

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA HIDROFÓBICA PARA UTILIZAÇÃO EM CONTACTORES DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Mariana Borges Franco

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges  
Alberto Claudio Habert

Rio de Janeiro  
Agosto de 2021

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA HIDROFÓBICA PARA UTILIZAÇÃO  
EM CONTACTORES DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Mariana Borges Franco

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Aprovada por: Prof. Cristiano Piacsek Borges

Prof. Alberto Claudio Habert

Prof<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernades

Dr. Silvio Edegar Weschenfelder

Prof<sup>a</sup>. Katia Cecilia de Souza Figueiredo

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2021

Franco, Mariana Borges

Desenvolvimento de Membrana Hidrofóbica para Utilização em Contactores de Membranas para Separação do CO<sub>2</sub> / Mariana Borges Franco. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XIII, 68 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p.63-68.

1. Remoção de CO<sub>2</sub>. 2. Contactor de Membranas. 3. Membrana Hidrofóbica. 4. Recobrimento por *spray*. I. Borges, Cristiano Piacsek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título

# Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à Deus, pelo dom da vida, por tudo que tenho e tudo que sou, por nunca me desamparar e dar forças para seguir sempre no seu caminho.

Aos meus pais, Marco e Katia, por todo amor, carinho, dedicação e paciência na minha criação e de meus irmãos. Ao meu pai, meu maior exemplo e inspiração, muito obrigada por todo incentivo e apoio durante a minha vida, e principalmente nesta etapa do mestrado, pois mesmo de longe sempre foi presente. À minha mãe, in memoriam, sempre presente em meu coração, obrigada, pois sei que olha sempre por mim.

Aos meus avós, que me ensinaram que as coisas sempre dão certo quando juntamos dedicação, trabalho duro, persistência e humildade. Agradecimento especial à Vovó Luzia, que me acompanhou nesta etapa, sempre me incentivando e apoiando.

Aos meus irmãos, Matheus e Olavo, por todo apoio, amizade e cumplicidade, cada um do seu jeito, sempre presentes. A minha cunhada, que junto do meu irmão, me deram o melhor presente, ser dinda do Davi, que nos trouxe luz nesses tempos difíceis.

A minha mãeadrasta, Rosana, por todo amor, carinho, amizade e dedicação. Obrigada por, junto do papai, cuidar da nossa família.

Ao Luan, por dividir esses dois anos comigo com muito amor, companheirismo e cumplicidade. Dividir a vida com você deixou esta etapa do mestrado muito mais leve e feliz.

Aos meus orientadores, Claudio Habert e Cristiano Borges, por todo empenho na orientação deste trabalho, nada disso seria possível sem a colaboração de vocês.

Aos amigos da turma de 2019.1 do PEQ, do MasterPeq e PeqSports, agradeço pela amizade, por trazerem equilíbrio a esta jornada e dividirem comigo suas alegrias e anseios até o fim. Ninguém solta a mão de ninguém!

Aos colegas do PAM, obrigada por toda colaboração na realização desta pesquisa, vocês foram essenciais. Em especial, meu agradecimento ao Renan que sempre se mostrou disponível para me ajudar nos experimentos e nos devaneios sobre as membranas, e à Mariana, que além de ajudar no desenvolvimento do meu trabalho também dividiu as travessias da ponte Rio-Niterói comigo, deixando o dia-a-dia no laboratório mais agitado e feliz, tornando-se uma grande amiga. À Cátia, por todo apoio e suporte no laboratório.

A CAPES e Petrobras, por colaborarem com a bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc)

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA HIDROFÓBICA PARA UTILIZAÇÃO EM CONTACTORES DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Mariana Borges Franco

Agosto/2021

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma membrana composta-hidrofóbica para ser usada como contactor na separação do CO<sub>2</sub>. Portanto, foram preparadas membranas de fibra oca microporosa de PVDF e compostas de PVDF/PTFE através da técnica de recobrimento por *spray*. As membranas foram avaliadas quanto a morfologia, hidrofobicidade, permeabilidade e desempenho preliminar como contactor na absorção gás-líquido utilizando uma solução de NaOH 0,01M como líquido absorvedor. As membranas compostas preparadas apresentaram aumento na hidrofobicidade da superfície, apresentando ângulo de contato de 55° para a membrana suporte e 141° para a membrana de PVDF/PTFE 3% 2R (3% de polímero na dispersão aplicada e duas camadas de recobrimento) que exibiu boa dispersão das partículas, uniformidade, e aderência ao substrato de PVDF. A avaliação da permeabilidade das fibras revelou uma diminuição de até quatro vezes para as membranas compostas em relação ao suporte. Os testes preliminares de desempenho como contactor na absorção gás-líquido, por outro lado, resultaram em um maior fluxo de CO<sub>2</sub> removido,  $9 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>2</sup>.min, para a membrana composta se comparado à membrana suporte,  $6,5 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>2</sup>.min, indicando que o recobrimento da membrana foi efetivo na prevenção ao molhamento dos poros, aumentando a eficiência de absorção de CO<sub>2</sub> do processo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC MEMBRANE FOR USE IN MEMBRANE CONTACTORS FOR CO<sub>2</sub> SEPARATION

Mariana Borges Franco

August/2021

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Department: Chemical Engineering

The present work aimed to develop a hydrophobic composite membrane to be used as a membrane contactor in CO<sub>2</sub> separation. Therefore, hollow fiber membranes composed of PVDF/PTFE were prepared using the spray coating technique. The membranes were evaluated for morphology, hydrophobicity, permeability and preliminary performance as gas-liquid absorption contactor using a 0,01M NaOH solution as an absorbing liquid. The prepared composite membranes showed an increased in surface hydrophobicity, with a contact angle of 55° for the supporting membrane and 141° for the PVDF/PTFE 3% 2R membrane (3% polymer in the applied dispersion and two coating layers), that exhibited good dispersion, uniformity and adhesion to the PVDF substrate. The evaluation of fiber permeability revealed a decreased of up to four times for the composite membranes in relation to the support membrane. Preliminary performance tests as a contactor gas-liquid absorption, on the other hand, resulted in a greater flux of removed CO<sub>2</sub>,  $9 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>2</sup>.min, for the composite membrane compared to the supporting membrane,  $6,5 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>2</sup>.min, indicating that the membrane coating was effective in preventing pore wetting, increasing the CO<sub>2</sub> absorption efficiency of the process.

# Sumário

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>                                     | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Introdução.....</b>                                              | <b>1</b>  |
| <b>1.2 Objetivos .....</b>                                              | <b>4</b>  |
| <b>1.3 Estrutura da Dissertação .....</b>                               | <b>4</b>  |
| <b>Capítulo 2 – Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura .....</b> | <b>6</b>  |
| <b>2.1 Gás Natural.....</b>                                             | <b>6</b>  |
| <b>2.2 Processos Convencionais de Separação de CO<sub>2</sub>.....</b>  | <b>8</b>  |
| <b>2.3 Permeação por Membranas .....</b>                                | <b>11</b> |
| <b>2.4 Contactores de Membranas.....</b>                                | <b>16</b> |
| <b>2.4.1 Módulo de Contactores de Membranas .....</b>                   | <b>18</b> |
| <b>2.4.2 Transferência de massa .....</b>                               | <b>19</b> |
| <b>2.4.3 Material polimérico.....</b>                                   | <b>22</b> |
| <b>2.4.4 Líquido absorvente.....</b>                                    | <b>24</b> |
| <b>2.4.5 Pressão de ruptura e Molhamento da membrana .....</b>          | <b>27</b> |
| <b>2.4.6 Membrana composta.....</b>                                     | <b>30</b> |
| <b>2.5 Estado da arte.....</b>                                          | <b>32</b> |
| <b>Capítulo 3 – Metodologia.....</b>                                    | <b>38</b> |
| <b>3.1 Materiais empregados.....</b>                                    | <b>38</b> |
| <b>3.2 Preparo da membrana .....</b>                                    | <b>38</b> |
| <b>3.2.1 Síntese da membrana porosa de PVDF .....</b>                   | <b>39</b> |
| <b>3.2.2 Preparo da membrana composta de PVDF/PTFE .....</b>            | <b>42</b> |
| <b>3.3 Caracterizações .....</b>                                        | <b>43</b> |
| <b>3.3.1 Resinas de recobrimento.....</b>                               | <b>43</b> |
| <b>3.3.2 Morfologia.....</b>                                            | <b>44</b> |
| <b>3.3.3 Hidrofobicidade .....</b>                                      | <b>44</b> |
| <b>3.3.4 Permeabilidade .....</b>                                       | <b>45</b> |
| <b>3.3.5 Desempenho como contactor .....</b>                            | <b>47</b> |
| <b>Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....</b>                        | <b>48</b> |
| <b>4.1 Morfologia.....</b>                                              | <b>48</b> |
| <b>4.2 Hidrofobicidade.....</b>                                         | <b>54</b> |
| <b>4.3 Permeabilidade .....</b>                                         | <b>57</b> |
| <b>4.4 Desempenho como Contactor.....</b>                               | <b>58</b> |

|                                                      |           |
|------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Capítulo 5 - Conclusões.....</b>                  | <b>61</b> |
| <b>5.1 Conclusões.....</b>                           | <b>61</b> |
| <b>5.2 Sugestões .....</b>                           | <b>62</b> |
| <b>Capítulo 6 - Referências Bibliográficas .....</b> | <b>63</b> |



