Descontínuo	30	2,0	35	110	90	20/20	30
37	Descontínuo	30	2,0	35	110	90	20/20	30
38	Descontínuo	30	3,0	35	110	90	30/30	30



**Figura 25:** Membranas de PLI obtidas a 35°C, 110 bar, pressurização em 90 minutos e despressurização em 30 minutos: 34 - Volume de 4,0 mL, processamento com duas admissões de 40 minutos; 35 - Volume de 5,0 mL, processamento com duas admissões de 50 minutos; 36/37 - Volume de 2,0 mL, processamento com duas admissões de 20 minutos; 38 - Volume de 3,0 mL, processamento com duas admissões de 30 minutos.

Com o aumento de concentração de PLI de 10% para 20% e 30%, as membranas apresentam uma plasticidade superior às obtidas anteriormente, sendo a regularidade superficial também melhorada. Apesar destas observações, para os ensaios realizados com 2,0 mL a 30%, as membranas

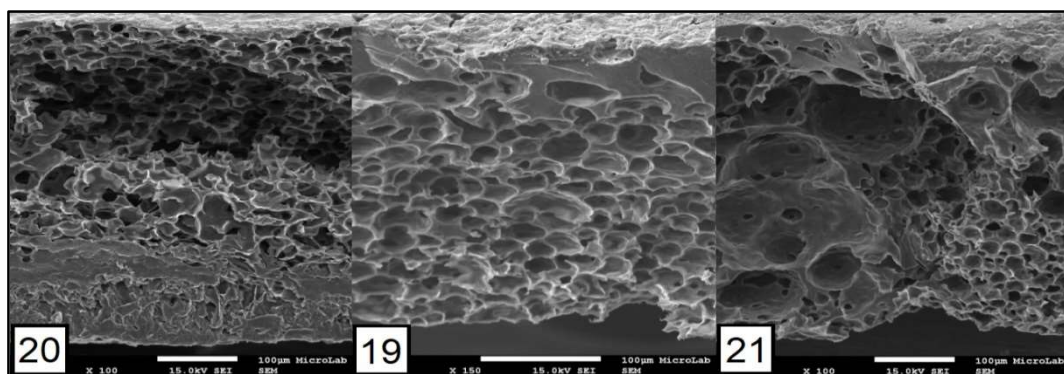
36 e 37 não ocupam a totalidade do fundo da célula, provavelmente devido ao reduzido volume de solução utilizado e à acrescida viscosidade da solução, podendo dar-se o caso de falta de homogeneidade da solução no fundo da célula. A membrana 38, obtida com uma concentração de PLI de 30% e com 3,0 mL de solução, é, macroscopicamente, a melhor membrana obtida, não se observando porosidade superficial e sendo regular em toda a sua superfície.

### 3.3. Análise SEM

Após a preparação das membranas, realizou-se uma análise às suas propriedades microscópicas, recorrendo a uma análise SEM (*Scanning Electron Microscopy* - Microscopia Eletrónica de Varrimento), permitindo a observação microscópica das superfícies e secção transversal de cada membrana, de forma a comparar os resultados obtidos de acordo com os parâmetros de processamento utilizados.

#### 3.3.1. Comparação entre Membranas de PLI

Foram seleccionadas para ensaios de SEM, as membranas compostas por apenas PLI correspondentes aos ensaios 19, 20 e 21, visto que os tempos de processamento, pressurização e despressurização das membranas 20 e 21 se encontram numa gama de 50% relativamente ao ensaio 19, mantendo todos os restantes parâmetros constantes. As imagens dos ensaios de SEM apresentam-se na Figura 26.

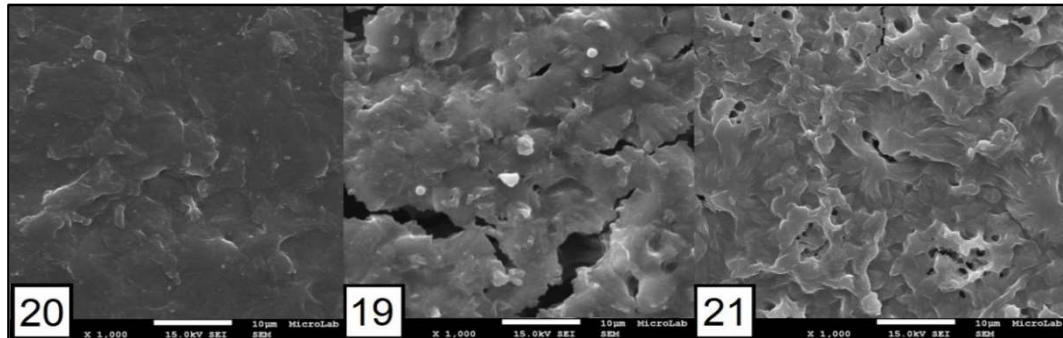


**Figura 26:** Secção transversal das membranas relativas aos ensaios 19 a 21.

Analisando a secção transversal das membranas 19, 20 e 21 apresentadas na Figura 26, é possível observar a criação de uma fina camada densa junto à parte superior em todas as membranas. A membrana 20 apresenta uma estrutura mais densa na parte inferior da membrana, com poros de menores dimensões. De acordo com a ordem apresentada na Figura 26, com o aumento de todos os tempos observa-se, da membrana 20 para 19, um aumento da regularidade do tamanho dos poros com

a eliminação da camada densa na parte inferior. Passando da membrana 19 para 21, a camada densa na parte inferior também não existe, mas o interior perde a regularidade obtida na membrana 20

