IPS Instituto Politécnico de Setúbal
Escola Superior de Tecnologia do Barreiro

ANA FILIPA BARRADAS BALUGAS

PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS USANDO MEMBRANAS LÍQUIDAS SUPORTADAS E SOLVENTES VERDES

Relatório de Dissertação do Mestrado em Engenharia Biológica e Química

ORIENTADORA
Professora Doutora Maria de Lurdes Gameiro

SUPERVISORAS
Doutora Luísa Alexandra Graça Neves
Doutora Rita Craveiro

Janeiro 2022

ANA FILIPA
BARRADAS
BALUGAS

PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS USANDO MEMBRANAS LÍQUIDAS SUPORTADAS E SOLVENTES VERDES

JÚRI

Presidente: Professora Doutora Ana Gabriela Gonçalves Neves Gomes, ESTBarreiro/IPS

Supervisora: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves, Nova School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Vogal: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva, Nova School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Janeiro 2022

Aos meus Pais que sempre me motivaram a seguir os meus sonhos e me deram forças para continuar, é por vocês que estou aqui.

Pai, Mãe.... Obrigada por tudo.

Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar o contrário.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer às Doutoras Luísa Neves e Rita Craveiro por terem aceitado a minha proposta para estagiar numa das suas investigações, por terem sido minhas orientadoras por parte da FCT, por toda a ajuda que me deram nas atividades desenvolvidas e na realização deste trabalho e por toda a simpatia ao longo do estágio. Um agradecimento a todos os que partilharam o laboratório comigo, em especial à Rita e à Paloma, que me ajudaram sempre que era preciso para conseguir executar todas as minhas tarefas da melhor maneira possível.

Um grande agradecimento à Professora Lurdes Gameiro, que além de ter sido a minha orientadora por parte da escola, sempre foi uma grande ajuda ao longo do curso. A todos os professores que me deram aulas, obrigada por toda a ajuda dada ao longo do curso. Um muito obrigado aos meus colegas de curso, em especial à Teresa Cascarrinho que mais que colega é uma amiga que nunca me deixou baixar os braços por mais que a vida me fizesse querer fazê-lo.

Um obrigado à Catarina Oliveira, minha chefia na Hovione, que foi bastante flexível comigo e me ajudou ao longo deste mestrado e aos meus colegas de trabalho, em especial à Cláudia Costa Martins e à Patrícia Palma pela amizade, paciência e ajuda.

Por fim, mas não menos importantes, agradeço aos meus melhores amigos e namorado pela paciência – sei que não foi fácil – e à minha família em especial aos meus pais, Ana Barradas e João Balugas, ao meu padrasto Hugo Ramos, ao meu irmão Afonso Ramos e à minha prima Vanessa e aos meus tios Helena e António Gervásio, por tudo o que representam na minha vida e toda a paciência, apoio e ajuda que me disponibilizaram ao longo desta etapa da minha vida. Obrigada pelo apoio e motivação que todos me deram. Sem vocês, isto não era possível.

RESUMO

Neste trabalho, numa primeira etapa foram preparados diferentes solventes eutécticos (DES), nomeadamente, cloreto de colina:ureia, cloreto de colina:ácido levulínico, betaína:ureia e betaína:ácido levulínico com uma razão molar de 1:2. Após a sua preparação, os mesmos foram caracterizados, medindo a sua densidade, viscosidade e teor em água. Foram ainda realizados ensaios de determinação da constante de Henry (H) e do coeficiente de difusão (D) de CO_2 nos diferentes DES preparados, pelo método de difusão em estado transiente. Para verificar o impacto da presença da enzima anidrase carbónica, diferentes concentrações da mesma (0,1 mg/g e 1 mg/g) foram adicionadas aos diferentes DES, e foi estudado o efeito da presença da mesma nos valores de H e D. Numa segunda etapa, membranas líquidas suportadas foram preparadas com os DES (com e sem a presença de enzima) e foram realizados ensaios de permeação gasosa aos gases puros CO_2 e CH_4 à temperatura de 30 ºC e pressão de 0,7 bar. Foram determinados os valores de permeabilidade e de seletividade ideal e os resultados obtidos foram comparados com os disponíveis na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: SOLVENTES EUTÉCTICOS, MEMBRANAS LÍQUIDAS SUPORTADAS, ANIDRASE CARBÓNICA, SEPARAÇÃO DE CO_2

ABSTRACT

In this work, in a first step, different deep eutectic solvents (DES) were prepared, namely, choline chloride:urea, choline chloride:levulinic acid, betaine:urea and betaine:levulinic acid with a molar ratio of 1:2. After their preparation, they were characterized by measuring their density, viscosity and water content. Tests were also carried out to determine the Henry Constant (H) and diffusivity (D) in CO_2 in the different DES, by the diffusion method in transient state. To verify the effect of the presence of the carbonic anhydrase enzyme, different concentrations (0,1 mg/g and 1 mg/g) were added to the different DES, and the impact of its presence on the values of H and D was assessed. In a second step, supported liquid membranes were prepared with the previous DES (with and without the presence of enzyme) and gas permeation tests were performed to pure gases CO_2 and CH_4 at a temperature of 30 ºC and a pressure of 0,7 bar. The values of permeability and ideal selectivity were determined, and the results obtained were compared with those available in the literature.

KEYWORDS: DEEP EUTECTIC SOLVENTS, SUPPORTED LIQUID MEMBRANES, CARBONIC ANHYDRASE, CO_2 SEPARATION

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS i

RESUMO iii

ABSTRACT v

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS – EFEITO DE ESTUFA 1

1.2. DIÓXIDO DE CARBONO VS METANO – GÁS NATURAL 3

1.3. MÉTODOS PARA CAPTURA E CONVERSÃO DE CO_2 3

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 10

2.1. MATERIAIS 10

2.2. MÉTODOS 11

2.2.1. PREPARAÇÃO DE DES 11

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS DES 11

2.2.3. ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE HENRY E COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO CO_2 12

2.2.4. ENSAIOS DE GASES PUROS DAS MEMBRANAS COM DES 13

3. DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS 17

3.1. CARACTERIZAÇÃO DE DES 17

3.1.1. DENSIDADE E VISCOSIDADE 17

3.2. ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE HENRY E COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO CO_2 20

3.3. ENSAIOS DE GASES PUROS DAS MEMBRANAS COM DES 22

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS **26**

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **27**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Tecnologias de Captura ao CO_2 4

Figura 2 – Configuração experimental de determinação da constante de Henry e coeficiente de difusão 12

Figura 3 – Representação da instalação para medição da permeabilidade dos gases puros 14

Figura 4 – Densidades do DES ChCl:U na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura 17

Figura 5 – Densidades do DES Bet:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura 18

Figura 6 – Densidades do DES ChCl:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura 18

Figura 7 – Viscosidades do DES ChCl:U na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura 19

Figura 8 – Viscosidades do DES Bet:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura 19

Figura 9 – Viscosidades do DES ChCl:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura 20

Figura 10 – Valores de permeabilidade de gás puro de CH_4 e CO_2 em função do diâmetro de Lennard-Jones para cada gás sem enzima e com enzima 23

Figura 11 – Valores de seletividade CO_2/CH_4 em função da permeabilidade ao CO_2 para as membranas líquidas suportadas testadas 24

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos Compostos utilizados para a preparação dos DES 10

Tabela 2 – Composição e massa molar dos DES preparados 11

Tabela 3 – Valores de constantes de Henry e difusividade obtidos para os diferentes DES testados em ensaios com CO_2 com e sem a presença da enzima AC 21

Tabela 4 – Massa molecular (M), Densidade, viscosidade e teor de água para os DES preparados 22

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AC – Anidrase Carbónica

ChCl – Cloreto de colina

DES – Solventes Eutécticos (*Deep Eutectic Solvents*)

GEE – Gases de Efeito de Estufa

Gt – Giga-toneladas

LI – Líquidos Iónicos

NADES – Solventes Eutécticos Naturais (*Natural Deep Eutectic Solvents*)

PDMS – Dimetil polissiloxano (*Polydimethylsiloxane*)

PTFE – Politetrafluoretileno (*Polytetrafluoroethylene*)

SILM – Membranas Suportadas com líquidos iónicos (*Supported Ionic Liquid Membranes*)

SLM – Membranas Líquidas Suportadas (Supported Liquid Membranes)

Símbolos Gregos

β parâmetro característico da geometria da célula para ensaios de permeabilidade (m^{-1})

μ viscosidade, $kg.m^{-1}.s^{-1}$

ρ densidade, $kg.m^{-3}$

1. INTRODUÇÃO

1.1. ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS – EFEITO DE ESTUFA

As alterações climáticas são atualmente uma realidade global incontestável e politicamente urgente, quer pelo facto de as suas consequências serem sentidas por todos os seres vivos, ou porque os seus impactos permanecerão nas próximas gerações. As alterações climáticas foram registadas ao longo de vários anos, mas no último século essas variações sofreram uma forte aceleração e agravamento, devido à presença e ação do ser humano. A principal causa destas alterações é o aumento acentuado das emissões dos chamados gases de efeito de estufa (GEE) em resultado da ação humana. [1]

O efeito de estufa é um processo natural que determina o clima da Terra e faz com que a temperatura da Terra seja superior à que seria na ausência de atmosfera. O efeito de estufa dentro de determinados parâmetros pode ser considerado como um fator positivo, pois, sem ele a vida, como se conhece, não poderia existir. [2]

A atmosfera é constituída essencialmente por azoto e oxigénio que são transparentes tanto para a radiação emitida pelo Sol como para a radiação de maior comprimento de onda emitida pelo solo. Existem, no entanto, outros constituintes menores da atmosfera, como o vapor de água e o dióxido de carbono, que absorvem a radiação emitida pelo solo. A radiação absorvida por estes gases é, então, reemitida em todas as direções, sendo alguma reenviada de novo para a Terra. [2]