# Lista de Símbolos

|                                |                                                                          |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| CO <sub>2</sub>                | Dióxido de carbono                                                       |
| $\Delta C$                     | Variação da concentração do componente na fase líquida e de equilíbrio   |
| $\Delta P$                     | Diferença de pressão                                                     |
| 2R                             | Duas camadas de recobrimento                                             |
| A                              | Área a da membrana, m                                                    |
| AMP                            | 2-amino-2metil-1-propanol                                                |
| ANP                            | Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural                               |
| CH <sub>4</sub>                | Metano                                                                   |
| C <sub>i</sub>                 | Concentração do componente i                                             |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | Íon carbonato                                                            |
| d <sub>e</sub>                 | Diâmetro externo da membrana, $\mu\text{m}$                              |
| DEA                            | Dietanolamina                                                            |
| DEB                            | Distância extrusora-banho, cm                                            |
| D <sub>i</sub>                 | Coeficiente de difusão do componente i                                   |
| d <sub>i</sub>                 | Diâmetro interno da membrana, $\mu\text{m}$                              |
| DIPA                           | Diisopropilamina                                                         |
| E                              | Coeficiente de enriquecimento                                            |
| E&P                            | Exploração e Produção                                                    |
| EPE                            | Empresa de Pesquisa Energética                                           |
| F <sub>CO2</sub>               | Fluxo de CO <sub>2</sub> , mol/cm <sup>2</sup> .min                      |
| GLY                            | Glicina                                                                  |
| H <sub>2</sub> S               | Sulfeto de hidrogênio                                                    |
| HCl                            | Ácido clorídrico                                                         |
| HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | Íon bicarbonato                                                          |
| IBP                            | Instituto Brasileiro de Petróleo                                         |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Carbonato de potássio                                                    |
| K <sub>G</sub>                 | Coeficiente de transferência global, m <sup>2</sup> /s                   |
| K <sub>i,gás</sub>             | Coeficiente de transferência de massa no seio do gás, m <sup>2</sup> /s  |
| K <sub>i,líquido</sub>         | Coeficiente de transferência de massa na fase líquida, m <sup>2</sup> /s |
| K <sub>i,membrana</sub>        | Coeficiente de transferência de massa na membrana, m <sup>2</sup> /s     |

|                                 |                                               |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| KOH                             | Hidróxido de potássio                         |
| M                               | Coeficiente de partição da reação química     |
| MDEA                            | Metildietanolamina                            |
| MEA                             | Monoetanolamina                               |
| N <sub>2</sub>                  | Nitrogênio                                    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Carbonato de sódio                            |
| NaOH                            | Hidróxido de sódio                            |
| NMP                             | N-metil-2-pirrolidona                         |
| OH <sup>-</sup>                 | Íon hidroxila                                 |
| PE                              | Polietileno                                   |
| PEI                             | Poli(éter imida)                              |
| PES                             | Poli(éter sulfona)                            |
| PEW                             | Cera de polietileno                           |
| PFA                             | Perfluoroalcóxido                             |
| P <sub>i</sub>                  | Coeficiente de permeabilidade do componente i |
| PP                              | Polipropileno                                 |
| PTFE                            | Poli(tetrafluoro etileno)                     |
| PVDF                            | Poli(fluoreto de vinilideno)                  |
| Q <sub>L</sub>                  | Vazão da fase líquida                         |
| R                               | Raio do poro                                  |
| S <sub>i</sub>                  | Coeficiente de sorção do componente i         |
| TEPA                            | Trietilenopentamina                           |
| TETA                            | Trietilenotetramina                           |
| α <sub>ij</sub>                 | Seletividade ideal da membrana                |

#### Letras Gregas

|                |                               |
|----------------|-------------------------------|
| Θ              | Ângulo de contato             |
| σ <sub>L</sub> | Tensão superficial do líquido |
| Γ              | Tensão interfacial            |
| E              | Porosidade da membrana        |
| Δ              | Espessura da membrana         |
| T              | Tortuosidade da membrana      |

# Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 2.1:</b> Área superficial específica de diversos contactores (Adaptado de YAN <i>et al.</i> , 2007).....                                            | 17 |
| <b>Tabela 2.2:</b> Trabalhos que avaliam o desempenho de membranas para a remoção do CO <sub>2</sub> no processo de absorção com contactores de membrana..... | 33 |
| <b>Tabela 3.1:</b> Condições experimentais do processo de fiação da fibra oca de PVDF.....                                                                    | 41 |
| <b>Tabela 3.2:</b> Especificações da membrana de fibra oca de PVDF.....                                                                                       | 41 |
| <b>Tabela 4.1:</b> Ângulo de contato das membranas planas avaliadas.....                                                                                      | 55 |
| <b>Tabela 4.2:</b> Ângulo de contato das membranas de fibra oca avaliadas.....                                                                                | 56 |
| <b>Tabela 4.3:</b> Resultado dos testes de permeação de CO <sub>2</sub> nas membranas de fibra oca.....                                                       | 57 |
| <b>Tabela 4.4:</b> Fluxo de CO <sub>2</sub> removido no processo de absorção gás-líquido.....                                                                 | 59 |

# Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.1:</b> Esquema de permeação por membrana para separação de gases.....                                                                                                           | 11 |
| <b>Figura 2.2:</b> Classificação das membranas quanto à morfologia (HABERT <i>et al.</i> , 2006).....                                                                                       | 12 |
| <b>Figura 2.3:</b> Mecanismo de sorção-difusão.....                                                                                                                                         | 13 |
| <b>Figura 2.4:</b> Tecnologia utilizada na separação do CO <sub>2</sub> de acordo com as condições da corrente gasosa. (Adaptado de BAKER e LOKHANDWALA, 2008).....                         | 15 |
| <b>Figura 2.5:</b> Membranas hidrofóbica e hidrofílica no processo de separação de CO <sub>2</sub> por contactores de membranas (Adaptado de BAKER, 2004) .....                             | 16 |
| <b>Figura 2.6:</b> Módulo de contactor de membrana longitudinal em sentido paralelo.....                                                                                                    | 19 |
| <b>Figura 2.7:</b> Módulo de contactor de membrana longitudinal em sentido contracorrente.....                                                                                              | 19 |
| <b>Figura 2.6:</b> Difusão do CO <sub>2</sub> ao longo das fases no processo utilizando contactores de membrana.....                                                                        | 20 |
| <b>Figura 3.1:</b> Esquema de processo de fiação úmida do Laboratório PAM.....                                                                                                              | 40 |
| <b>Figura 3.2:</b> Fotos da extrusora utilizada no preparo da fibra oca de PVDF: a) extrusora desmontada; b) extrusora completa; c) orifícios concêntricos da extrusora, capa e agulha..... | 41 |
| <b>Figura 3.3:</b> Esquema de recobrimento das membranas de fibra oca a partir da técnica com <i>spray</i> .....                                                                            | 43 |
| <b>Figura 3.4:</b> Esquema de permeação de CO <sub>2</sub> em uma membrana de fibra oca.....                                                                                                | 45 |
| <b>Figura 3.5:</b> Teste de desempenho de uma fibra como contactor de membrana em solução de NaOH 0,01M.....                                                                                | 47 |