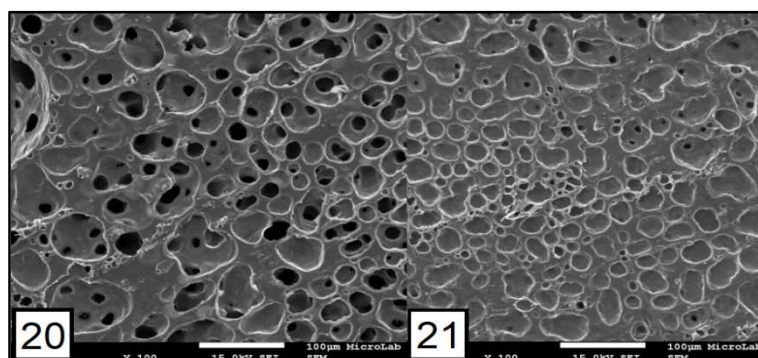
Na Figura 27 apresentam-se as superfícies superiores, que na célula de processamento ficaram viradas para cima, das membranas 19, 20 e 21.



**Figura 27:** Superfície superior das membranas relativas aos ensaios 19 a 21.

Relativamente às superfícies superiores das membranas, conclui-se que com o aumento dos tempos de processamento, pressurização e despressurização, passa-se de uma superfície completamente densa (membrana 19) para uma superfície com alguma porosidade e fraturas (membrana 20). No entanto, aumentando ainda mais os tempos, o acréscimo de regularidade superficial reduz a formação de fraturas (membrana 21). Destas experiências pode-se concluir que o aspeto da superfície superior está intimamente relacionado com o tempo de pressurização, visto que esta é a zona onde se dá o primeiro contacto entre a solução e o ScCO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, onde o polímero precipita primeiro. Uma pressurização muito rápida significa uma precipitação igualmente rápida de polímero e a inexistência de porosidade. Uma pressurização muito lenta significa uma precipitação mais demorada, no entanto, como a distribuição de ScCO<sub>2</sub> dentro da célula é mais uniforme, a regularidade superficial obtida é bastante superior, eliminando a formação de fraturas superficiais. Conclui-se que para uma pressurização muito rápida ou muito lenta os resultados microscópicos serão idênticos.

Os resultados de SEM das superfícies inferiores das membranas 20 e 21 encontram-se na Figura 28. Não foi possível obter uma imagem da superfície inferior da membrana 19, devido a uma falha de comunicação, sendo a membrana destruída no processo de análise SEM.



**Figura 28:** Superfície inferior das membranas relativas aos ensaios 20 e 21.



Por último, comparando as superfícies inferiores das membranas 20 e 21, pode-se observar que são idênticas em relação à geometria dos poros formados. No entanto, tendo em conta a Figura 26, para a membrana 20 observa-se a formação de poros aproximadamente finger-like e para a membrana 21 formam-se poros sponge-like. Isto é confirmado pela cor mais escura dos poros na superfície inferior da membrana 20 e mais clara na superfície inferior da membrana 21, observável na Figura 28.

### 3.3.2. Comparação entre Membranas de PLI+LI

As membranas compostas por PLI+LI escolhidas para analisar correspondem aos ensaios 24 e 27, cujas condições estão listadas na Tabela 10, visto que os parâmetros de processamento são idênticos aos parâmetros das membranas de PLI escolhidas, possibilitando comparação com a membrana 19.