Depois de mais de um século e meio de industrialização, desflorestação e de produção agrícola em grande escala, as quantidades de gases de efeito de estufa na atmosfera subiram para níveis recorde. À medida que a população, a economia e os padrões de vida aumentam, o mesmo acontece com o nível acumulado de emissões de GEE. Sobre estes sabe-se que o aumento dos mesmos está diretamente relacionado com a temperatura média global da Terra, tal como tem acontecido desde a época da Revolução Industrial sendo o GEE mais abundante o dióxido de carbono. [3]

O CO_2 (dióxido de carbono) é o principal gás que contribui para o efeito de estufa, sendo consequência direta do uso e queima de combustíveis fósseis como o carbono, o petróleo e o gás para produção energética. [1]

As atividades humanas são as principais fontes de emissões de gases de efeito de estufa, nomeadamente:

- a queima de combustíveis fósseis para a produção de eletricidade, transportes, indústria e habitações;
- a agricultura e a utilização dos solos, por exemplo, a desflorestação;

- os aterros sanitários;
- a utilização industrial de gases fluorados. [4]

Mesmo que as políticas e os esforços para reduzir as emissões sejam eficazes, algumas mudanças climáticas serão inevitáveis. Por esse motivo, devemos também desenvolver estratégias e ações de adaptação aos impactos das alterações climáticas. [4]

Na era da química verde e com um foco cada vez maior na sustentabilidade dos processos, há uma maior consciencialização da comunidade científica em relação ao uso de solventes orgânicos tradicionais. Em processos químicos típicos, os solventes são responsáveis pela maior parte da reação e da produção de resíduos associada, o que levanta preocupações ambientais potencialmente significativas. Como vários solventes são derivados de matérias-primas à base de petróleo, também existem preocupações em relação à segurança a longo prazo e ao uso apropriado desses produtos químicos. A combinação desses fatores fez com que se procurassem solventes alternativos para lidar com essas questões. [5]

Como mencionado anteriormente, o dióxido de carbono (CO_2) é o gás de efeito de estufa antropogénico mais significativo e, portanto, tem uma contribuição importante para o aquecimento global. Naturalmente, o CO_2 existe na atmosfera como parte do ciclo do carbono na Terra, mas as atividades humanas estão a influenciar o ciclo do carbono, emitindo ainda mais CO_2 para a atmosfera. [6] A principal fonte de emissão de CO_2 é a queima de combustíveis fósseis para transporte ou produção de eletricidade, no entanto, processos industriais como produção de cimento, processamento de gás natural, fundições de ferro e produção de amónia também emitem quantidades significativas de CO_2, sendo a maior porção antropogénica de CO_2 emitida para o meio ambiente proveniente dos gases de combustão industriais. Portanto, diminuir as emissões de CO_2 dos gases de combustão é muito importante. [6]

As emissões antropogénicas de CO_2 causadas pela queima de combustíveis fósseis têm um efeito profundo na nossa sociedade e economia, tendo já sido responsáveis por diversas catástrofes climáticas. [7] Estas emissões, aumentaram desde o início da revolução industrial o que resultou num aumento da concentração de CO_2 na atmosfera de cerca de 280 ppm antes da industrialização para 412,5 ppm em 2020. [8,9] Em 2017, as emissões globais de CO_2 foram de cerca de 32,8 Gt, o que corresponde a um aumento de cerca de 60% relativamente às emissões de CO_2 de 1990 de 20,9 Gt sendo que o setor da energia é responsável por 41% de todas as emissões de CO_2, seguido pelo setor de transporte (24%), setor da indústria (24%), setor de construção (8%) e outros. [10] A elevada emissão de CO_2 pelo setor energético, deve-se à queima de combustíveis para geração de eletricidade ou calor sendo que, em 2017, a queima de carvão foi responsável por 44% da emissão total de CO_2 da combustão de combustível, enquanto a contribuição de óleo e gás foi de 35% e 21%, respetivamente. [10] O alto custo e a alta utilização de energia para a absorção de CO_2 dos gases de combustão são obstáculos importantes nas aplicações industriais de grande escala, e o desenvolvimento de tecnologias eficientes para a captura de CO_2 do ponto de vista técnico e económico é crucial. [6, 11]

No cenário de referência, a emissão de CO_2 continuará a aumentar e muito provavelmente irá duplicar, em relação à emissão de 2007 de 28,8 Gt, até 2050. Nesse cenário, o crescimento previsto na demanda de energia, será estabelecido usando predominantemente combustíveis fósseis. Este cenário não é consistente com os cortes necessários nas emissões globais de gases de efeito de estufa até 2050 para limitar o aumento da temperatura média global de longo prazo abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais. A meta de 2°C, que se acredita ser o ponto em que irão começar a existir mudanças climáticas drásticas, foi definida durante a Conferência da Organização das Nações Unidas sobre as mudanças climáticas em Dezembro de 2009 em Copenhaga [8] e o mais recente acordo da Conferência das Partes de Paris (COP21). [12] A longo prazo, uma transição energética que visa passar do uso de combustíveis fósseis para tecnologias de baixo carbono, será necessária para atingir essa meta. [8]

1.2. DIÓXIDO DE CARBONO VS. METANO – GÁS NATURAL

Como dito anteriormente, o CO_2 é o gás de efeito de estufa com maiores emissões para a atmosfera, no entanto não é o único, sendo o metano (CH_4) o segundo maior. O metano é emitido durante a produção e o transporte de carvão, gás natural e petróleo. As emissões de metano também resultam da indústria pecuária e de outras práticas agrícolas, do uso da terra e da decomposição de resíduos orgânicos em aterros de resíduos sólidos urbanos. As atividades humanas responsáveis pela emissão de metano, incluem fugas de sistemas de gás natural e criação de gado. O metano também é emitido por fontes naturais, como por exemplo pântanos naturais. [13]

O biogás e o gás natural são considerados combustíveis limpos devido à alta concentração de metano, no entanto, tanto o gás natural como o biogás contêm uma quantidade significativa de CO_2 que deve ser removida para ser transportada de forma segura. Para o transporte seguro desses gases através de condutas, a fração molar de CO_2 deve estar abaixo de 2%. Além disso, a presença de CO_2 reduz o valor calorífico do biogás e do gás natural. Portanto, o conteúdo de CO_2 desses gases precisa ser reduzido para torná-lo adequados como biocombustível. [14]

1.3. MÉTODOS PARA CAPTURA E CONVERSÃO DE CO_2

Os combustíveis fósseis são responsáveis por mais de 80% da procura total de energia do mundo e a emissão de CO_2 da queima dos mesmos foi identificada como o principal contribuinte para o aquecimento global. No entanto, é difícil reduzir a dependência de combustíveis fósseis e fazer a transição para combustíveis não fósseis como o hidrogénio e energia renovável, no atual estado de desenvolvimento. Além disso, a eficiência de conversão dos combustíveis não fósseis não é tão alta quanto a dos combustíveis fósseis. Assim, para cumprir as metas definidas a médio e longo prazo, é necessário encontrar algumas soluções mais económicas para reduzir a emissão de CO_2 na atmosfera, tais como a sua captura e possível utilização [15].

Atualmente, existem três abordagens para captura e armazenamento de CO_2:

- a captura pré-combustão;
- a captura oxi-combustão;
- a captura pós-combustão de combustíveis fósseis. [7]

As tecnologias de captura de CO_2 podem ser classificadas que acordo com a Figura 1.

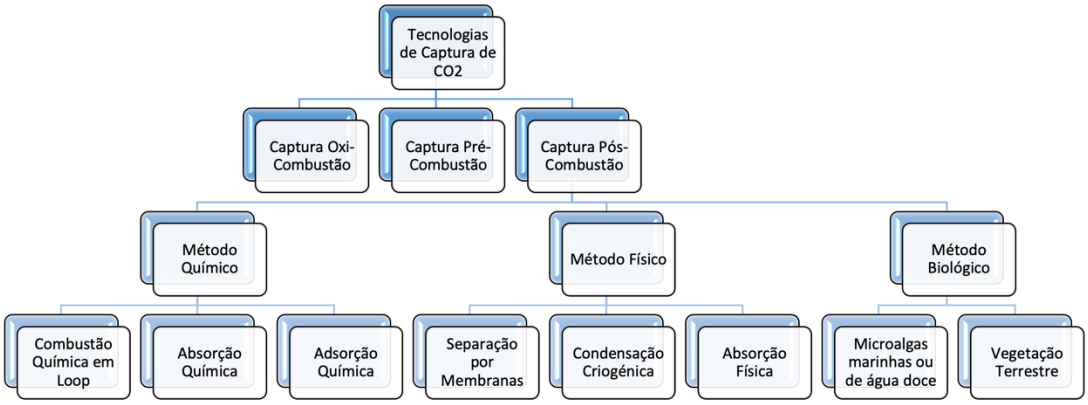

Figura 1: Tecnologias de Captura de CO_2 (adaptado de [15]).