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4.1:</b> Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada e c) vista superficial.....                                           | 49 |
| <b>Figura 4.2:</b> Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 3%: a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada e c) vista superficial.....                                  | 50 |
| <b>Figura 4.3:</b> Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 5%: a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada e c) vista superficial.....                                  | 51 |
| <b>Figura 4.4:</b> Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 3% 2R: a) vista da seção transversal ampliada b) vista superficial e c) vista da seção transversal.....                               | 52 |
| <b>Figura 4.5:</b> Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 5% 2R: a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada c) vista superficial ampliada e d) vista superficial..... | 53 |
| <b>Figura 4.6:</b> Variação do pH da solução absorvedora durante teste de desempenho preliminar de contactor na absorção gás-líquido.....                                                                       | 59 |

# Capítulo 1 - Introdução

## 1.1 Introdução

Os combustíveis fósseis, desde a Revolução Industrial, se tornaram a principal fonte de energia primária do mundo. Entretanto, o uso intensificado destes combustíveis impacta negativamente o meio ambiente, principalmente relacionado à emissão de gases poluentes como o CO<sub>2</sub>, um dos principais gases causador do efeito estufa.

As emissões de gases de efeito estufa têm como efeito principal o aquecimento global. Segundo o quinto relatório de acompanhamento do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (5<sup>th</sup> *Assessment Report – AR5, Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC*), o período que compreende de 1983 a 2012 foi o mais quente dos últimos 1400 anos no Hemisfério Norte e ainda, segundo o relatório, para prevenir efeitos maiores do aquecimento global deve-se limitar o aumento da temperatura do planeta a 2° acima do período pré-industrial. Portanto, é necessário a redução das emissões de gases de efeito estufa entre 40% e 70% até 2050, comparado aos valores de 2010, e manter as emissões do CO<sub>2</sub> próximas de zero (IPCC, 2014).

Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias para captura e separação de gases de efeito estufa, com ênfase no CO<sub>2</sub>, ganharam grande importância nos últimos anos, de forma a mitigar as mudanças climáticas e reduzir as emissões desses gases.

A crescente demanda por combustíveis fósseis como o petróleo e gás natural para a geração de energia motivou a indústria petrolífera a buscar novas reservas naturais em campos de produção localizados em águas profundas e ultra profundas. Com a descoberta do pré-sal, as reservas brasileiras aumentaram para aproximadamente 40 bilhões de barris em 2016 (ANP, 2016). Com esta descoberta, novos desafios surgiram para a indústria de exploração e produção de óleo e gás em água profundas e ultra profundas devido à alta razão gás-óleo e ao alto teor de CO<sub>2</sub> presente nas correntes de gás nos campos *offshore*, onde óleo, gás natural e água, são produzidos simultaneamente. É importante ressaltar que em regiões de reservas pós-sal, por exemplo na Bacia de Santos, o teor de CO<sub>2</sub> varia de 1% a 4%, ao passo que em campos do pré-sal esse teor pode chegar até a 75%, como no campo de Júpiter, por exemplo (ARAÚJO *et al.*, 2017).

Portanto, para extrair e comercializar o gás natural é necessário tratar o gás rico em CO<sub>2</sub>. Dentre os processos mais convencionais para remoção de CO<sub>2</sub> e gases ácidos, a tecnologia mais utilizada é absorção química utilizando aminas, como a dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA). Embora este processo apresente alta seletividade e solubilidade de CO<sub>2</sub>, as aminas apresentam desvantagens como a perda do solvente ao longo do tempo por degradação, evaporação e saturação do solvente, sendo necessária uma etapa de regeneração com alta demanda energética; corrosão dos equipamentos, alta toxicidade e emissão de compostos nitrogenados que também podem causar danos à saúde do ser humano e ao meio ambiente (LEUNG *et al.*, 2014).

O processo de separação por membranas tem ganhado grande destaque por suas características que tornam o processo vantajoso frente aos processos mais convencionais já estabelecidos, como menor área de processamento, baixo gasto energético, modularidade e facilidade de escalonamento. As membranas utilizadas nos processos de separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> são principalmente de três tipos: membranas poliméricas, membranas inorgânicas e membranas de matriz mista. Entretanto, essa tecnologia possui limitações a correntes com alta pressão e alto teor de CO<sub>2</sub>, o que depende do desenvolvimento e aprimoramento de novas membranas com maior resistência mecânica e térmica capazes de operar em condições mais severas, permitindo maior utilização dos processos com membranas em diferentes condições de operação (ZHANG *et al.*, 2014).

Nesse sentido, o processo de absorção utilizando contactores de membranas surge como uma alternativa promissora. A tecnologia contempla as vantagens apresentadas pelos processos com membranas atreladas à seletividade do processo de absorção. No processo de absorção do CO<sub>2</sub> por contactores de membrana, a membrana não atua como barreira seletiva, mas promove o contato não dispersivo entre as fases, de modo que de um lado escoe a corrente de alimentação gasosa e do outro lado escoe o líquido absorvedor, em sua maioria soluções de aminas como a monoetanolamina (MEA), DEA, MDEA ou soluções salinas como KOH e NaOH. (LI e CHEN, 2005).

A força motriz para a transferência de massa do processo é dada pelo gradiente de concentração do CO<sub>2</sub> em cada fase, de modo que o coeficiente global de transferência de massa receba contribuição da transferência de massa dada em cada fase (gás, membrana e líquido). Assim, a resistência global do processo ocorre pela soma da resistência à transferência de massa em cada fase. Portanto, a membrana utilizada no processo deve

ser hidrofóbica para que as moléculas de gás preencham os poros, de modo que a resistência na membrana seja mínima.

Dessa forma, a membrana utilizada no processo de absorção deve possuir alta hidrofobicidade, alta permeabilidade gasosa e estabilidade química e térmica, para que apresente bom desempenho em condições de operação de alta pressão, alto teor de CO<sub>2</sub> e em operações de longa duração. Além da membrana, o líquido absorvedor deve possuir características de alta tensão superficial, alta reatividade com o CO<sub>2</sub>, estabilidade química e térmica, para que não reaja com a membrana ou cause molhamento nos poros da membrana, e facilidade de regeneração.

O molhamento dos poros da membrana é um dos focos de estudos acerca do desenvolvimento da tecnologia de contactores de membranas, pois o desempenho do contactor de membrana diminui drasticamente com uma pequena parcela de molhamento dos poros da membrana. O molhamento ocorre quando a diferença de pressão entre a fase líquida e fase gás ultrapassa a pressão de ruptura da membrana. Essa pressão pode ser calculada pela Equação de Young-Laplace e está diretamente relacionada à tensão superficial do líquido absorvedor e à hidrofobicidade do material.

Assim, as pesquisas mais recentes na área de contactores para a separação do CO<sub>2</sub> buscam alternativas que evitem esse molhamento, desenvolvendo membranas mais eficientes. Dentre as alternativas que vêm sendo testadas, o recobrimento com uma camada densa ultrafina na superfície da membrana porosa apresenta bons resultados levando ao aumento da hidrofobicidade da membrana e aumento da estabilidade química, de modo a minimizar ou evitar o molhamento dos poros da membrana.

Muitas técnicas são encontradas na literatura para o preparo de membranas compostas, entretanto a técnica de recobrimento por *spray* tem ganhado destaque nos últimos anos, mostrando ser uma técnica compacta, de fácil aplicação industrial e pouco agressiva ambientalmente.

Pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LabPAM/PEQ/COPPE/URJ) nos últimos anos tem explorado o desenvolvimento de novas membranas seletivas e suas aplicações na remoção de CO<sub>2</sub> por permeação e por extração gás-líquido usando membranas como contactores (SÁ, 2007; AMARAL, 2009; CERVEIRA, 2016; MENDES, 2017). A investigação aqui proposta



visa o desenvolvimento de uma membrana composta-hidrofóbica, na forma de fibra oca, a partir da técnica de recobrimento por *spray*, que seja eficiente na separação do CO<sub>2</sub> para a produção do gás natural, em condições de alto teor de CO<sub>2</sub>, de modo que apresente uma alternativa às aplicações industriais, principalmente em aplicações de separação *offshore*, cujas plataformas de exploração e produção apresentam espaço e peso suportado limitados.