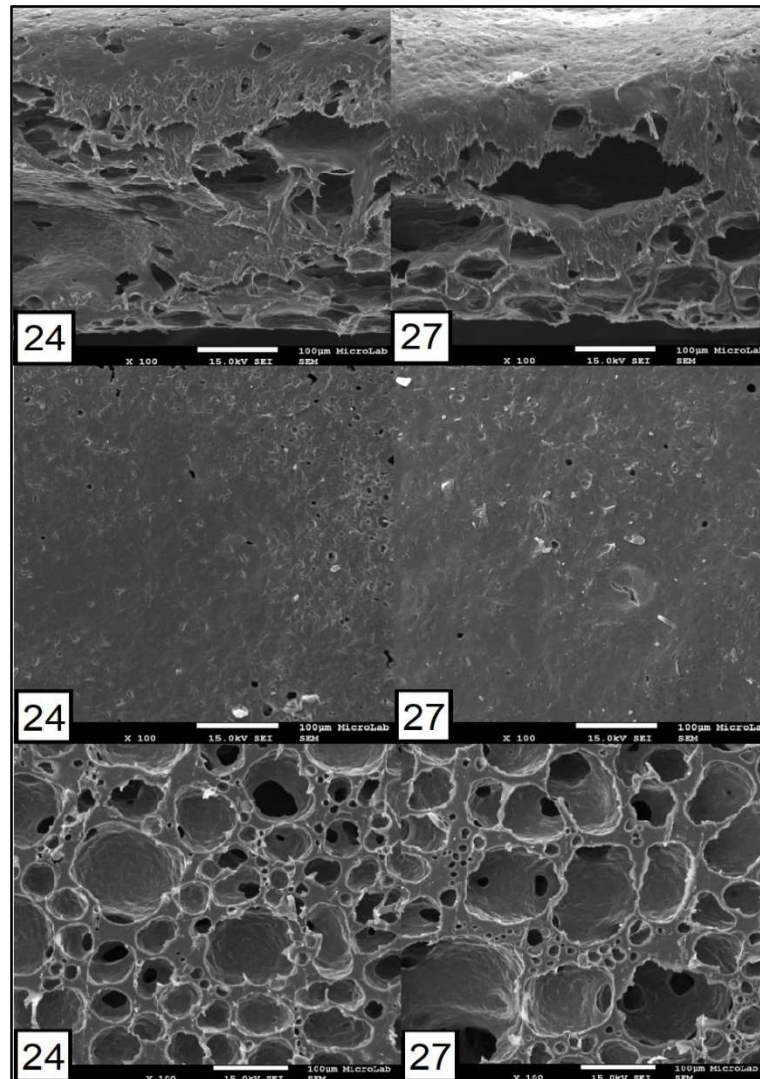


Figura 29: Secção transversal e superfícies superiores/inferiores das membranas relativas aos ensaios 24 e 27.

Em relação à secção transversal, ambas as membranas apresentam propriedades idênticas. É notória a irregularidade no interior das membranas, não sendo possível definir uma zona porosa uniforme, mas sim a formação de poros com grande variedade de tamanhos e distribuição irregular dos mesmos. De realçar que, na zona superior das membranas se forma uma camada mais densa, mas também esta é irregular, de espessura muito variável.

Tal como para a secção transversal, também as superfícies superiores e inferiores de ambas as membranas são idênticas. Ambas as superfícies superiores são maioritariamente densas com a presença de alguns poros de tamanho reduzido. Em relação às superfícies inferiores, estas são porosas e apresentam uma distribuição de poros uniforme com alguma variedade de tamanhos.

Conclui-se que para ambos os LIs utilizados, as propriedades microscópicas são idênticas.

### **3.3.3. Comparação entre Membranas de PLI e PLI+LI**

Comparando as membranas de PLI com as membranas de PLI+LI, as principais diferenças são observáveis no seu interior. Em termos de processamento, a membrana 19 é que mais se aproxima das membranas 24 e 27.

Enquanto a membrana 19 apresenta porosidade interna uniforme tipo sponge-like, as membranas 24 e 27 apresentam uma porosidade interna irregular e o tamanho dos poros é bastante variável. Isto pode ser explicado, provavelmente, pelo facto dos LIs introduzidos nas membranas 24 e 27, [C<sub>4</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], respetivamente, terem uma alta afinidade com o ScCO<sub>2</sub>, o que significa que com a remoção de solvente, também o LI é removido em parte. Como tal, criam-se poros de dimensão superior no interior das membranas, o que em conjunto com os poros de menor dimensão que se formariam com a simples remoção de solvente, cria a diversidade no tamanho dos poros e confere irregularidade interna às membranas de PLI+LI.

A mesma justificação apresentada acima é também válida para as diferenças observadas na superfície inferior das membranas. Apesar de não ter sido possível obter uma imagem em relação à membrana 19, considerando que a sua superfície inferior é um meio termo entre as superfícies da Figura 28, a diferença entre a membrana 19 e as membranas 24 e 27 não seria muito notória, visto que para membrana 19 é expectável a presença de poros de dimensão idêntica aos das membranas 20 e 21 e a introdução de LI ocasiona a formação de poros de dimensão superior na superfície inferior das membranas, causados pela remoção de, pelo menos, parte do LI.