- Captura Pré-Combustão

Este tipo de captura está associado ao ciclo combinado de gaseificação integrada e é o tipo mais complexo de captura de CO_2. Nesta abordagem, o combustível (carvão, óleo, etc.) é gaseificado na presença de oxigénio puro e vapor para produzir gás de síntese, designado por *syngas*. O *syngas*, que é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H_2), é purificado e alimentado no reator de transformação água-gás. Nesse reator, o vapor é adicionado para converter o CO, de acordo com a reação de deslocamento água-gás em H_2 e CO_2. O gás pode ser dessulfurizado antes ou depois do reator, mas preferencialmente antes, uma vez que qualquer enxofre pode ser tóxico para o catalisador usado no reator. Neste passo, o gás consiste principalmente em CO_2 e H_2. Posteriormente, o CO_2 é capturado e o H_2 é queimado numa turbina a gás para produzir eletricidade e calor. O calor produzido durante a combustão pode ser recuperado por um sistema de recuperação de calor e gerar mais eletricidade. Além disso, o processo de pré-combustão produz uma mistura de gases com altas pressões parciais de CO_2, o que é favorável para a separação de CO_2. [8]

- Captura de Oxi-combustão

O processo de captura de oxi-combustão é um conceito promissor, mas ainda em desenvolvimento. Nesta abordagem, o oxigénio concentrado, em vez de ar, é usado para queimar o combustível. O calor libertado é usado para produzir vapor de alta pressão, que gira numa turbina a vapor para gerar eletricidade. O gás de combustão, que consiste

principalmente em H_2O e CO_2, é removido das partículas de fuligem e parcialmente reciclado para a caldeira para controlar a temperatura. O fluxo de gás de combustão restante é dessulfurizado e arrefecido para condensar a água. O resultado é um fluxo concentrado de CO_2, que está pronto para ser armazenado no subsolo. A diferença fundamental entre este processo e os outros dois processos é que nenhuma captura de CO_2 está envolvida; em vez disso, N_2/O_2 é a separação relevante neste processo. O fluxo concentrado de CO_2 é o resultado da exclusão do azoto na etapa da queima. [8]

- Captura Pós-Combustão

Este processo é amplamente usado em centrais elétricas tradicionais que utilizam combustíveis fósseis para produzir eletricidade. Em condições de pós-combustão, o combustível é totalmente queimado numa única etapa. O calor libertado é usado para produzir vapor de alta pressão, que aciona uma turbina a vapor para gerar eletricidade. O gás de combustão que sai da caldeira contém quantidades substanciais de material com partículas, que é filtrado na etapa de remoção de fuligem. Posteriormente, o enxofre no gás de combustão é eliminado por uma pasta de calcário para produzir gesso. O gás de combustão limpo, que agora contém 10-16% de CO_2, seria libertado na atmosfera na ausência de um sistema de captura de CO_2. No entanto, conforme explicado anteriormente, o papel do CO_2 no aquecimento global requer que ele seja capturado e armazenado em segurança, sendo uma das potenciais formas de armazenamento o subsolo.[8]

As estratégias de captura pós-combustão são as mais comuns. O cenário ideal seria utilizar processos menos intensivos em energia ou fontes alternativas de energia, mas a abordagem mais imediata e realista, é investir em tecnologias de captura e transformação de CO_2, uma vez que possuem menor impacto económico e são compatíveis com os processos industriais já existentes. Além disso, o uso de CO_2 como matéria-prima é mais atraente, visto que o CO_2 é um recurso abundante e a sua valorização terá um grande impacto. [7]

A captura de dióxido de carbono pós-combustão, é a escolha adequada no curto a médio prazo, uma vez que pode ser adaptado para as indústrias existentes, em comparação com as outras duas abordagens. Como a etapa final de captura de carbono de todo o processo de combustão, a captura de CO_2 pós-combustão pode ser dividida em três categorias: métodos biológicos, físicos e químicos conforme ilustrado na Figura 1. Quanto ao método biológico, o CO_2 é capturado pela fotossíntese de plantas, algas e bactérias fotossintéticas sem consumo de energia. O método biológico inclui a captura biológica por vegetação terrestre e microalgas marinhas ou de água doce. No entanto, a sua baixa capacidade de absorção e eficiência dificultam a sua aplicação em larga escala. O método físico é uma forma de absorver e remover o CO_2 dos gases de combustão com soluções orgânicas, pois não há reação química no processo de captura de CO_2 e o ponto chave deste método é determinar as características dos absorventes. O método físico contempla a absorção física, condensação criogénica e a tecnologia de separação por membranas. Comparado com o método biológico, o método físico tem maior eficiência de absorção de CO_2, mas o custo do absorvente é mais elevado devido a alguns requisitos especiais. Quanto ao método químico, o CO_2 é removido do gás de combustão reagindo com absorventes químicos. O método químico inclui adsorção química, absorção e combustão química em *loop*. Por comparação,

o método de absorção química tem muitas vantagens óbvias, por exemplo, alta eficiência, tecnologia madura e baixo custo. Nos métodos de absorção química, o mais representativo é a captura de CO_2 utilizando soluções de aminas; o seu princípio básico é a reação de neutralização na qual a solução de amina é usada como absorvente para reagir com o CO_2 no gás de combustão e então formar carbonato e/ou bicarbonato.[15] Atualmente, a absorção de gases com soluções aquosas de aminas é o processo mais utilizado na indústria para a remoção seletiva de CO_2, sendo eficaz mesmo para baixas pressões parciais de CO_2 presentes nos sistemas de pós-combustão. No entanto, este processo utiliza bastante energia podendo ocorrer corrosão e degradação do equipamento, tendo um impacto direto nos custos de operação. [7,15,16] A absorção química pós-combustão de CO_2 usando soluções aquosas de aminas é o processo de referência para a remoção de CO_2, mas ainda assim apresenta grandes desvantagens, sendo pouco sustentável, instável e exigindo alto consumo de energia. Deste modo, são necessários solventes alternativos para captura de CO_2, menos sensíveis à degradação, mas com alta afinidade de CO_2, como por exemplo os Líquidos Iónicos (LIs) e os Solventes Eutécticos (DES). [7]

Nas últimas duas décadas, os LIs têm recebido muita atenção da comunidade científica, e o número de artigos reportados na literatura tem crescido exponencialmente. Os LIs são considerados hoje em dia como solventes valiosos que podem, a curto e médio prazo, substituir os solventes convencionais em aplicações específicas. Estes, são compostos constituídos inteiramente por espécies iónicas, com um catião orgânico e um anião inorgânico ou orgânico. [7] Os líquidos iónicos são sais fundidos, líquidos à temperatura ambiente, cujo enorme potencial resulta de características particulares desses líquidos, e das suas propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, hidrofilicidade e solubilidade) que podem ser ajustadas pela combinação de diferentes catiões e aniões. [16,17] Os LIs encontram aplicações em áreas muito diversas e servem propósitos muito diferentes, podendo ser usados, por exemplo, como solventes para processos biocatalíticos, como para solventes de extração ou para aplicações eletroquímicas. Recentemente, verificou-se que os LIs têm a capacidade de dissolver e aumentar a processabilidade de biopolímeros naturais renováveis que podem encontrar aplicações na área da biomédica, como por exemplo, a celulose e o quitosano. [17] No entanto, a designação de solventes verdes dos LIs tem vindo a ser frequentemente desafiada, principalmente devido à sua baixa biodegradabilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade pois resultam de extensos processos de reação sintética que utilizam produtos não renováveis que os tornam caros e, em alguns casos, tóxicos, dificultando a sua aplicabilidade em processos de larga escala. [7,17]

Para lidar com as desvantagens dos LIs convencionais descritas anteriormente, foram introduzidos os solventes eutécticos (DES), que também podem ter um caráter iónico, mas consistem numa mistura de compostos orgânicos com um ponto de fusão significativamente inferior ao de qualquer um dos componentes individuais. [6,17]

Os Solventes Eutécticos (DES) são formados pela mistura de dois ou mais componentes, um aceitador de ligações de hidrogénio e um dador de ligações de hidrogénio, que, numa razão molar apropriada, produzem uma rede complexa de ligações de hidrogénio que por sua vez resulta numa mistura líquida. Muitas vezes são uma combinação de produtos químicos renováveis, o que faz com que a sua síntese seja sustentável e simples. [6,7]

Os DES representam uma classe emergente de solventes que encontram inúmeras aplicações em diferentes aspetos da síntese química. Um aspeto particularmente interessante dos sistemas DES é sua simplicidade de preparação, combinada com materiais iniciais baratos e amplamente disponíveis. São também solventes com propriedades atraentes tais como volatilidade desprezável, não são inflamáveis, em certos casos são biodegradáveis e têm alta capacidade de solvatação. O rápido desenvolvimento no uso de DES, observado nos últimos vinte anos, é atribuído a estas propriedades, em particular à sua facilidade de preparação mantendo baixos custos em larga escala, quando comparados com os líquidos iónicos. [5,6,18]

Estes solventes atraíram atenção significativa de várias áreas da química e da ciência dos materiais como novas alternativas aos solventes típicos devido às suas propriedades únicas e aos potenciais benefícios que o seu uso confere. Além disso, em contraste com os hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa e solventes clorados, os sistemas DES têm baixo custo e baixos valores de impacto monetário em relação às emissões de solvente, o que é um fator importante para o uso de solventes em escala industrial. [5] Os DES mais comuns são baseados em cloreto de colina (ChCl), ácidos carboxílicos e outros doadores de ligações de hidrogénio, como por exemplo, ureia, ácido cítrico, ácido sucínico e glicerol. [17]

A aplicação de DES na separação de CO_2 requer informações suficientes sobre as suas propriedades termodinâmicas, físicas ou químicas. Essas propriedades são influenciadas pela temperatura, composição, viscosidade, densidade e conteúdo de água. [6] Como dito anteriormente, um dos aspetos mais atraentes em relação ao uso de DES é a simplicidade da sua preparação a partir de compostos abundantes, muitas vezes renováveis e normalmente baratos. Os DES são normalmente preparados a partir da agitação de aquecimento de dois ou mais compostos, normalmente sólidos, formando um líquido homogéneo viscoso e transparente. Outros métodos de preparação de DES incluem trituração (mistura e trituração de componentes sólidos até se formar um líquido límpido), evaporação (dissolução de todos os componentes iniciais em água seguida de remoção subsequente de água por evaporação a pressão reduzida) e liofilização (formação de uma solução aquosa de todos os componentes do sistema seguida de liofilização). Entre eles, o aquecimento e a agitação abaixo dos pontos de fusão dos componentes individuais é indiscutivelmente o mais conveniente. [5, 17]

O cloreto de colina (ChCl) é um dos componentes mais comum em DES, atuando como um aceitador de ligação de hidrogénio, mas os DES também podem ser produzidos a partir de compostos naturais e, nesse caso, são chamados de solventes eutécticos naturais (NADES).[7] Estes solventes são talvez ainda mais atraentes, pois os componentes são derivados de matérias-primas de origem biológica e / ou renováveis. [5] Considerando a natureza higroscópica do ChCl, quase todos os DES baseados em ChCl contêm pelo menos uma pequena quantidade de água, no entanto, a água atua como um anti solvente, diminuindo a solubilidade do CO_2, sendo por isso necessário conhecer esta propriedade do DES. [6]