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral da dissertação é desenvolver uma membrana composta-hidrofóbica para ser utilizada como contactor de membrana no processo de separação do CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Pretendem-se os seguintes objetivos específicos:

- Obter membranas de fibra oca compostas, a partir de uma membrana microporosa de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) recoberta por micropartículas de poli(tetrafluoro etileno) (PTFE) e polietileno (PE) pela técnica de *spray*;
- Estabelecer correlações entre as morfologias e as propriedades de transporte das membranas com as variáveis de fabricação;
- Avaliar seu desempenho preliminar como contactor de membrana na separação do CO<sub>2</sub>;

## 1.3 Estrutura da Dissertação

Neste capítulo é apresentada uma breve contextualização do presente trabalho, expondo os motivos que levaram a escolha do tema e dos objetivos específicos a serem alcançados ao longo do desenvolvimento do trabalho.

O Capítulo 2 consiste em uma Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura acerca dos processos de separação por membranas, com foco nos contactores de membranas e pontos fundamentais do seu processo para separação do CO<sub>2</sub>.

O Capítulo 3 apresenta a Metodologia Experimental utilizada no desenvolvimento da membrana porosa e no recobrimento para preparo da membrana composta e nas técnicas de caracterização da membrana.

O Capítulo 4 aborda os Resultados e Discussões obtidos a partir das técnicas de prepara e caracterização da membrana e seu desempenho como contactor de membrana na absorção do CO<sub>2</sub>.

O Capítulo 5 apresenta as Conclusões obtidas após o desenvolvimento da dissertação e indica sugestões para trabalhos futuros.

O Capítulo 6 refere-se às Referências Bibliográficas utilizadas no desenvolvimento desta dissertação.

# Capítulo 2 – Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

## 2.1 Gás Natural

O gás natural é formado por uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, oriundos da matéria orgânica decomposta ao longo de milhões de anos. Em sua forma bruta, o gás natural é composto principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ), proporções variadas de hidrocarbonetos leves, além de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , água e outras impurezas. A composição do gás depende de características do reservatório como localização, processo de formação e condição de confinamento. O gás natural, atualmente, é utilizado das mais variadas formas, como combustível nas usinas termelétricas, combustível nos transportes, fonte de energia em indústrias e residências, e ainda, pode ser convertido em ureia, amônia e outros produtos para serem usados como insumos em diferentes tipos de indústrias (ANP, 2019; PETROBRAS, 2019).

O metano é o componente principal do gás natural com teores típicos de 75% a 90%. A presença de impurezas nas misturas gasosas diminui o seu poder calorífico, que é a quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de volume ou massa de um combustível, além de aumentar a resistência à detonação, no caso do uso veicular do gás natural. Desse modo, por razões econômicas e operacionais, fica evidenciada a necessidade de desenvolver técnicas que minimizem a quantidade de gases ácidos como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e outros compostos resultantes da queima de combustíveis fósseis presentes no gás natural.

Desde o surgimento da indústria de Exploração e Produção (E&P) brasileira, o seu principal objetivo têm sido a busca pela produção de petróleo em função da demanda por seus produtos e derivados. Todavia, com a descoberta das reservas do pré-sal nos últimos anos, a produção de gás natural no Brasil foi impulsionada com um aumento na produção de 46 milhões  $\text{m}^3$  por dia em 2004 para 112 milhões de  $\text{m}^3$  por dia em 2017 (ANP, 2017a).

Além disso, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), estima que a produção de gás natural atingirá 147 milhões de m<sup>3</sup> por dia em 2030, sendo 71 milhões de metros cúbicos por dia produzidos por reservas do pré-sal. Dessa forma, vê-se a necessidade de investimento e desenvolvimento da infraestrutura de escoamento desse gás, levando em conta a capacidade atual de escoamento que chega a 44 milhões de m<sup>3</sup> por dia (FIRJAN, 2019).

A exploração e produção de petróleo em reservas do pré-sal trouxe novos desafios à indústria em função da alta razão gás-óleo e do alto teor de CO<sub>2</sub> presente no gás contido nas novas reservas no mar, sendo a maioria de origem associada, onde são produzidos óleo, gás e água simultaneamente. Enquanto o teor de CO<sub>2</sub> contaminante no gás nas reservas pós-sal chega a 4%, nas reservas do pré-sal esse teor de CO<sub>2</sub> pode alcançar até 75% em casos mais extremos, como no Campo de Júpiter. Além disso, essas reservas estão a mais de 300 km da costa com uma profundidade de 7 mil metros em relação ao nível do mar, contribuindo para o aumento do grau de complexidade do E&P nessas regiões (ARAÚJO *et al.*, 2017).

Devido a maior preocupação ambiental e às restrições de emissão de carbono, o gás produzido nas plataformas *offshore* não pode ser simplesmente queimado. Por este motivo, houve um incentivo ainda maior na indústria E&P, nos últimos anos, pelo aproveitamento e comercialização do gás natural, que tem gerado um mercado em expansão, como uma fonte alternativa de energia.

Uma alternativa importante desenvolvida para destinação segura do CO<sub>2</sub> gerado nas plataformas no mar, foi a injeção de correntes gasosas, por exemplo contendo CO<sub>2</sub>, de volta aos campos de produção do óleo, técnica conhecida como Recuperação Avançada de Petróleo (Enhanced Oil Recovery – EOR). Esta técnica, além de garantir uma destinação segura ao principal gás do efeito estufa, CO<sub>2</sub>, aumenta a pressão dos poços e diminui a viscosidade e densidade do óleo, melhorando o escoamento e elevação do óleo (IBP - UFRJ, 2017).

Portanto, outro grande desafio é o desenvolvimento de tecnologias de separação dos contaminantes da corrente gasosa em ambientes *offshore*, visando viabilizar técnica e economicamente a produção e comercialização da grande quantidade de gás ofertada nas novas reservas, adequando-se às características dos reservatórios do pré-sal.

## 2.2 Processos Convencionais de Separação de CO<sub>2</sub>

Segundo a Agência Nacional do Petróleo – ANP, o teor limite de CO<sub>2</sub> presente no gás natural comercializado deve ser de 3%. Portanto, o grande desafio atualmente é desenvolver tecnologias capazes de tratar o gás extraído nas novas reservas do pré-sal com as características apresentadas, principalmente o alto teor de CO<sub>2</sub>, alinhados à logística de transporte e armazenamento do produto (ANP, 2017b).

O desenvolvimento de tecnologias para separação do CO<sub>2</sub> de correntes gasosas em larga escala recebeu muita atenção ao longo das últimas décadas devido à preocupação com questões ambientais, principalmente o aquecimento global, sendo o CO<sub>2</sub> um dos principais gases causadores do efeito estufa.

Portanto, diversas tecnologias de separação do CO<sub>2</sub> já estão implementadas na indústria, de modo geral, dependendo das especificidades de cada processo. Dentre os processos convencionais mais utilizados na captura do CO<sub>2</sub> destacam-se: processo de absorção (com aminas, principalmente), processo de adsorção (em sólidos porosos com alta capacidade de absorção, como zeólitas e carvão ativado) e processo de separação por destilação criogênica (YAMPOLSKII e FREEMAN, 2010).

### **Absorção**

O processo de absorção consiste na concentração de um composto líquido ou gasoso em um solvente líquido e é classificado de acordo com a interação química ou não desse absorvente com o absorvato (CO<sub>2</sub>). Quando há reação química, o processo é denominado absorção química, ao passo que quando há absorção em um processo quimicamente inerte, o processo é denominado absorção física.

A absorção química é largamente utilizada no processo de captura do CO<sub>2</sub> e consiste em uma reação exotérmica entre o absorvente, sendo os mais usados soluções de aminas e soluções cáusticas, e o CO<sub>2</sub> presente na corrente gasosa. A reação inversa é chamada de regeneração, e acontece em temperaturas maiores de modo a favorecer a reação a descomplexação, com a liberação do CO<sub>2</sub> a ser recuperado. Isso ocorre devido a maior afinidade do absorvente com o CO<sub>2</sub> em relação ao CH<sub>4</sub>, possibilitando a separação dos componentes.