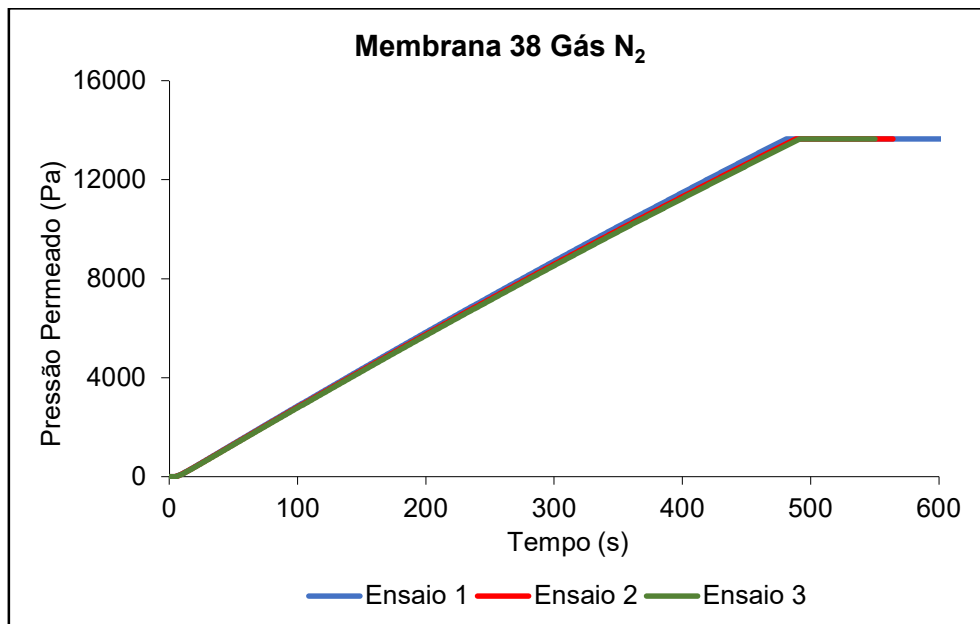
Em relação à superfície superior das membranas, esta não apresenta diferenças consideráveis com a introdução de LI, justificado novamente pela criação desta superfície na fase inicial de formação das membranas, sendo que o principal fator é a pressurização.

## **3.4. Medições no Equipamento Time-Lag**

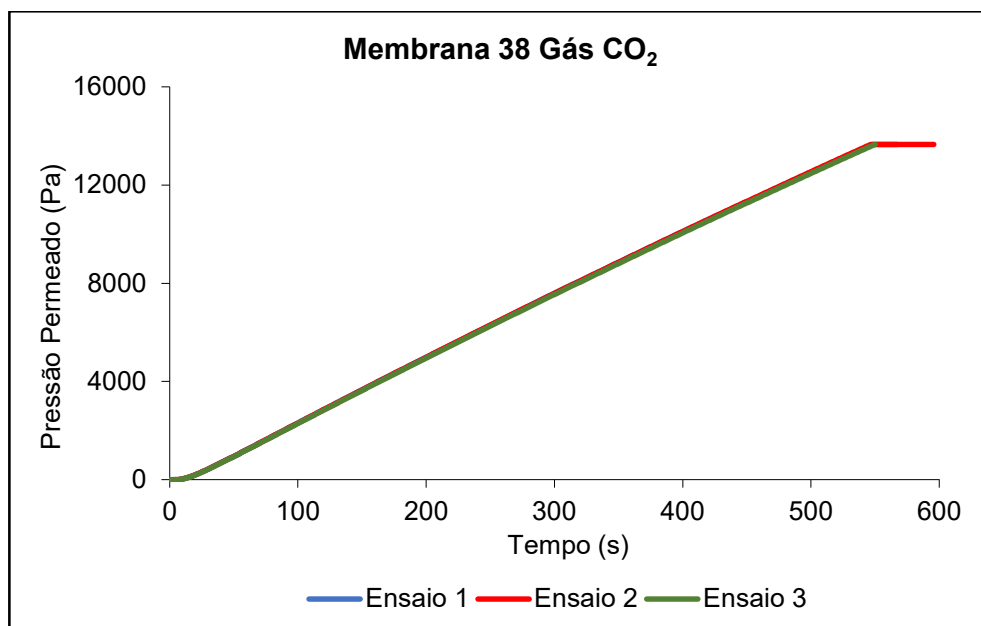
De entre as diversas membranas obtidas, apenas a membrana relativa ao ensaio 38 foi possível testar no equipamento time-lag. Todas as restantes membranas não foram possível testar devido à

presença de poros ou fraturas nas mesmas, observáveis a olho nu, que permitem a passagem total do gás. Após a realização do teste no equipamento time-lag, a membrana partiu-se, possivelmente devido à diferença de pressão aplicada durante o teste de permeação, impossibilitando a realização de uma análise SEM.

A membrana do ensaio 38 foi testada em relação a dois gases: azoto molecular ( $N_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Realizaram-se três ensaios relativamente a cada gás, de forma a assegurar concordância. Os resultados obtidos apresentam-se de seguida nas seguintes Figuras.



**Figura 30:** Gráfico da pressão do permeado ao longo do tempo de medição para a membrana 38 relativamente ao gás  $N_2$



**Figura 31:** Gráfico da pressão do permeado ao longo do tempo de medição para a membrana 38 relativamente ao gás  $CO_2$ .