O processo de separação de CO_2 baseado na separação por membranas, nos últimos anos, tornou-se uma alternativa para a tecnologia de absorção química convencional. Solventes para captura ou separação de gases são frequentemente imobilizados num suporte

físico, o que promove a sua reciclabilidade e reutilização. Monólitos, esferas ou membranas e contactores de membranas são exemplos de materiais tridimensionais contendo solventes à base de amina, líquidos iónicos ou DES, para a captura e separação de CO_2. [7]

O biogás é uma mistura de diversos gases tipicamente produzidos pela digestão anaeróbia de matéria orgânica realizada por microrganismos. Na prática, o biogás pode ser produzido a partir de 3 classes principais de materiais renováveis:

- materiais de origem agrícola, como estrume, resíduos agrícolas sólidos e líquidos, resíduos pós-colheita e colheitas de plantas;
- resíduos municipais e domésticos;
- sub-produto de processos industriais, como a produção de glicerina. [19]

Com a crescente consciencialização ambiental e a iminente crise energética, o biogás tornou-se num importante recurso. O biogás pode ser usado diretamente para gerar calor e eletricidade. Além disso, o metano purificado do biogás pode ser usado como um combustível de alto valor e usado para produzir produtos químicos. O biogás normalmente contém 40–75% de CH_4, 25–60% de CO_2 e pequenas quantidades de outros componentes, como H_2O e H_2S. Os contaminantes devem ser removidos para a atualização do biogás antes do uso nessas aplicações [20].

O CO_2 é o principal contaminante do biogás, pois reduz o valor calorífico quando o biogás é aplicado para gerar calor e eletricidade e leva à corrosão da tubagem na presença de água quando o biogás é transportado. Ao mesmo tempo, as emissões antropogénicas de CO_2 são o principal contribuinte para as mudanças climáticas. Por isso, de forma a ampliar o uso do biogás, este deve ser purificado removendo principalmente o CO_2 – uma exigência para melhorar a pureza do metano no biogás – por ser apropriado para várias aplicações: como combustível para veículos, geração de eletricidade, e células de combustível, entre outras. [23] Portanto, a separação do CO_2 do biogás para a obtenção de metano puro e, simultaneamente, de CO_2 altamente concentrado para posterior captura ou utilização, é importante no processo de *upgrading* do biogás. [20]

A utilização de membranas poliméricas para processos de separação de gases tem sido estudada para a separação de CO_2 do N_2 em correntes de gases de pós-combustão, e também para a purificação de correntes de biogás ou de gás natural. Apesar do grande número de diferentes materiais de membranas (poliméricos e cerâmicos ou combinação dos dois) e condições operacionais descritas para a separação de CO_2 do gás de combustão e do gás natural, o desempenho dos processos existentes para separar efetivamente o CO_2 ainda não é satisfatório. As aplicações desenvolvidas até ao momento têm sido comprometidas principalmente pela relação entre a permeabilidade ao CO_2 e a seletividade da membrana. Tipicamente membranas com elevada permeabilidade apresentam baixa seletividade, e vice-versa. [21]

Nesta dissertação de mestrado, pretende-se desenvolver membranas com alta permeabilidade ao CO_2 e alta seletividade para a separação CO_2 /CH_4. Estas membranas também devem ser resistentes aos efeitos de plastificação que normalmente ocorrem devido à interação entre o CO_2 e o material polimérico, que têm efeitos negativos na seletividade e

na eficiência da separação. Uma possível abordagem para aumentar o fluxo é a utilização de membranas líquidas, devido à alta difusividade dos gases quando comparadas às membranas sólidas, o que levará à partida a maiores valores de permeabilidade. [16]

As membranas líquidas suportadas (SLM), onde um solvente é imobilizado num suporte poroso, foram consideradas uma das configurações de membranas mais atraentes para serem usadas em aplicações de separação de gás, e têm sido utlizadas neste tipo de processos, particularmente usando diferentes LIs (designadas por *Supported Ionic Liquid Membranes* (SILM). Recentemente, os DES também começaram a ser usados nesses tipos de membranas para processos de separação, incluindo a separação de CO_2 e CH_4. [7,16] No entanto, as condições de operação como alta temperatura e moderada ou alta pressão, bem como a falta de seletividade diferenciada para gases específicos ainda limitam a sua aplicação. Altas pressões ou mesmo moderadas, podem levar ao deslocamento do líquido dos poros da membrana, ou seja, a pressão transmembranar não deve ser superior ao que a pressão de rutura, de modo que o solvente não saia dos poros da membrana. [16, 22]

A captura/absorção de CO_2 também pode ser melhorada replicando as reações de CO_2 que ocorrem em sistemas biológicos. Nesta dissertação de mestrado foi explorada a utilização de um processo biocatalítico utilizando a enzima anidrase carbónica (AC), como catalisador. Essa enzima catalisa a reação reversível do CO_2 com água para a produção de bicarbonato. Vários autores relataram o uso de SILMs com a presença de AC. Como o CO_2 está a ser continuamente convertido em bicarbonato, a presença da enzima promove a absorção de CO_2 pela membrana. A enzima também exibe seletividade em relação ao CO_2, o que aumenta a seletividade da membrana quando comparada com outros gases (por exemplo, N_2 e CH_4). Dentro da membrana, o CO_2 pode reagir na presença de AC, formando bicarbonato. O bicarbonato pode, mais tarde, ser reconvertido em CO_2 por dessorção da água, submetendo-o ao vácuo ou usando um gás inerte. [7]

Nesta dissertação de mestrado, foram preparadas membranas suportadas com solventes eutécticos (DES), na presença e ausência da enzima anidrase carbónica. Diferentes DES foram preparados e caracterizados, impregnados em membranas comerciais de Politetrafluoretileno (PTFE) e o potencial das mesmas será avaliado para a purificação de biogás através da realização de ensaios de permeação de gases puros (CO_2 e CH_4).

Até onde sabemos, o uso de membranas suportadas com DES para absorção e separação de CO_2, juntamente com o uso de anidrase carbónica, foi muito pouco reportada na literatura [7,11]. Neste trabalho, propomos a utilização de 4 DES – Cloreto de Colina:Ureia, Cloreto de Colina:Ácido Levulínico, Betaína:Ureia e Betaína:Ácido Levulínico –, suportados numa membrana polimérica porosa de PTFE. A anidrase carbónica foi dispersa no DES em diferentes concentrações (0.1 e 1 mgAC / gDES), e impregnada na membrana, para avaliar o impacto da presença e da concentração da enzima na permeabilidade e seletividade ideal CO_2/CH_4. Foram ainda realizados ensaios de determinação da contante de Henry e do coeficiente de difusão do CO_2 nos diferentes DES preparados com e sem enzima.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

Os DES utilizados nesta dissertação, foram preparados utilizando o Cloreto de Colina (CAS 67-48-1, Sigma, China), Ureia (CAS 57-13-6, Sigma, Alemanha), Ácido Levulínico (CAS 123-76-2, Sigma, China), betaína (CAS 107-43-7, TCI, Japão), e Anidrase Carbónica proveniente de eritrócitos de bovino (CAS 9001-03-0, Sigma, EUA).

Para a preparação das membranas líquidas suportadas foram utilizados suportes porosos e hidrofílicos de PTFE (Omnipore Membrane Filters).

Para os ensaios de determinação da constante de Henry e do coeficiente de difusão foi utilizado o gás CO_2 com 99,998% de pureza (Praxair, EUA).

Para os ensaios de permeabilidade foram utilizados os gases metano (CH_4) com 99,5% de pureza (Praxair, EUA) e dióxido de carbono (CO_2) com 99,998% de pureza (Praxair, EUA).

Na Tabela 1 encontram-se os dados relativos ao peso molecular, densidade e pureza dos componentes a utilizar para a preparação dos DES abaixo descrita.

Tabela 1: Propriedades dos compostos utilizados para a preparação dos DES

Componentes	Peso Molecular (g/mol)	Densidade a 25ºC (g/mL)	Pureza (%)
Cloreto Colina	139,62	-	>98
Ureia	60,06	1,33	>99
Betaína	117,15	-	>97
Ácido Levulínico	116,12	1,13	98

2.2. MÉTODOS

2.2.1. PREPARAÇÃO DOS DES

Os DES utilizados neste trabalho, foram preparados pesando os seus componentes de acordo com as razões molares pretendidas conforme a Tabela 2. A maioria das misturas foram posteriormente aquecidas a cerca de 70 ºC em agitação contínua, no entanto, à mistura Bet:Ur foram adicionados 2 mL de água e foi colocada a agitar a uma temperatura de cerca de 90 ºC. Todas as misturas foram deixadas nas condições descritas até se obter um líquido límpido e homogéneo. De seguida, os DES foram arrefecidos até à temperatura ambiente e garantiu-se que não existia qualquer precipitação ou separação de fases.

Tabela 2: Composição e massa molar dos DES preparados

Composição do DES		Razão Molar	Massa Molar DES (g/mol)	Nome do DES
Componente 1	Componente 2			
Cloreto Colina	Ureia	1:2	86,58	ChCl:U
Cloreto Colina	Ácido Levulínico	1:2	123,95	ChCl:AL
Betaína	Ureia	1:1	88,61	Bet:Ur
Betaína	Ureia	1:2	79,09	Bet:U
Betaína	Ácido Levulínico	1:2	116,46	Bet:AL

Para a preparação das misturas DES-Enzima, foram utilizadas duas concentrações de enzima – 1 mg/g e 0,1 mg/g – para tal, foram utilizados os DES previamente preparados e a enzima Anidrase Carbónica. Esta preparação consiste apenas na pesagem da enzima e de DES para a concentração desejada e, depois de pesadas, as misturas foram levadas ao vórtex para homogeneizar. As soluções que contêm enzima foram armazenadas no frigorífico até à sua utilização.