O processo de absorção química possui vantagens como alta eficiência de absorção, são processos mais desenvolvidos na área de separação do CO<sub>2</sub> e o líquido absorvente pode ser regenerado aplicando calor ou por despressurização. Entretanto, possui desvantagens em relação ao grande gasto energético utilizado na regeneração do absorvente, a perda do solvente ao longo do tempo por degradação ou evaporação, os impactos ambientais causados pelo absorvedor, que pode ser tóxico, corrosão dos equipamentos, além da eficiência de absorção do CO<sub>2</sub> ser mais alta apenas em baixas pressões parciais do gás (LEUNG *et al.*, 2014).

O processo de absorção física utiliza absorventes que possuem maior afinidade física com um componente de interesse e não com outro em uma corrente gasosa, por exemplo, o CO<sub>2</sub> possui maior solubilidade em água do que o CH<sub>4</sub>, possibilitando a separação. A água é um solvente físico largamente utilizado devido ao baixo custo, disponibilidade e não toxicidade.

Uma vantagem do processo de absorção física é que opera melhor em pressões parciais mais elevadas de CO<sub>2</sub>, facilitando o processo de regeneração do solvente por despressurização. Entretanto, devido ao fato de a difusividade do CO<sub>2</sub> ser baixa em água, exigem um grande tempo de retenção nas colunas absorvedoras. Isso leva a grandes volumes de equipamentos, torres absorvedoras e regeneradoras, tanto na absorção física quanto na absorção química.

## **Adsorção**

A adsorção é o processo de concentração de líquidos ou gases na superfície de um sólido. O processo de adsorção ocorre devido às interações intermoleculares e do fluxo de gás em uma superfície que permite a separação de um componente da mistura por adsorção. As variáveis relacionadas à seletividade da adsorção são: temperatura do sistema, pressão parcial do gás, forças de superfície e tamanho dos poros do sólido adsorvente (YEO *et al.*, 2012).

O processo de adsorção opera em dois estágios cíclicos. Inicialmente o gás entra no sistema e passa por leitos adsorventes, cuja seletividade permite que o CO<sub>2</sub> fique adsorvido na superfície e o CH<sub>4</sub> da corrente gasosa não interaja. Quando o leito está saturado, o gás é alimentado em outros leitos vazios, enquanto o leito saturado inicia a

etapa de regeneração para recuperar as moléculas adsorvidas. Os adsorventes mais utilizados no processo são carvão ativado e zeólitas.

De acordo com o tipo de regeneração do adsorvente, são classificados três tipos de adsorção aplicáveis ao processo de captura do CO<sub>2</sub>:

- Adsorção por troca de temperatura (TSA): o adsorvente é regenerado pelo aumento da temperatura do sistema;
- Adsorção por troca de pressão (PSA): o adsorvente é regenerado pela redução da pressão do sistema;
- Adsorção por troca elétrica (ESA): o adsorvente é regenerado pela passagem de uma corrente elétrica de baixa voltagem no sistema.

O processo de adsorção física possui vantagens para utilização em baixa escala devido a fácil reversibilidade do processo, podendo reciclar o adsorvente, além de poder alcançar alta eficiência de adsorção. Entretanto, em utilização de larga escala não é muito utilizado devido à saturação dos leitos adsorventes, demandando leitos muito grandes e de alto custo, além do alto gasto energético na etapa de dessorção/regeneração (LEUNG *et al.*, 2014).

### **Destilação Criogênica**

O processo de separação de gases por destilação criogênica consiste em um processo de destilação em temperaturas muito baixas e alta pressão que difere dos processos de destilação convencional por separar misturas gasosas ao invés de líquidas. O fluxo de gás é liquefeito passando por uma série de compressores onde posteriormente realiza-se refrigeração a baixa temperatura (o CO<sub>2</sub> normalmente é resfriado a -100°C a -135°C), para que solidifique e seja separado da mistura (LEUNG *et al.*, 2014).

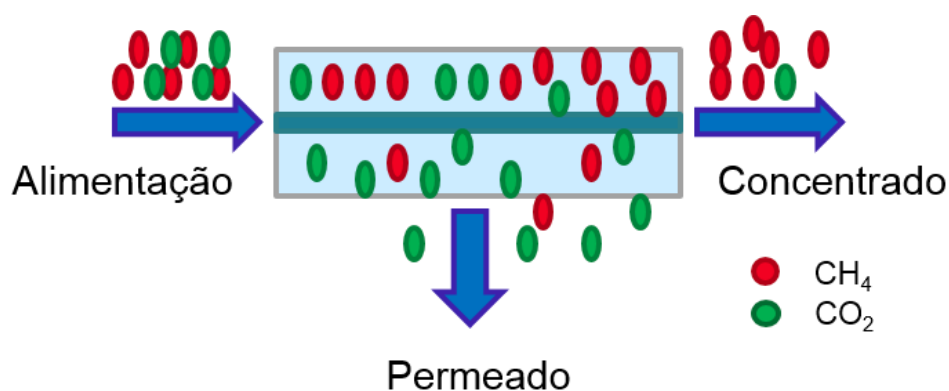
O processo de destilação por criogenia é indicado para misturas com altos teores de CO<sub>2</sub> (>50%) e atinge altos níveis de recuperação de CO<sub>2</sub>. Entretanto não é um processo utilizado em escala industrial devido ao gasto energético extremo despendido no processo de pressurização e de resfriamento, tornando inviável economicamente. É um processo utilizado apenas em correntes de alta pressão e alta concentração de CO<sub>2</sub> com baixo fluxo de gás (GUPTA *et al.*, 2003).

## 2.3 Permeação por Membranas

Os processos de separação utilizando membranas sintéticas, desenvolvidos nas últimas décadas, surgem como uma tentativa de simular as naturais existentes na natureza, principalmente suas características intrínsecas de seletividade e permeabilidade. Essas membranas, de forma geral, atuam como barreiras seletivas que separam duas fases, permitindo apenas a passagem de determinadas espécies químicas por elas (HABERT *et al.*, 2006).

Os parâmetros de desempenho de uma membrana são a permeabilidade e a seletividade, e estão diretamente relacionados ao material da membrana. O parâmetro de permeabilidade refere-se ao fluxo de uma espécie química que passa através da membrana e o parâmetro de seletividade refere-se ao quanto uma espécie química passa pela membrana em preferência de outras espécies presentes na corrente de alimentação.

Utilizado na separação de gases, o processo de permeação consiste em um sistema de módulos de membranas onde são alimentadas correntes gasosas, no qual parte do gás permeia e parte é retida pela membrana. Assim, na saída do módulo há duas correntes distintas: a corrente do permeado e a corrente do concentrado. A Figura 2.1 apresenta um esquema do processo de permeação por membranas para separação do metano ( $\text{CH}_4$ ) do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para produção do gás natural (HABERT *et al.*, 2006).