Analisando os gráficos da Figura 30 e Figura 31, pode-se verificar que para ambos os gases testados a membrana possui permeabilidades e permeâncias idênticas, visto que o declive da pressão do permeado em relação ao tempo de medição é praticamente igual. Tendo isto em conta, é possível prever uma seletividade muito baixa (valor de 1). Na Tabela 15 encontra-se um sumário dos parâmetros medidos ou calculados para a membrana 38.

**Tabela 15:** Temperatura e pressão média na célula, pressão de alimentação, declive (m), ordenada na origem (a) e time-lag ( $t_L$ ) dos 3 ensaios realizados e a sua média para os 2 gases testados.

Gás	Ensaio	T <sub>média</sub> (°C)	p <sub>média</sub> (Pa)	p <sub>alim</sub> (Pa)	m	a	t <sub>L</sub> (s)
N <sub>2</sub>	1	20,7	6,76 x 10 <sup>3</sup>	1,00 x 10 <sup>5</sup>	28,9	-11,2	0,39
	2	20,6	6,66 x 10 <sup>3</sup>	0,98 x 10 <sup>5</sup>	28,5	-12,1	0,42
	3	20,5	6,73 x 10 <sup>3</sup>	0,97 x 10 <sup>5</sup>	28,3	-11,7	0,41
	Média	-	-	-	-	-	0,41 ± 0,02
CO <sub>2</sub>	1	20,4	6,84 x 10 <sup>3</sup>	1,01 x 10 <sup>5</sup>	25,7	-202,7	7,88
	2	20,4	6,85 x 10 <sup>3</sup>	1,01 x 10 <sup>5</sup>	25,7	-205,5	7,98
	3	20,5	6,81 x 10 <sup>3</sup>	1,00 x 10 <sup>5</sup>	25,6	-206,3	8,06
	Média	-	-	-	-	-	7,98 ± 0,09

Tal como mencionado anteriormente, os valores de declive (m) são idênticos para ambos os gases. No entanto, os valores de ordenada na origem (a) são bastante diferentes, pelo que o valor do time-lag é também bastante diferente. Isto significa que as permeabilidades e permeâncias são expectáveis serem semelhantes, mas os valores de difusividade e solubilidade dos dois gases serão diferentes. Na Tabela 16 encontram-se os valores de permeabilidade (P) e permeância (P) das membranas ao N<sub>2</sub> e ao CO<sub>2</sub>, assim como a difusividade (D) e seletividade (α).

**Tabela 16:** Permeabilidade (P) e permeância (P) da membrana 38 e difusividade (D) na membrana 38 nos ensaios realizados e a sua média para os 2 gases testados.

Gás	Ensaio	P (m <sup>3</sup> .m.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa)	P (Barrer)	P (m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa)	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	1	8,02 x 10 <sup>-15</sup>	1069	11,9	34,9 x 10 <sup>-10</sup>
	2	8,07 x 10 <sup>-15</sup>	1076	12,0	31,8 x 10 <sup>-10</sup>
	3	8,09 x 10 <sup>-15</sup>	1078	12,0	32,5 x 10 <sup>-10</sup>
	Média	(8,06 ± 0,04) x 10 <sup>-15</sup>	1075 ± 5	11,94 ± 0,05	(33,1 ± 1,6) x 10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	1	7,07 x 10 <sup>-15</sup>	942	10,5	1,71 x 10 <sup>-10</sup>
	2	7,11 x 10 <sup>-15</sup>	948	10,5	1,69 x 10 <sup>-10</sup>
	3	7,10 x 10 <sup>-15</sup>	947	10,5	1,67 x 10 <sup>-10</sup>
	Média	(7,09 ± 0,02) x 10 <sup>-15</sup>	945 ± 3	10,51 ± 0,03	(1,69 ± 0,02) x 10 <sup>-10</sup>

**Tabela 17:** Seletividades ( $\alpha$ ) da membrana 38 nos ensaios realizados para os 2 gases testados.

$\alpha_{\text{CO}_2, \text{N}_2}$	0,88
$\alpha_{\text{N}_2, \text{CO}_2}$	1,14

Confirma-se nas Tabela 16 e Tabela 17, que os valores de permeabilidade ( $P$ ) e permeância ( $\mathcal{P}$ ) da membrana 38 são praticamente idênticos para os gases  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, a seletividade fixa-se em 0,88 ( $\text{CO}_2$  relativamente ao  $\text{N}_2$ ) e 1,14 ( $\text{N}_2$  relativamente ao  $\text{CO}_2$ ), pelo que é consideravelmente baixa. Este facto indica que embora macroscopicamente a membrana 38 pareça ser densa à superfície, ela de facto possui alguns poros de dimensões reduzidas que não permitem distinguir entre o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{N}_2$  por tamanho, devido ao tamanho semelhante destes dois gases (o  $\text{CO}_2$  tem um diâmetro cinético de 330 pm e o  $\text{N}_2$  tem um diâmetro cinético de 364 pm).