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS DES

- DETERMINAÇÃO DO TEOR EM ÁGUA

O teor de água dos DES preparados foi determinado utilizando um Coulómetro Karl-Fisher 831KF (Metrohm) sem diafragma, com Coulomat AG (Honeywell) como analito. Foram adicionados ao coulómetro 2 a 3 gotas de cada DES tendo sido o peso das mesmas registado e utilizado no equipamento para cálculo do teor em água em ppm. O valor de teor de água foi obtido através da média de pelo menos 3 medições diferentes para cada DES. Este ensaio foi repetido em dias diferentes para estudo da variação de água no DES ao longo do tempo e consoante a utilização dos mesmos para outro tipo de ensaios.

- ENSAIOS DE DENSIDADE E VISCOSIDADE

As medições de densidade e viscosidade foram realizadas num Viscosímetro SVM 3001 (Anton Paar), numa gama de temperaturas entre os 20-80 °C, com intervalos de 10 °C entre medições.

2.2.3. ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE HENRY E COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO CO_2

Para se determinar a constante de Henry e o coeficiente de difusão de CO_2 nos diferentes DES preparados, com e sem enzima, foram realizados ensaios de absorção de CO_2 puro utilizando a configuração experimental representada na Figura 2.

Inicialmente, o compartimento de gás (CG) foi purgado com CO_2. Posteriormente, cerca de 0.5 mL de cada DES foram colocados no compartimento de absorção (CA), garantindo que a válvula 3 foi fechada. O CG foi pressurizado e equilibrado até que o valor da pressão relativa permanecesse constante a cerca de 0.7 bar, e as válvulas 1 e 2 foram fechadas. Após conectar os dois compartimentos, a válvula 3 foi aberta, permitindo a expansão de CO_2 para a câmara CA, e a queda de pressão foi seguida e registada com um transdutor de pressão (IP) (Druck PCDR 910 modelo 99166, Reino Unido). Todas as experiências foram conduzidas a uma temperatura constante de 30°C num banho termostatizado e controlado por um controlador de temperatura (CT) Julabo (Modelo ED, Alemanha).

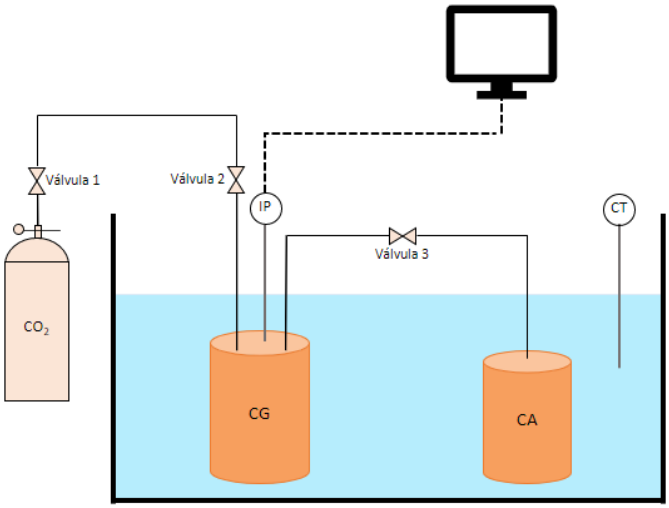

Figura 2: Configuração experimental de determinação da constante de Henry e coeficiente de difusão (adaptado de [16]).

A solubilidade e difusividade do CO_2 foram determinadas a partir dos dados obtidos por monitorização da queda de pressão com o tempo, e usando as expressões abaixo representadas [7]:

$$\ln\frac{P}{P_0} = \frac{k}{H_{gas}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\left\{\exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2 D_{gas}t}{4L^2}\right]-1\right\} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Sendo

$$k = \frac{8RTV_{solvente}\rho_{solvente}}{\pi^2 V_{gas} MW_{solvente}} \quad \text{(Eq. 2)}$$

Em que,

P e P_0 – pressão (bar);

H_{gas} - constante de Henry;

D_{gas} – Coeficiente de difusão do gás no DES (cm^2/s);

L – altura de líquido (cm);

R – constante dos gases perfeitos ($cm^3.bar.K^{-1}.mol^{-1}$);

T – temperatura (K);

$V_{solvente}$ e $V_{gás}$ – volume do compartimento de líquido e volume do compartimento do gás, respetivamente (cm^3);

$MW_{solvent}$ – peso molecular do DES (g/mol);

$\rho_{solvente}$ – Densidade do DES (g/cm^3).

A Equação 1 foi ajustada aos dados experimentais da evolução da pressão com o tempo, usando um método de regressão não linear. Este sistema foi implementado com auxílio do Matlab usando o método Levenberg-Marquardt e dessa forma foi possível determinar os coeficientes de difusão e a constante de Henry.

2.2.4. Ensaio de Gases Puros das Membranas com DES

- Preparação das Membranas Suportadas

Para a preparação de membranas líquidas suportadas, os DES preparados foram imobilizados no suporte poroso e hidrofílico PTFE (Omnipore Membrane Filters). O procedimento para imobilizar o DES dentro dos poros da membrana consistiu em colocar a mesma num exsicador e aplicar vácuo com a ajuda de uma bomba de vácuo (Gmbh) durante 1 hora para retirar o ar que pudesse existir nos poros da mesma. Após esse tempo, e ainda sob vácuo, o DES foi introduzido com uma seringa através de um septo hermético para preencher todos os poros da membrana e esta foi deixada no exsicador por 1 hora ou por períodos de tempo superiores. Em seguida, a superfície da membrana foi limpa com papel para remover o excesso de líquido. A espessura da membrana foi medida em 5 posições diferentes da mesma usando um micrómetro (Elcometer 124), e o peso da membrana foi medido usando uma balança analítica (Kern, ABJ-NM/ABS-N) antes e após o procedimento

de imobilização, a fim de determinar a quantidade de DES incorporado dentro dos poros da membrana.

- ENSAIOS DE PERMEABILIDADE DE GASES

Na Figura 3, está representado o esquema de montagem da instalação utilizada para este ensaio, para 2 gases diferentes: CH_4 e CO_2.

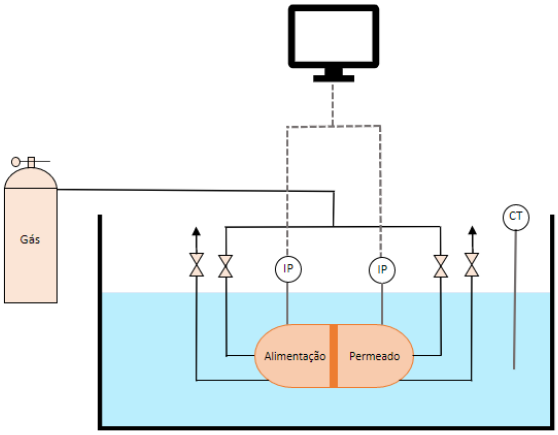

Figura 3: Representação da instalação para medição da permeabilidade dos gases puros (adaptado de [16]).

→ Calibração da célula de permeação

Fez-se um ensaio com uma membrana de Dimetil polissiloxano (PDMS) e com o gás N_2 para determinação da constante β que é utilizada para o cálculo da permeabilidade nos ensaios, como será posteriormente explicado, utilizando a Eq. 4.

→ Ensaios de Permeabilidade

A instalação é constituída por uma célula com dois compartimentos separados, mas de idêntico volume: o compartimento de alimentação e o de permeado, com uma área efetiva da membrana de 7,55 cm^2. De seguida, colocou-se a membrana entre os dois compartimentos da célula que foi colocada num banho termostatizado, a uma temperatura de 30 ºC que foi controlada e mantida constante com a ajuda de um controlador de temperatura (CT) (Julabo). Seguidamente, colocou-se o gás puro a analisar – neste caso, CH_4 ou CO_2, a entrar pelos dois lados da célula – o permeado e a alimentação até um valor de pressão aproximadamente de 0,7 bar. Abriu-se a saída de gás do permeado o que fez com que fosse imposta uma diferença de pressão entre a alimentação e o permeado, neste caso de 0,7 bar. As diferenças de pressão de cada compartimento foram monitorizadas ao longo do tempo por dois transdutores de pressão (IP) (Druck, PDCR 910, modelos 99166 e 991675, Inglaterra). Para cada membrana, o primeiro ensaio foi com CH_4 durante 24 horas e depois, sem se mexer na instalação, fez-se o ensaio com o CO_2. Estes ensaios foram realizados para as membranas com DES com e sem enzima.

Ao longo do tempo de ensaio observa-se que os valores de pressão na alimentação diminuem e os valores do permeado aumentam. Para efeitos de cálculo, considera-se que o instante t_0 é o instante em que se realiza a força motriz.

O valor da permeabilidade é calculado através da Equação 3 [7].

$$\frac{1}{\beta} \times \ln\frac{\Delta P0}{\Delta P} = P \times \frac{t}{l} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Em que,

β – Parâmetro geométrico da célula experimental (m^{-1})

$\Delta P0$ – Diferença de pressão no instante t_0 (P_{alim}-P_{perm}) (bar)

ΔP – Diferença de pressão ao longo do tempo (bar)

P – Permeabilidade ($m^2.s^{-1}$)

t – tempo (s)

l – espessura da membrana (m)

A permeabilidade é o valor correspondente ao declive obtido através da representação gráfica de $\frac{1}{\beta} \times \ln\frac{\Delta P0}{\Delta P}$ em função de $\frac{t}{l}$.

A constante β depende da geometria da célula e pode ser calculada através da Equação 4 [7]:

$$\beta = A \times \left(\frac{1}{V_{alim}} + \frac{1}{V_{perm}}\right) \qquad \text{(Eq.4)}$$

Em que: A – área da membrana (m^2);

V_{alim} – volume do compartimento da alimentação (m^3);

V_{perm} – volume do compartimento do permeado (m^3).