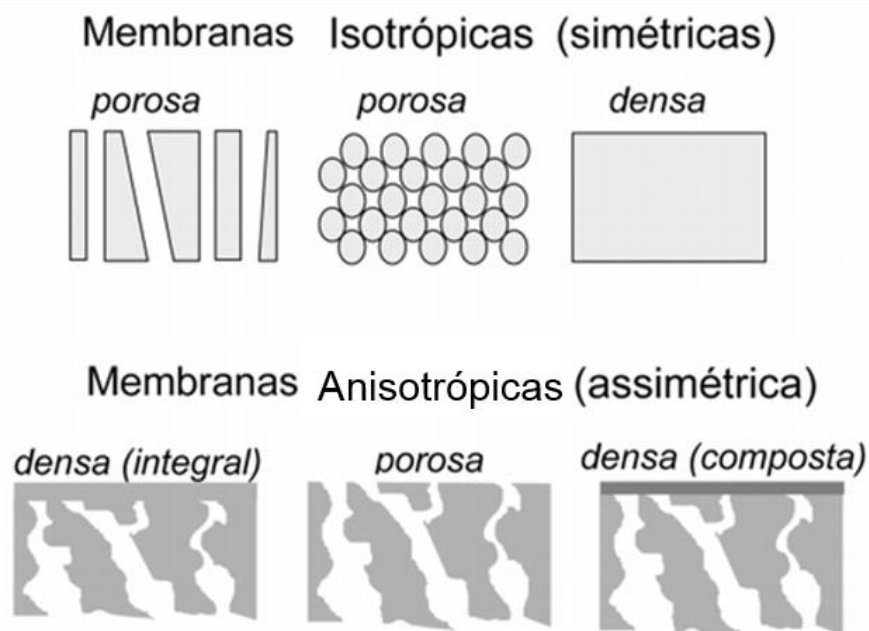


**Figura 2.1:** Esquema de permeação por membrana para separação de gases.



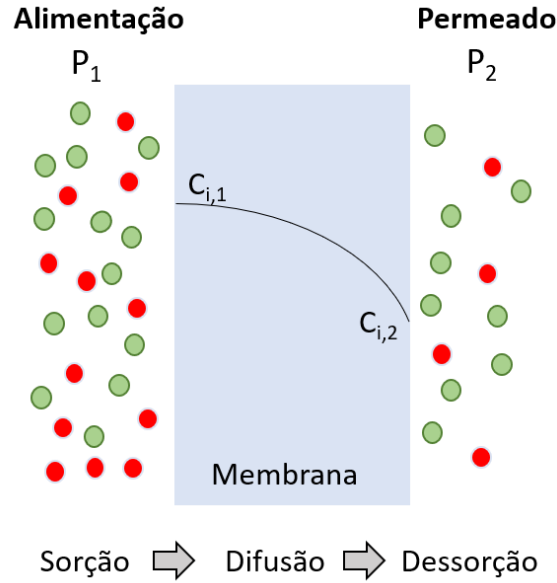
As membranas sintéticas podem ser feitas de três diferentes materiais: metálicos, cerâmicos e poliméricos. Entretanto, os materiais poliméricos são mais utilizados industrialmente devido a suas características como: resistência química e térmica, resistência à plastificação, baixo custo efetivo e facilidade de manufatura (BRUNETTI *et al.*, 2010).

A aplicação nos diferentes processos com membranas é definida de acordo com a sua morfologia. As membranas são classificadas em dois grupos principais: as porosas e as densas, podendo ser simétricas ou assimétricas. As membranas porosas simétricas possuem poros homogeneamente distribuídos pela estrutura da seção transversal enquanto as assimétricas possuem poros de diferentes tamanhos distribuídos ao longo dela. Além disso, as membranas porosas assimétricas podem ser recobertas por uma fina camada densa superficial (“pele”) do mesmo material, chamada então de membrana integral. Quando a camada densa é feita de material diferente da camada porosa, a membrana é então chamada de composta. A Figura 2.2 ilustra as diferentes classificações das membranas quanto à sua morfologia (MULDER, 1996).



**Figura 2.2:** Classificação das membranas quanto à morfologia (HABERT *et al.*, 2006).

A força motriz de transporte de moléculas na permeação por membranas é dada pela variação do potencial químico, podendo ser escrita em termos da variação da pressão parcial dos componentes na alimentação e no permeado se tratando de uma corrente gasosa. Na separação de gases utilizam-se membranas densas, cujo transporte de gases ocorre pelo mecanismo duplo de sorção-difusão, conforme ilustrado pela Figura 2.3 (HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 2.3:** Mecanismo de sorção-difusão.

O coeficiente de permeabilidade da membrana, chamado de  $P_i$ , é função direta do parâmetro de solubilidade  $S_i$ , e do coeficiente de difusão  $D_i$ , do gás permeado na membrana, como mostrado na Equação 2.1.

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad (2.1)$$

Dessa forma, uma medida da capacidade da membrana em separar dois gases  $i$  e  $j$  de uma mistura é a razão de suas permeabilidades  $\alpha_{ij}$ , chamada permeabilidade ideal da membrana, conforme a Equação 2.2 (BAKER, 2004):

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.2)$$

A seletividade ideal da membrana, calculada pela Equação 2.2, é obtida a partir da permeabilidade dos gases puros, e representa uma propriedade intrínseca do material.

Nos processos práticos de separação de gases são utilizadas misturas de gases. A seletividade medida com a mistura de gases poderá ser inferior à seletividade calculada para os gases puros se houver interação de um dos componentes com a membrana. (BAKER, 2004).

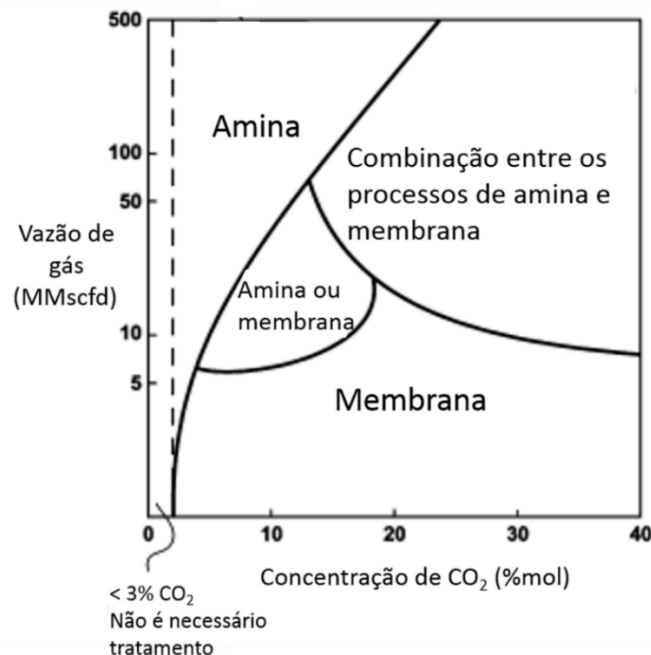
Uma desvantagem da utilização de membrana densa na permeação de gás é que devido a essa alta solubilidade do CO<sub>2</sub>, a partir de certa pressão parcial, ocorre o efeito de plastificação do material polimérico da membrana, ou seja, as moléculas de CO<sub>2</sub> solubilizam na matriz polimérica, afastando as cadeias, deixando a membrana inchada. Esse comportamento leva à diminuição da eficiência de separação da membrana, pois aumenta a permeabilidade dos outros componentes da mistura gasosa, diminuindo a seletividade da separação. É possível observar os efeitos de plastificação quando ao aumentar a pressão da corrente de alimentação, a permeabilidade do gás aumentar, e/ou a permeseletividade diminuir e a temperatura de transição vítrea do polímero diminuir (KAPANTAIDAKIS *et al.*, 2003).

Dessa forma, para se operar em pressões mais altas, algumas técnicas são aplicadas de modo a prevenir o efeito de plastificação do material. Na literatura são encontradas três principais técnicas que tendem a diminuir ou prevenir esse efeito, sendo elas: utilização de misturas de polímeros para prepara a membrana, de modo a diminuir a sorção do CO<sub>2</sub> na matriz polimérica, reticulação química e tratamento térmico (ZHANG *et al.*, 2013).

O processo com membrana é projetado para remover o CO<sub>2</sub> da corrente de alimentação do gás. Entretanto, outros compostos presentes (em concentrações muito baixas) na corrente de gás, como H<sub>2</sub>S e vapor de água também podem permear pela membrana, até mais rapidamente que o CO<sub>2</sub>. Dessa forma, a separação por permeação pode remover estes compostos em apenas uma etapa, dependendo da força motriz aplicada ao processo (HAO *et al.*, 2002). Esses processos, de forma geral, possuem vantagens em relação aos processos mais convencionais utilizados industrialmente como, por exemplo, alta eficiência energética, baixo custo de capital investido, facilidade de operação e manutenção, facilidade de escalonamento e alta densidade de empacotamento com área requerida baixa. Por estas razões, estes têm atraído grande interesse de pesquisadores e indústrias, para o desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia, em especial membranas para a separação de gases (YEO *et al.*, 2012).