Em relação à difusividade dos gases  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  na membrana 38, tal como esperado pelos valores de time-lag, esta propriedade difere para ambos os gases. O  $\text{N}_2$  apresenta uma difusividade superior que o  $\text{CO}_2$  na membrana 38, que pode ser explicada pelo facto de que o  $\text{CO}_2$  apresenta uma maior afinidade com o PLI que o  $\text{N}_2$  e, conseqüentemente, uma menor difusividade.



## 4. Conclusões e Trabalho Futuro

O objetivo principal deste trabalho é a criação de membranas assimétricas de PLI e de PLI com introdução de LI, através do método de inversão de fase recorrendo a CO<sub>2</sub> supercrítico, com o intuito de estudar a separação de CO<sub>2</sub> dos gases mais recorrentes, provenientes de processos de pós-combustão e pré-combustão, como o N<sub>2</sub>.

Dentro dos 10 primeiros ensaios realizados em laboratório obtiveram-se membranas de PLI com propriedades macroscópicas bastante satisfatórias, pelo que a implementação do método de inversão de fase recorrendo a ScCO<sub>2</sub> é comprovada. O mesmo foi concluído para membranas de PLI+LI para dois LI diferentes dentro de 6 ensaios.

Para além da obtenção de membranas, foram também estudados os diversos parâmetros e métodos implementados, de forma a relacionar estes com as propriedades macroscópicas e microscópicas das membranas.

Conclui-se que para ambos os métodos implementados (contínuo e descontínuo), as membranas obtidas e as suas propriedades dependem principalmente dos parâmetros de processamento, pelo que para a obtenção de membranas de dimensões superiores é aconselhado o método descontínuo, visto que apresenta menores custos associados à quantidade de ScCO<sub>2</sub> utilizada.

Dentro dos parâmetros estudados, conclui-se que a despressurização é a etapa menos relevante para as propriedades das membranas, ambas microscópicas e macroscópicas, pelo que este parâmetro pode estar relacionado com a pressão de processamento, mantida constante durante este trabalho. No entanto, a pressurização é a etapa mais relevante em relação às propriedades das membranas, especialmente no que diz respeito à superfície superior. Para pressurizações rápidas, as membranas formam-se rapidamente e apresentam aspeto irregular nas superfícies superiores, apesar destas serem regulares e densas, quando analisadas microscopicamente. Para pressurizações lentas, as membranas apresentam superfícies superiores macroscopicamente mais regulares, no entanto, microscopicamente perdem a sua regularidade, inicialmente, recuperando a regularidade para tempos de pressurização muito elevados.

Quanto ao tempo processamento das membranas, conclui-se que este apenas tem de ser suficiente para remover todo o solvente presente na solução a processar, o que é alcançável de diversas formas, tendo sido estudadas uma ou várias admissões de ScCO<sub>2</sub>, assim passagem contínua de ScCO<sub>2</sub>, nos métodos descontínuos e contínuos, que como mencionado anteriormente pouco influenciam as propriedades das membranas.

Em relação à concentração de solução, esta relaciona-se principalmente com a porosidade das membranas. Para uma menor concentração e maior quantidade de solvente criar-se-á mais porosidade e para uma maior concentração criar-se-á menos porosidade aliada a uma plastificação superior das membranas.

No que diz respeito à temperatura, apenas foram estudadas temperaturas de 35°C e 40°C, pelo que se conclui que para temperaturas mais baixas e, conseqüente remoção de solvente mais demorada, as membranas são mais regulares ao nível macroscópico.

Por último, analisando as propriedades medidas recorrendo ao equipamento time-lag, a membrana utilizada nas medições apresenta permeabilidades muito altas e idênticas para os gases estudados ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ). Em relação ao  $\text{CO}_2$ , a permeabilidade é alta devido a uma alta afinidade e solubilidade. Já para o  $\text{N}_2$ , a alta permeabilidade é devida a uma alta difusividade na membrana.

A única membrana testada serve de *proof of concept*, provando que é possível a obtenção de membranas assimétricas através do método de inversão de fase recorrendo a  $\text{ScCO}_2$  com o intuito de separar  $\text{CO}_2$ , apesar da camada densa continuar a apresentar irregularidades e alguma porosidade, suficientes para permitir a passagem de ambos os gases e uma baixa separação, aproximando-se mais de uma membrana porosa.

Tendo isto em conta, as camadas densas e porosas ainda necessitam de mais trabalho. Idealmente, na camada densa, a separação do  $\text{CO}_2$  dos restantes gases ocorreria devido à alta afinidade do  $\text{CO}_2$  com o PLI e, na camada porosa, o  $\text{CO}_2$  separado passaria facilmente para o permeado, conferindo alta permeabilidade e seletividade em relação ao  $\text{CO}_2$ .