No entanto, por uma questão de precisão e facilidade de cálculo, o parâmetro β foi determinado experimentalmente, conforme descrito anteriormente, com uma membrana de PDMS com uma espessura de cerca de 115 µm e cuja permeabilidade ao N_2 é conhecida ($2{,}3 \times 10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$).

O valor da seletividade ideal entre gases é determinado tendo em conta a permeabilidade dos dois gases puros, CO_2 e CH_4, e é calculada de acordo com a equação 6. [7]

$$\alpha = \frac{P_{CO2}}{P_{CH4}} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

3. DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DE DES

3.1.1. DENSIDADE E VISCOSIDADE

A densidade e a viscosidade são propriedades que podem influenciar a difusão de um gás através de um líquido. Essas propriedades também são altamente dependentes da quantidade de água presente no DES. [7]

Durante a preparação dos DES, verificou-se que os DES Bet:U e Bet:Ur com razões molares de 1:1 e 1:2, respetivamente, não eram estáveis ficando sólidos muito rapidamente à temperatura de 30ºC, mesmo tendo sido adicionada água. Como para os ensaios a realizar essa foi a temperatura utilizada, os mesmos não foram usados para os ensaios, tendo sido utilizados apenas os DES Bet:AL, ChCl:U e ChCl:AL.

Nas Figuras 4 a 6 estão representados os gráficos de densidade dos 3 DES utilizados na presença e na ausência da enzima anidrase carbónica na gama de temperatura estudada de 20 ºC até 80 ºC.

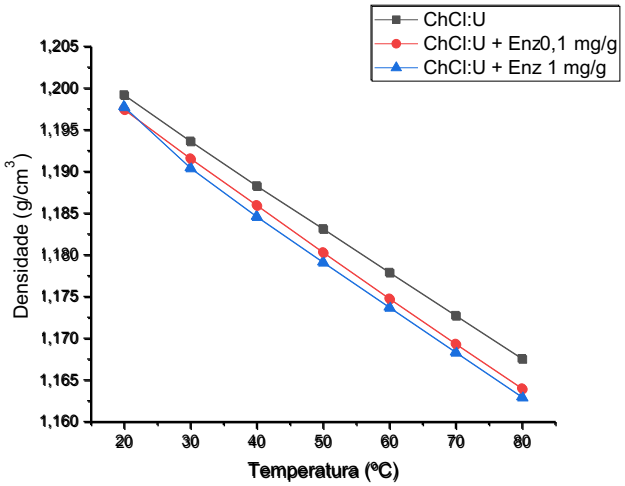

Figura 4: Densidades do DES ChCl:U na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura.

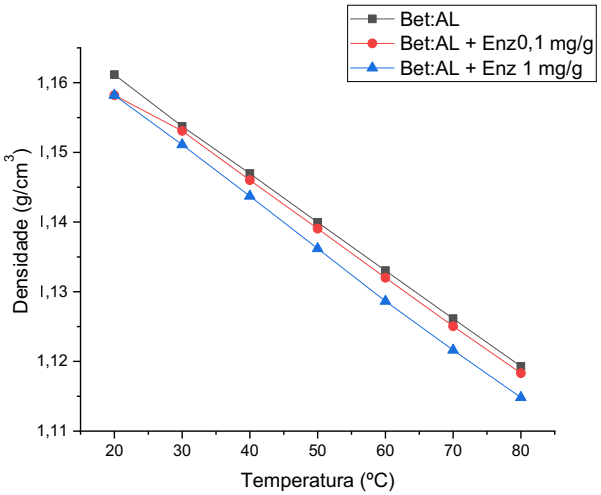

Figura 5: Densidades do DES Bet:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura.

.

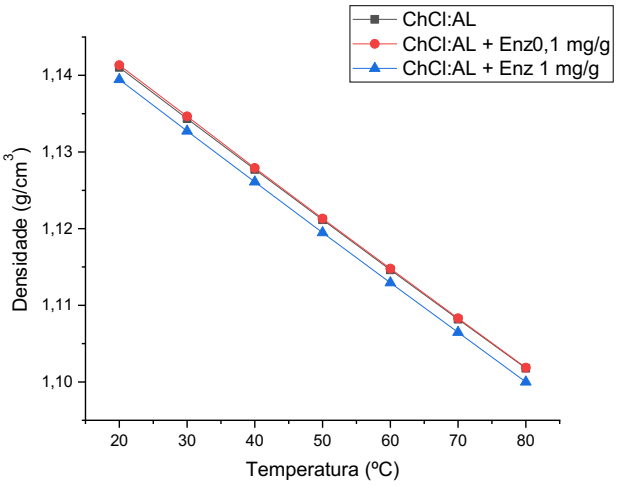

Figura 6: Densidades do DES ChCl:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura.

.

Comparando as Figuras 4 a 6, e os valores de densidade apresentados, pode concluir-se que o DES ChCl:U apresenta maiores valores de densidade, sendo que com o aumento da concentração da enzima esta densidade desce ligeiramente. Em relação aos DES Bet:AL e ChCl:AL verifica-se que a diferença de densidade dos mesmos na presença de enzima a uma concentração de 0,1mg/g e o mesmo DES sem enzima é quase nula, principalmente no ChCl:AL. Todos os DES tiveram um decréscimo de densidade com o aumento da concentração de enzima, no entanto, esta diminuição da densidade considera-se desprezável

por ser muito pequena devido à sua ordem de grandeza só ser alterada à terceira casa decimal.

Em relação às viscosidades, nas Figuras 7 a 9 estão representados graficamente os resultados obtidos da medição da viscosidade dos 3 DES utilizados, na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica, nas diferentes concentrações usadas e na gama de temperatura de 20 ºC a 80 ºC.

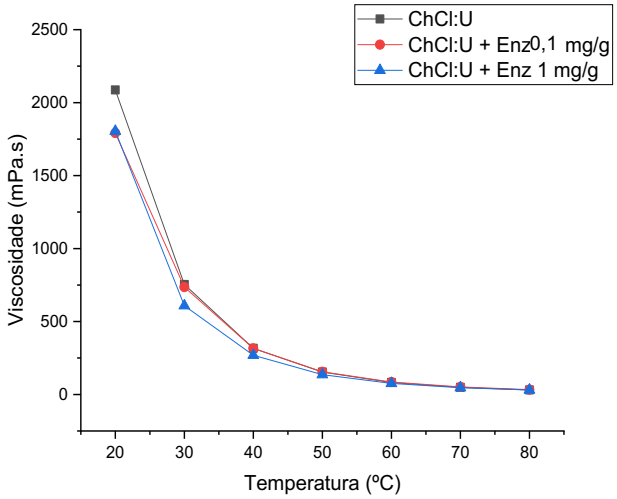

Figura 7: Viscosidade do DES ChCl:U na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura.

.

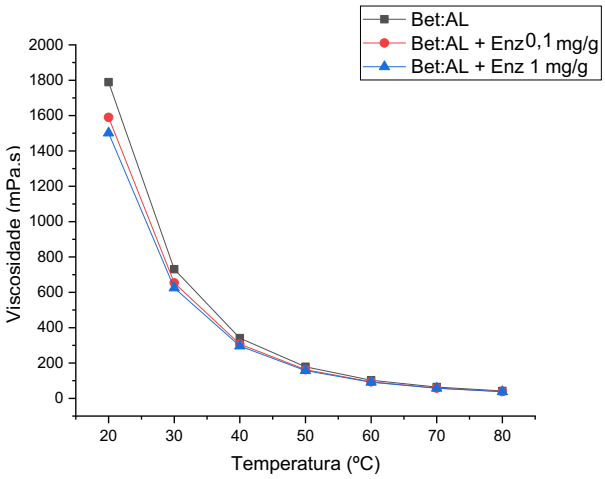

Figura 8: Viscosidade do DES Bet:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura.

.

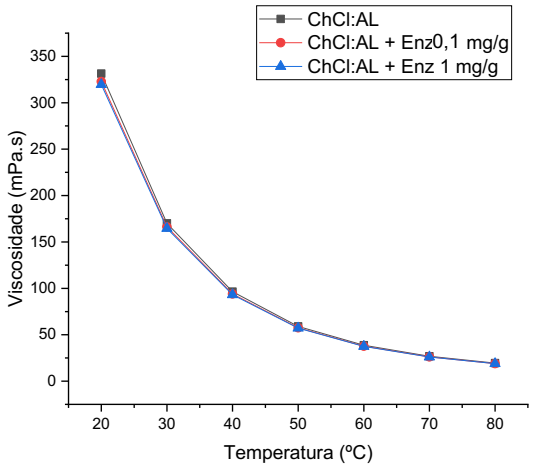

Figura 9: Viscosidades do DES ChCl:AL na ausência e na presença da enzima anidrase carbónica em função da temperatura.

Com base nos resultados apresentados anteriormente verifica-se que, novamente, o DES ChCl:U apresenta valores mais elevados de viscosidade. Além disso, consegue-se perceber que o DES ChCl:AL é o DES com viscosidade mais baixa e não sofreu alterações visíveis de viscosidades com a adição de enzima em qualquer uma das concentrações. Comparando o mesmo DES com e sem a presença da enzima, é possível verificar que as variações de densidade são muito pequenas, sendo o seu comportamento bastante semelhante independentemente da concentração de enzima presente.