Além disso, a permeação por membranas apresenta bom desempenho técnico e econômico na separação em algumas condições específicas de processo, como concentração de CO<sub>2</sub> e vazão de gás. BAKER e LOKHANDWALA (2008) publicaram um estudo que compara as tecnologias utilizadas para separação do CO<sub>2</sub> de misturas gasosas, com ênfase na absorção por aminas e separação por membranas. O estudo avalia as condições em que cada tecnologia se torna mais viável técnica e economicamente. O processo de absorção por aminas se mostra mais atraente economicamente para correntes de baixa concentração de CO<sub>2</sub> independente da vazão de gás a ser tratado, ao passo que, o processo de separação por membranas se mostra mais atrativo em correntes com alto teor de CO<sub>2</sub>, mas vazões mais baixas de gás. A Figura 2.4 ilustra a análise apresentada no trabalho.

Uma abordagem alternativa é a utilização de plantas de processo híbridas que combinem as duas tecnologias de absorção por aminas e permeação por membranas para atuar em condições de alta vazão de corrente de gás a ser tratado e com alto teor de CO<sub>2</sub> contaminante. A Figura 2.4 ilustra as condições em que cada tecnologia se mostra mais competitiva no mercado.



**Figura 2.4:** Tecnologia utilizada na separação do CO<sub>2</sub> de acordo com as condições da corrente gasosa. (Adaptado de BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

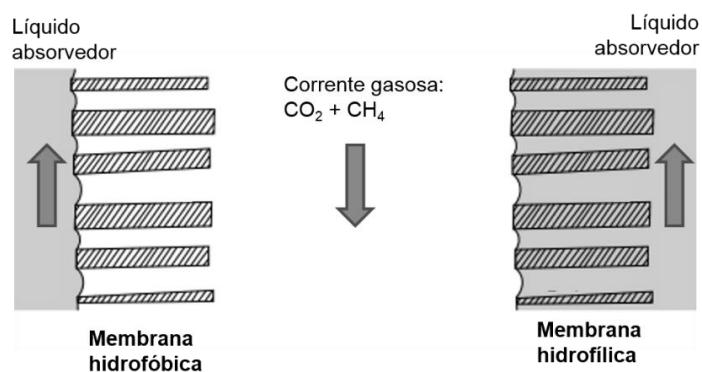
## 2.4 Contactores de Membranas

Diferente do processo de permeação por membranas em que a membrana atua como uma barreira seletiva separando os componentes de uma mistura, no processo de separação por contactores, a membrana promove apenas o contato não dispersivo entre as fases, sejam elas gás-líquido ou líquido-líquido.

O processo de separação de gases por contactores de membranas é uma tecnologia de separação híbrida que combina os processos convencionais de absorção química com o processo de permeação por membranas. Assim, como os contactores utilizados em torres de recheio para aumentar a área útil de transferência de massa entre as fases, a membrana utilizada como contactor promove o contato entre a fase gasosa e o líquido absorvedor, com a vantagem de possuir uma área de contato constante e conhecida.

A força motriz para a transferência de massa do sistema é a diferença de concentração da substância de interesse entre as fases gás e líquido. As membranas porosas, em geral, são utilizadas para promover o contato entre as fases, podendo ser hidrofílicas ou hidrofóbicas. Nas membranas hidrofílicas, o líquido absorvedor preenche os poros da membrana formando uma interface com a fase gasosa, ao passo que nas membranas hidrofóbicas, as moléculas do gás preenchem os poros da membrana, formando a interface de troca nos poros da superfície da membrana e a fase líquida.

Na separação gás-líquido, utiliza-se a membrana hidrofóbica de modo a diminuir a resistência a transferência de massa, devido ao fato de o atrito ser praticamente nulo entre as moléculas de gás e as paredes do poro, o que não ocorre com as moléculas da fase líquida. A Figura 2.5 ilustra a diferença entre a membrana hidrofílica e hidrofóbica.



**Figura 2.5:** Membranas hidrofóbica e hidrofílica no processo de separação de  $\text{CO}_2$  por contactores de membranas (Adaptado de BAKER, 2004).

As membranas mais utilizadas são as membranas microporosas de fibra oca, que atuam como um trocador casco-tubo e possuem poros suficientemente pequenos para que as forças de capilaridade impeçam a mistura das fases ao longo dos poros (BAKER, 2004).

O processo que utiliza contactores de membranas apresenta inúmeras vantagens em relação aos processos convencionais de absorção, mas a mais importante é a maior área superficial de troca por volume, resultando em equipamentos menores, e mais baratos do que as grandes torres absorvedoras. A Tabela 2.1 apresenta uma comparação entre valores de área superficial específica de diferentes contactores utilizados em processos de separação. Além dessa vantagem, os contactores de membrana não apresentam problemas como inundação e formação de espumas, possuem uma área de troca conhecida e constante, podem ser usados em líquidos com densidade próxima e possuem independência entre os fluxos de cada fase (BAKER, 2004).

A indústria *offshore* tem motivado o desenvolvimento da tecnologia utilizando membranas na separação do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural, principalmente devido ao menor tamanho e peso das unidades de separação. FALK-PEDERSEN e DANNSTRÖM (1997) desenvolveram as primeiras unidades piloto para o processo de absorção utilizando contactores de membrana para a remoção de CO<sub>2</sub> e mostraram que essas unidades, usando módulos de membrana com alta fator de empacotamento, possuem uma redução de cerca de 70% do tamanho e redução de 66% do peso das unidades de separação convencionais de colunas absorvedoras. A desvantagem apresentada pelos contactores de membrana está relacionada à fase adicional ao processo, imposta pela membrana, que confere mais uma parcela à resistência global no processo de transferência de massa (GABELMAN e HWANG, 1999).

**Tabela 2.1:** Área superficial específica de diversos contactores (Adaptado de YAN *et al.*, 2007).

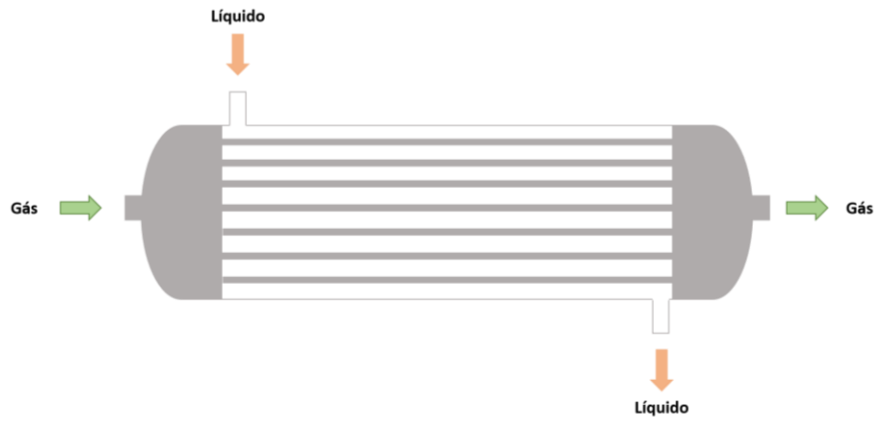
| Contactor                                    | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ) |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Coluna de dispersão livre / coluna de bolhas | 1 – 10                                                        |
| Coluna empacotada                            | 100 – 800                                                     |
| Coluna de prato                              | 10 – 100                                                      |
| Coluna com agitação mecânica                 | 50 -150                                                       |
| Contactore de membranas                      | 500 – 3000                                                    |

### 2.4.1 Módulo de Contactores de Membranas

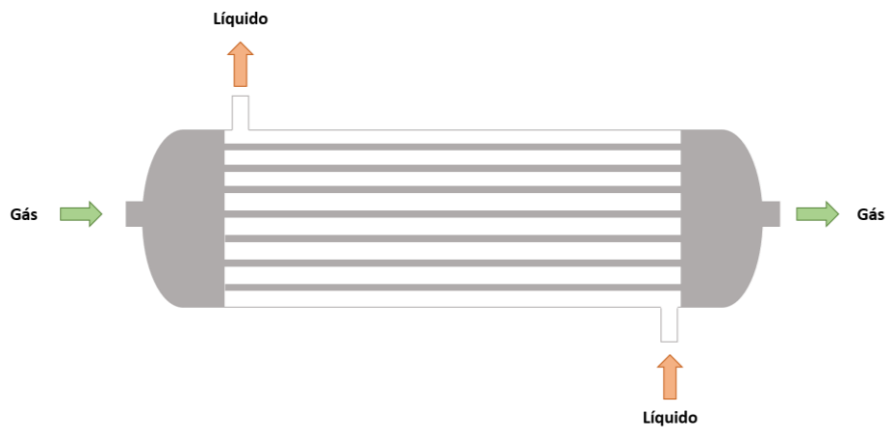
Um módulo de membrana é a menor unidade em que as membranas estão empacotadas de modo a fornecer uma maior área de troca necessária para aplicações de separação em escala técnica. Diversas configurações de módulos de membranas são encontradas na literatura como módulos em espiral, tubulares, capilares e de fibra oca, que são utilizados de acordo com as características do processo em questão. Os módulos de fibra oca são indicados em processos com correntes relativamente limpas, como separação de gases e pervaporação.