Para trabalhos futuros, seria interessante estudar alguns aspetos e implementar algumas diferenças ao nível de equipamento utilizado:

- A utilização de células que permitem a utilização de pressões elevadas (cerca de 300 bar), de forma a testar a influência deste parâmetro.
- A utilização de células para a criação de membranas com controlo preciso de temperatura e pressão interna.
- A utilização de células com localizações de alimentação e saída centrais e com um sistema de distribuição uniforme de  $\text{ScCO}_2$ , de forma a garantir uma distribuição homogênea de  $\text{ScCO}_2$  na célula em contacto com a solução a processar.
- Controlo dos caudais de alimentação e saída de  $\text{ScCO}_2$  através de computador, não só pela precisão em relação aos tempos de pressurização/despressurização, mas também de forma a estudar pressurização/despressurização não-linear, ou seja, caudais que variem com o tempo de forma a otimizar as propriedades das membranas.



## 5. Referências Bibliográficas

- [1] - Lindsey R. (2020). Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. Acesso a 30 de Agosto de 2021.
- [2] - McSweeney R., Tandon A. (2020). Global Carbon Project: Coronavirus causes 'record fall' in fossil-fuel emissions in 2020. Acesso a 30 de Agosto de 2021.
- [3] - Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Metz B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, L. A. Meyer (2005). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.
- [4] - Benson S.M., Orr F.M. (2008). Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bulletin*, 33, 303–305.
- [5] - Tomé L. C., Marrucho I. M. (2016). Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO<sub>2</sub> separation membranes. *Chemical Society Reviews*, 45, 2785-2824.
- [6] - Lei Z. (2017). Introduction: Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 117, 6633–6635.
- [7] - Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M. (2013). Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science*, 38(7), 1009-1036.
- [8] - Yuan J., Antonietti M. (2011). Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer*, 52(7), 1469-1482.
- [9] - Baker R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications*, 2, 15-48.
- [10] - Wijmans J. G., Baker R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), 1-21.
- [11] - Kumar R., Mahalingam H., Tiwari K. K. (2014). Selection of Solvent in Supercritical Antisolvent Process. *APCBEE Procedia*, 9(1), 181-186.
- [12] - Castaño M., Martínez-Campos E., Pintado-Sierra M., García C., Reinecke H., Gallardo A., Rodríguez-Hernández J., Elvira C. (2018). Combining Breath Figures and Supercritical Fluids To Obtain Porous Polymer Scaffolds. *ACS Omega*, 3(10), 12593-12599.
- [13] - Salerno A., Domingo C. (2019). Polycaprolactone foams prepared by supercritical CO<sub>2</sub> batch foaming of polymer/organic solvent solutions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 143, 146-156.
- [14] - Morgado P. I., Aguiar-Ricardo A., Correia I. J. (2015). Asymmetric membranes as ideal wound dressings: An overview on production methods, structure, properties and performance relationship, *Journal of Membrane Science*, 490, 139-151.
- [15] - Tsivintzelis I., Pavlidou E., Panayiotou C. (2007). Porous scaffolds prepared by phase inversion using supercritical CO<sub>2</sub> as antisolvent: I. Poly(L-lactic acid). *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(2), 317-322.
- [16] - Sanz-Horta R., Martínez-Campos E., García C., Reinecke H., Gallardo A., Rodríguez-Hernández J., Elvira C. (2021). Breath figures makes porous the “so-called” skin layer obtained in polymer foams prepared by supercritical CO<sub>2</sub> treatments. *The Journal of Supercritical Fluids*, 167(1), 1-11.
- [17] - Morgado P. I., Lisboa P. F., Ribeiro M. P., Miguel S. P., Simões P. C., Correia I. J., Aguiar-Ricardo A. (2014). Poly(vinyl alcohol)/chitosan asymmetrical membranes: Highly controlled morphology toward the ideal wound dressing. *Journal of Membrane Science*, 469(1), 262-271.

- [18] - Cao J., Zhu B., Zuo D., Xu Y., Li J. (2008). MICROPOROUS PVDF-HFP-BASED POLYMER MEMBRANES FORMED FROM SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> INDUCED PHASE SEPARATION. *Chinese Journal of Polymer Science*, 26(1), 13-21.
- [19] - Yang J., Sang Y., Chen F., Zhong M. (2011). Synthesis and foaming of styrene–ionic liquid copolymer. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1), 19-23.
- [20] - Livi S., Pham T. N., Gérard J., Duchet-Rumeau J. (2014). Supercritical CO<sub>2</sub>–ionic liquids: Green combination for preparing foams. *Chemical Engineering Journal*, 240(1), 534-540.
- [21] - Ahmadi M., Masoumi S., Hassanajili S., Esmaeilzadeh F. (2018). Modification of PES/PU membrane by supercritical CO<sub>2</sub> to enhance CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity: Fabrication and correlation approach using RSM. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(12), 2503-2515.
- [22] - Adib H., Hassanajili S., Mowla, D., Esmaeilzadeh F. (2015). Fabrication of integrally skinned asymmetric membranes based on nanocomposite polyethersulfone by supercritical CO<sub>2</sub> for gas separation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 97(1), 6-15.
- [23] - Kumar R., Mahalingam H., Tiwari K. K. (2014). Selection of Solvent in Supercritical Antisolvent Process. *APCBEE Procedia*, 9(1), 181-186.
- [24] - Doan H., Cheng F., Dyrakumunda T., Elsegood M., Chin J., Rowe O., Redshaw C., Ting V. (2019). Using Supercritical CO<sub>2</sub> in the Preparation of Metal-Organic Frameworks: Investigating Effects on Crystallisation. *Crystals*, 10(1).
- [25] - Horváth R. A., Horvai G., Idrissi A., Jedlovszky P. (2020). Thermodynamics of mixing methanol with supercritical CO<sub>2</sub> as seen from computer simulations and thermodynamic integration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(20), 11652-11662.