3.2. Ensaios de Determinação da Constante de Henry e Coeficiente de Difusão do CO_2

A partir dos ensaios de determinação da constante de Henry e difusividade realizados para os DES testados, com e sem enzima, e do ajuste da Eq. (1), foram obtidos os valores de constante de Henry e difusividade apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de constantes de Henry e difusividade obtidos para os diferentes DES testados em ensaios com CO_2, com e sem a presença da enzima AC

DES	H	D (cm^2/s)
ChCl:U	59,99	$3,55 \times 10^{-8}$
ChCl:U_AC 0,1	20,00	$1,84 \times 10^{-9}$
ChCl:U_AC 1	20,00	$1,68 \times 10^{-9}$
ChCl:AL	59,15	$1,79 \times 10^{-8}$
ChCl:AL_AC 0,1	59,99	$1,04 \times 10^{-7}$
ChCl:AL_AC 1	45,33	$8,85 \times 10^{-8}$
Bet:AL	59,99	$1,04 \times 10^{-7}$
Bet:AL_AC 0,1	59,99	$7,70 \times 10^{-8}$
Bet:AL_AC 1	59,99	$8,91 \times 10^{-8}$

É estabelecido que para um gás, à mesma pressão parcial, uma constante de Henry inferior corresponde a uma maior solubilidade do gás. [7] O valor da constante de Henry é idêntico para todos os DES na ausência da enzima. Na presença da anidrase carbónica, o DES com um valor de constante de Henry menor é o ChCl:U, mantendo-se apenas constante para o DES Bet:AL. No DES ChCl:U, é de notar que a constante de Henry desce bastante mesmo com uma concentração pequena de enzima enquanto que no DES ChCl:AL é necessário uma concentração de enzima maior para o valor da constante se alterar. Quando comparado com a literatura [7], verifica-se e confirma-se que a constante de Henry diminui com a adição de enzima, para o DES ChCl:U.

Em relação aos valores obtidos de difusividade, esta diminui ligeiramente nos DES com enzima, sendo a difusividade mais alta apresentada para o DES Bet:AL. Quando comparado com a literatura [7], verifica-se que a difusividade se encontra numa ordem de grandeza inferior à relatada, o que poderá ter a ver com a quantidade de água no DES ser bastante inferior à da literatura [7], conforme se pode ver na tabela 4.

Tabela 4: Massa molecular (M), densidade, viscosidade e teor de água obtidos para os DES preparados. Os valores de densidade e viscosidade referem-se a 30 °C, temperatura à qual todos os ensaios foram realizados

DES	Peso Molecular (g/mol)	Densidade a 30ºC (g/cm^3)	Viscosidade a 30ºC (mPa/s)	Teor de Água (%w/w)
ChCl:U	86,58	1,194	754,19	0,4
ChCl:U + AC 0,1mg/g	86,58	1,192	735,79	0,4
ChCl:U + AC 1 mg/g	86,58	1,190	607,98	0,4
ChCl:AL	123,95	1,134	169,98	0,5
ChCl:AL + AC 0,1mg/g	123,95	1,135	166,16	0,5
ChCl:AL + AC 1mg/g	123,95	1,133	164,60	0,5
Bet:AL	116,46	1,154	730,85	0,6
Bet:AL + AC 0,1mg/g	116,46	1,153	653,21	0,6
Bet:AL + AC 1mg/g	116,46	1,151	625,09	0,6

3.3. Ensaios de Permeabilidade de Gases Puros das Membranas com DES

Foi determinada a permeabilidade de CO_2 e CH_4 nas membranas líquidas suportadas preparadas. Os ensaios foram realizados separadamente, para cada um dos gases conforme descrito em 2.2.4. Na Figura 10, encontram-se representados os valores de permeabilidade obtidos em função do diâmetro de Lennard-Jones para cada gás.

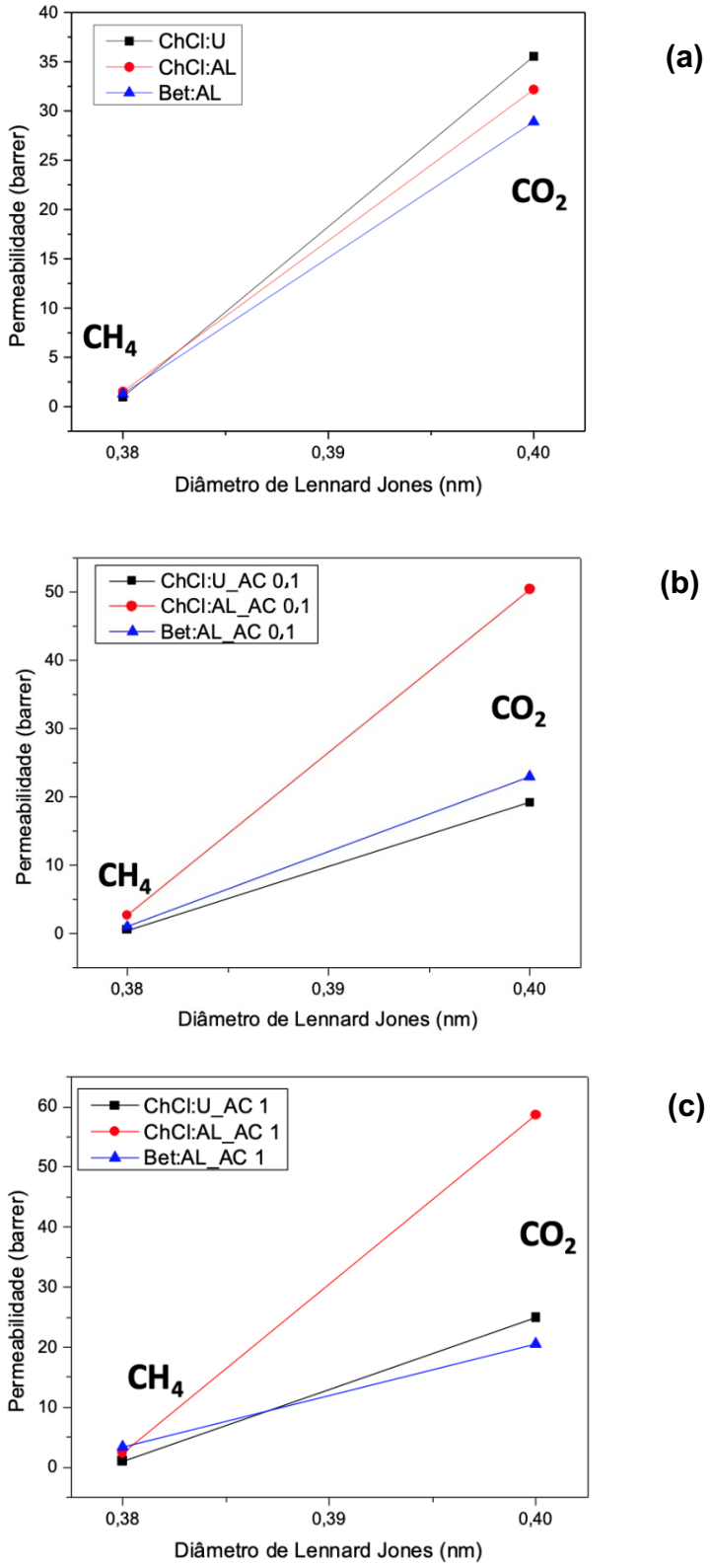

Figura 10: Valores de permeabilidade de gás puro de CH_4 e CO_2 em função do diâmetro de Lennard-Jones para cada gás, sem enzima (a), com enzima a 0,1 mg/g (b) e com enzima a 1 mg/g (c) (1 Barrer =10^{-10} cm^3 (STP – *Standard Temperature and Pressure*) cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$).

Analisando a Figura 10, é claro que a permeabilidade ao CO_2 é superior à permeabilidade ao CH_4 em todos os DES, existindo um aumento mais acentuado da mesma para o DES ChCl:AL na presença de enzima sendo de notar que quanto maior a concentração da mesma neste DES, maior é a sua permeabilidade ao CO_2. Consegue-se também verificar que o DES ChCl:U manteve a sua permeabilidade ao CO_2 quase constante na presença e na ausência da enzima, ao contrário do relatado na literatura em que houve um aumento de permeabilidade quando se adicionou a enzima [7]. No caso do DES Bet:AL, na presença de enzima nota-se que a permeabilidade ao CO_2 diminui com o aumento da concentração de enzima. Isso foi previamente observado nos resultados da constante de Henry e difusividade, o que significa que a atividade enzimática neste DES pode estar comprometida. O fato de o CO_2 apresentar maior permeabilidade está diretamente relacionado à sua solubilidade [7]. As interações estabelecidas entre o CO_2 e os DES são do tipo físico, como as interações de Van der Waals, e o CO_2 é o gás que estabeleceu interações mais fortes com os DES estudados. [7]

A seletividade (α) entre os gases testados foi também avaliada. Este parâmetro reflete a capacidade da membrana preparada ser mais ou menos permeável a uma determinada mistura de gases, neste caso CO_2 e CH_4, e foi obtido a partir da equação 6. Na Figura 11, está representada a seletividade ideal de CO_2/CH_4 para todas as membranas preparadas. Nesta figura, a linha contínua representa a correlação do limite superior de Robeson (Robeson *Upperbound*) para a separação CO_2/CH_4. [21] Este limite superior representa os valores de seletividade obtidos experimentalmente e publicados até agora e podem ser usados para determinar a eficiência de um processo de separação de gases utilizando membranas. [7] Se a seletividade obtida no processo estiver acima deste *upperbound*, significa que os resultados são uma melhoria em relação aos trabalhos publicados na literatura. [7]

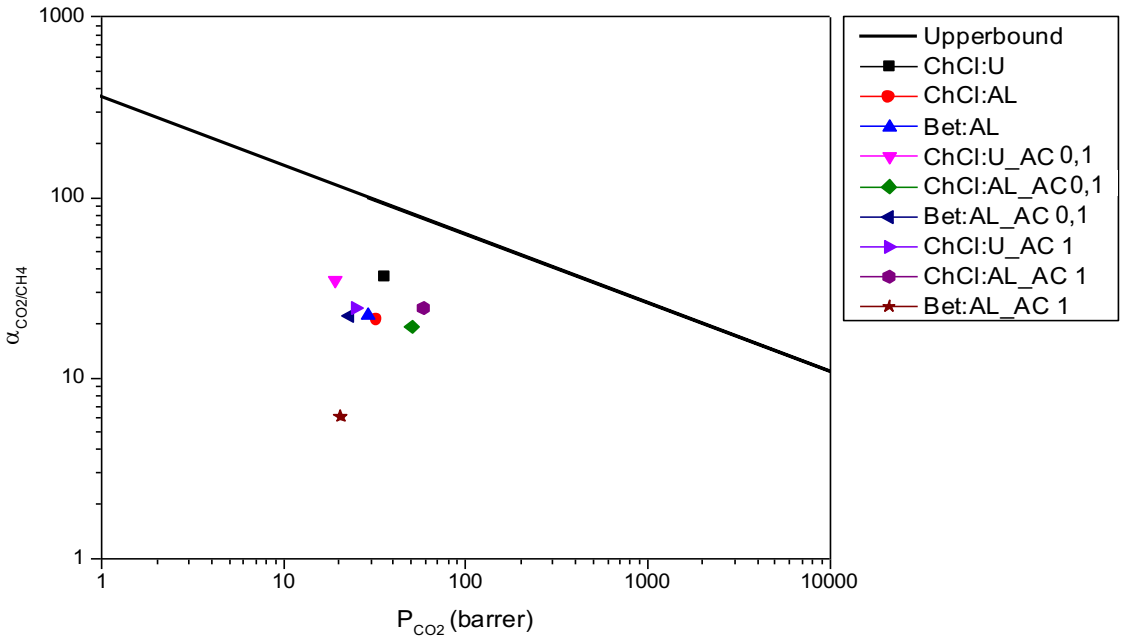

Figura 11: Valores de seletividade CO_2/CH_4 em função da permeabilidade ao CO_2 para as membranas líquidas suportadas testadas (1 Barrer =10^{-10} cm^3 (STP – *Standard Temperature and Pressure*) cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$).

A partir da Figura 11, é possível verificar que o DES Bet:AL com enzima AC 1 mg/g é o DES que apresenta uma seletividade mais baixa, o que era de esperar visto a sua permeabilidade ao CO_2 ter diminuído com a adição da enzima AC. Também é possível concluir que os DES com maior seletividade são o ChCl:U e o ChCl:U_AC 0,1 mg/g, sendo logo seguido do DES ChCl:U_AC 1 e ChCl:AL_AC 1 tendo estes dois uma seletividade semelhante. Além disso, os valores de seletividade estão todos abaixo do limite superior relatado na literatura, o que significa que ainda existe espaço para a sua optimização [21]. Os resultados de seletividade obtidos para os DES ChCl:U estão de acordo com o reportado na literatura apesar de a permeabilidade – e consequentemente a seletividade - serem ligeiramente inferiores. [7] No entanto, em comparação com os resultados obtidos na literatura verifica-se que os DES utilizados neste trabalho tinham uma quantidade de água inferior ao relatado na literatura. [7,11] Contudo, continua a ser o DES com os resultados de seletividade melhores o que significa que a utilização de membranas líquidas suportadas com ChCl:U têm alto potencial para serem utilizadas para separações CO_2/CH_4, ou seja, que serão úteis para a purificação de biogás.

4. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Esta dissertação de mestrado teve como principal objetivo a avaliação do potencial da utilização de membranas líquidas suportadas com DES, para a purificação de correntes de biogás.

Foram usados DES diferentes, dois à base de cloreto de colina (ChCl) combinado com ureia e ácido levulínico e outro de betaína com ácido levulínico. A partir dos ensaios em que foram determinadas a constante de Henry e a difusividade, realizados a 30ºC, conclui-se que a utilização da enzima anidrase carbónica e a sua presença diminuiu a constante de Henry, ou seja, aumentou a solubilidade nos DES à base de cloreto de colina – principalmente no DES ChCl:U – não tendo mostrado alterações no DES à base de Betaína. Os valores obtidos para o DES ChCl:U mostram comportamentos próximos aos relatados na literatura, no entanto, para a difusividade os resultados tiveram ordens de grandezas diferentes, o que pode ser explicado pelo facto de os DES utilizados neste trabalho terem menor teor de água que os reportados na literatura.

Embora existam alguns trabalhos relatados sobre a solubilidade do CO_2 em vários DES à base de ChCl, estes estudos foram maioritariamente realizados a pressões muito mais elevadas que a atmosférica, e isso deve ser levado em consideração quando se compara o desempenho de diferentes membranas, uma vez que se sabe que pressões mais elevadas podem favorecer a solubilidade de CO_2.

Na preparação das membranas líquidas suportadas, o DES foi imobilizado em membranas porosas de PTFE. As membranas utilizadas neste trabalho também foram avaliadas em termos de permeabilidade a diferentes gases puros, CO_2 e CH_4. Os três DES foram seletivos ao CO_2 tanto na ausência como na presença da enzima anidrase carbónica. No entanto, quando a enzima está presente notou-se um aumento da permeabilidade ao CO_2 para o DES ChCl:AL, para o DES ChCl:U estes valores mantiveram-se semelhantes e para o DES Bet:AL a permeabilidade diminuiu na presença da enzima. Ao determinar a seletividade do gás das membranas preparadas, o potencial dessas membranas para processos de separação de gás pode ser avaliado. Ao representar graficamente a seletividade e permeabilidades e comparando os valores obtidos com os valores de limite superior de Robeson [21], as membranas preparadas mostram alto potencial para separações CO_2 / CH_4.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Magalhães Ferreira, Patrícia . *Alterações Climáticas e Desenvolvimento*. FEC, Lisboa, 2017.

[2] https://www.ipma.pt/pt/educativa/faq/climatologia/faqdetail.html?f=/pt/educativa/faq/climatologia/faq_0006.html, acedido a 18 de Agosto de 2021.

[3] https://unric.org/pt/mundo-espera-solucao-para-alteracoes-climaticas-diz-ban-ki-moon-7/, acedido a 18 de Agosto de 2021.

[4] https://www.eea.europa.eu/pt/themes/climate/about-climate-change, acedido a 19 de Agosto de 2021.

[5] Nahar, Y., Thickett, Stuart C. *Greener, Faster, Stronger: The Benefits of Deep Eutectic Solvents in Polymer and Materials Science*, Polymers, 13, 447, 2021, https://doi.org/10.3390/polym13030447

[6] Sarmad, S., Mikkola, J., Ji, X. *CO_2 capture with ionic liquids (ILs) and deep eutectic solventes (DESs): a new generation of sorbents.* ChemSusChem, 324-352, 2016, https://doi.org/10.1002/cssc.201600987

[7] Craveiro, R., Neves, L.A., Duarte, A.R.C., Paiva, A. *Supported liquid membranes based on deep eutectic solvents for gas separation processes,* Separation and Purification Technology 254, 2021, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117593

[8] Ramdin, M., de Loos, T.W., Vlugt, T.J.H. *State-of-the-Art of CO_2 capture with Ionic Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 8149-8177, 2021, http://dx.doi.org/10.1021/ie3003705

[9]https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide , acedido a 22 de Outubro de 2021.

[10]https://iea.blob.core.windows.net/assets/eb3b2e8d-28e0-47fd-a8ba-160f7ed42bc3/CO2_Emissions_from_Fuel_Combustion_2019_Highlights.pdf , acedido a 22 de Outubro de 2021.

[11] de Castro, A.M., Prasavath, D., Bevilaqua, J.V., Portugal, C.A.M., Neves, L.A, Crespo, J.G. Role of water on deep eutectic solvents (DES) properties and gas transport performance

in biocatalytic supported DES membranes. Separation and Purification Technology 255, 2021, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117763

[12] Omoregbe, O.; Mustapha, A.N.; Steinberger-Wilckens, R; El-Kharouf, A.; Onyeaka, H. *Carbon Capture technologies for climate change mitigation: A bibliometric analysis of the scientific discourse during 1998-2018,* Energy Reports 6, 1200-1212, 2020, https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.05.003

[13] https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases, acedido a 30 de Agosto de 2021.

[14] Haider, M.B.; Kumar, R. *Solubility of CO_2 and CH_4 in sterically hindered amine-based deep eutectic solvents,* Separation and Purification Technology 248, 2020, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117055

[15] Wu, X., Yu, Y., Qin, Z., Zhang, Z. *The Advances of Post-Combustion CO_2 Capture with Chemical Solvents: Review and Guidelines*, Energy Procedia 63, 1339 – 1346, 2014, https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.143

[16] Neves, L.A., Afonso, C., Coelhoso, I.M., Crespo, J.G. *Integrated CO_2 capture and enzymatic bioconversion in supported ionic liquid membranes*. Separation and Purification Technology 97, 34–41, 2012, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.049

[17] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A.R.C. *Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2, 1063-1071, 2014, https://doi.org/10.1021/sc500096j

[18] Craveiro, R., Aroso, I., Flammia, V., Carvalo, T., Viciosa, M.T., Dionísio, M., Barreiros, S., Reis, R.L., Duarte, A.R.C., Paiva, A. *Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents*. Journal of Molecular Liquids 215, 534-540, 2016, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.038

[19] Samipour, S.; Manshadi, M.D.; Setoodeh, P. *Advances in Carbon Capture*, Chapter 20 Woodhead Publishing, 455-477, 2020.

[20] Jiang, Y.; Ling, J.; Xiao, P.; He, Y.; Zhao, Q.; Chu, Z.; Liu, Y.; Li, Z.; Webley, P.A. *Simultaneous biogas purification and CO2 capture by vacuum swing T adsorption using zeolite NaUSY,* Chemical Engineering Journal, 334, 2593-2602, 2018, https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.090

[21] Robeson, L.M. *The upper bound revisited*, Journal of Membrane Science, volume 320, 390-400, 2008, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030

[22] Neves, L.A., Crespo, J.G., Coelhoso, I.M. *Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes*. Journal of Membrane Science 357, 160–170, 2010, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.016

[23] Yousef, A.H.; El-Maghlany, W.M.; Eldrainy, Y.A.; Attia, A. *New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO_2 capture*, Energy, 156, 2018, 328-351.