## 6. Anexos

### 6.1. Resultados Experimentais do Método Time-Lag

**Tabela 18:** Valores de temperaturas e pressões e as respectivas médias e desvios padrão relativos ao N<sub>2</sub>.

Ensaio	T <sub>média</sub> (Ohm)	T <sub>média</sub> (°C)	T <sub>média</sub> (K)	P <sub>i</sub> (Pa)	P <sub>f</sub> (Pa)	P <sub>média</sub> (Pa)	P <sub>alim</sub> (mA)	P <sub>alim</sub> (Pa)
1	109,33	20,75	293,90	413,1	13106,0	6759,6	6,664	9,99 x 10 <sup>4</sup>
2	109,29	20,62	293,77	402,9	12911,9	6657,4	6,611	9,78 x 10 <sup>4</sup>
3	109,23	20,48	293,63	630,9	12837,4	6734,1	6,593	9,72 x 10 <sup>4</sup>
<b>Média</b>	109,28	20,62	293,77	482,3	12951,7	6717,0	6,623	9,83 x 10 <sup>4</sup>
<b>Desvio Padrão</b>	0,05	0,13	0,13	128,8	138,7	53,2	0,037	1,39 x 10 <sup>3</sup>

**Tabela 19:** Valores de temperaturas e pressões e as respectivas médias e desvios padrão relativos ao CO<sub>2</sub>.

Ensaio	T <sub>média</sub> (Ohm)	T <sub>média</sub> (°C)	T <sub>média</sub> (K)	p <sub>i</sub> (Pa)	p <sub>f</sub> (Pa)	P <sub>média</sub> (Pa)	P <sub>alim</sub> (mA)	P <sub>alim</sub> (Pa)
1	109,21	20,43	293,58	436,6	13240,5	6838,6	6,693	1,01 x 10 <sup>5</sup>
2	109,22	20,44	293,59	439,9	13269,4	6854,7	6,683	1,01 x 10 <sup>5</sup>
3	109,23	20,47	293,62	430,1	13197,7	6813,9	6,673	1,00 x 10 <sup>5</sup>
<b>Média</b>	109,22	20,45	293,60	435,5	13235,9	6835,7	6,683	1,01 x 10 <sup>5</sup>
<b>Desvio Padrão</b>	0,01	0,02	0,02	5,0	36,1	20,5	0,010	3,75 x 10 <sup>2</sup>

**Tabela 20:** Valores de declive (m), ordenada na origem (a), e parâmetro time-lag (t<sub>L</sub>) e as respectivas médias e desvios padrão relativos ao N<sub>2</sub>.

Ensaio	m	a	r	t <sub>L</sub> (s)
1	28,88	-11,16	0,9998	0,4
2	28,46	-12,08	0,9998	0,4
3	28,28	-11,73	0,9998	0,4
<b>Média</b>	28,54	-11,66	0,9998	0,4
<b>Desvio Padrão</b>	0,31	0,46	6,90 x 10 <sup>-6</sup>	1,97 x 10 <sup>-2</sup>

**Tabela 21:** Valores de declive (m), ordenada na origem (a), e parâmetro time-lag ( $t_L$ ) e as respetivas médias e desvios padrão relativos ao CO<sub>2</sub>.

<b>Ensaio</b>	<b>m</b>	<b>a</b>	<b>r</b>	<b><math>t_L</math> (s)</b>
<b>1</b>	25,69	-195,92	0,9998	7,6
<b>2</b>	25,74	-208,80	0,9998	8,1
<b>3</b>	25,62	-215,42	0,9998	8,4
<b>Média</b>	25,68	-206,71	0,9998	8,0
<b>Desvio Padrão</b>	0,06	9,92	$2,22 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-1}$

**Tabela 22:** Constantes utilizadas no Método Time-Lag.

<b>Constantes</b>	
<b>R (J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>)</b>	8,314
<b>A<sub>célula</sub> (m<sup>2</sup>)</b>	$1,20 \times 10^{-3}$
<b>V<sub>permeado</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	$3,76 \times 10^{-5}$
<b>l<sub>membrana</sub> (m)</b>	$9,00 \times 10^{-5}$