LI e CHEN (2005) classificam os módulos utilizados em processos com contactores de acordo com as características como: regularidade das fibras, densidade de empacotamento, direção da corrente de alimentação (paralelo ou contracorrente) e direção do escoamento das fases (longitudinal ou cruzado). Na configuração de escoamento com fluxo cruzado, a presença de chicanas proporciona uma maior eficiência na transferência de massa, evitando a formação de caminhos preferenciais e fornecendo a componente de velocidade perpendicular à superfície da membrana, de forma que esta configuração apresenta altos coeficientes de transferência de massa. Por outro lado, a configuração de escoamento longitudinal apresenta como grande vantagem a facilidade de fabricação do módulo e baixo custo, entretanto apresenta menor eficiência se comparado ao de fluxo cruzado. As Figuras 2.6 e 2.7 ilustram o esquema de módulos longitudinal, no sentido paralelo e contracorrente, respectivamente.

Além disso, uma variável importante que se deve levar em consideração no projeto do módulo é a densidade de empacotamento. ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) avaliaram a relação da densidade de empacotamento do módulo de contactor de membrana com o fluxo de CO<sub>2</sub> utilizando água como líquido absorvedor. Os resultados mostraram que o fluxo de CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da densidade de empacotamento do módulo, devido à redução da formação de espaços preferencias nos módulos com maior ordenação das fibras no módulo.



**Figura 2.6:** Módulo de contactor de membrana longitudinal em sentido paralelo.



**Figura 2.7:** Módulo de contactor de membrana longitudinal em sentido contracorrente.

## 2.4.2 Transferência de massa

Nos contactores de membrana, a força motriz para o transporte de moléculas pode ser descrita em termos da diferença de concentração, em cada fase, do componente a ser separado. O coeficiente de transferência de massa global ( $K_G$ ) é dado pela contribuição da resistência à transferência de massa em cada fase, conforme a Equação 2.3:

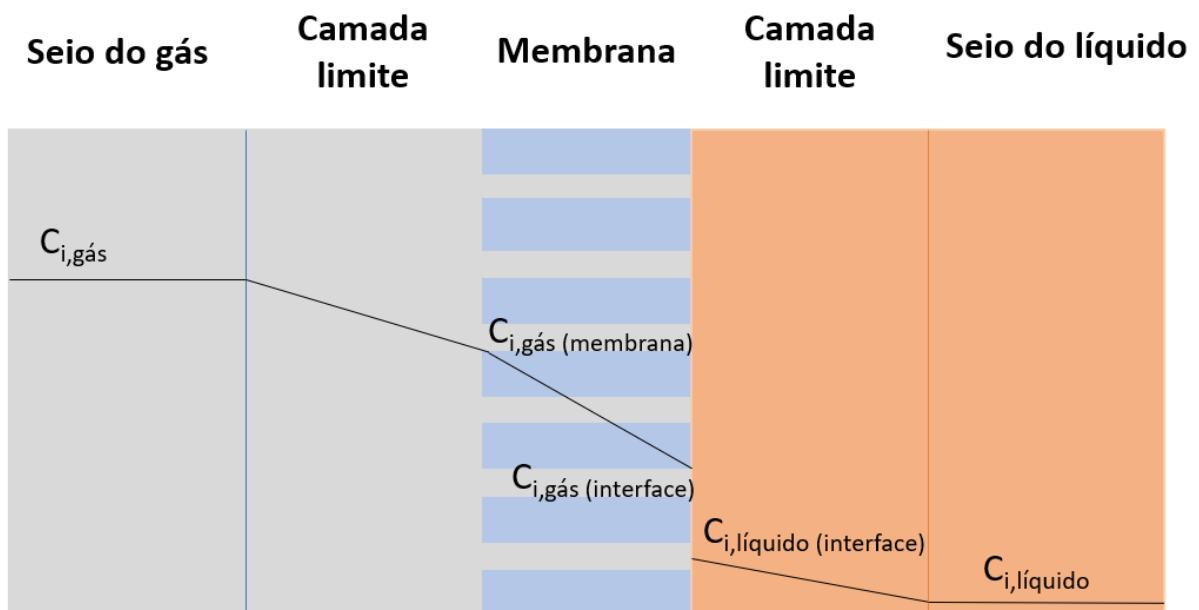
$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_{i,gás}} \cdot \left( \frac{d_i}{d_e} \right) + \frac{1}{k_{i,membrana}} + \frac{1}{E \cdot m \cdot k_{i,líquido}} \quad (2.3)$$



onde,  $K_G$  é o coeficiente global de transferência de massa,  $d_i$  e  $d_e$  os diâmetros interno e externo da membrana, respectivamente,  $k_i$  o coeficiente de transferência de massa do componente  $i$  em cada fase (gás, membrana e líquida),  $E$  é o fator de enriquecimento devido à reação química entre o  $\text{CO}_2$  e o líquido absorvente e  $m$  é o coeficiente de partição do  $\text{CO}_2$  na fase gás e líquido. Portanto, o coeficiente de transferência de massa global é dependente da difusão das moléculas ao longo das fases e da estrutura da membrana. A Figura 2.6 apresenta o esquema de transferência de massa ao longo das três fases no processo de contactores de membrana (LI e CHEN, 2005).

A difusão ocorre em quatro etapas seguidas:

1. Difusão dos componentes do seio da fase gás até a superfície da membrana;
2. Difusão dos componentes através dos poros da membrana;
3. Dissolução dos componentes na fase líquida por absorção química ou física;
4. Difusão dos componentes da superfície da membrana até o seio da fase líquida.



**Figura 2.6:** Difusão do  $\text{CO}_2$  ao longo das fases no processo utilizando contactores de membrana.

Para que o modelo apresentado na Equação (2.6) seja válido são consideradas algumas hipóteses para a transferência de massa (LI e CHEN, 2005):

- O sistema está em estado estacionário;
- O equilíbrio é estabelecido na interface gás-líquido;
- A transferência de massa entre as fases gás-líquido é resultante da difusão pelo filme da camada limite;
- O efeito da curvatura da superfície da membrana é desprezível na transferência de massa;
- A espessura da membrana e a distribuição de poros é uniforme;
- O seio da fase líquida é agitado;
- A força motriz para a absorção química e física é a mesma.

Dessa forma, é possível chegar em um valor estimado do coeficiente de transferência global no contactor de membrana, sendo que em alguns casos, quando as fibras possuem diâmetros muito pequenos, a equação não consegue prever o valor do coeficiente, pois a mistura no seio do líquido não pode ser garantida. Outra fonte de erro no valor do coeficiente de transferência de massa pode estar na força motriz para os dois tipos de absorção, química e física, que pode não ser a mesma (LI e CHEN, 2005).

Uma desvantagem associada ao processo de absorção por contactores de membranas é a fase adicional que a membrana impõe à transferência de massa, aumentando assim a resistência ao transporte. Entretanto, essa resistência ainda é desprezível frente à resistência à difusão na fase líquida que é a etapa limitante no processo de absorção do CO<sub>2</sub> (KAROOR e SIRKAR, 1993).

Portanto, o coeficiente de transferência de massa na membrana pode ser calculado tanto para a membrana microporosa quanto para a membrana composta, de modo a avaliar essa resistência adicional.

Considerando que o transporte através da membrana é causado apenas por difusão, pode-se aplicar a Lei de Fick para descrever a transferência de massa na membrana ( $k_m$ ), conforme apresentada na Equação 2.4:

$$k_m = \frac{D_{g,e}}{\delta} \quad (2.4)$$

O coeficiente de difusão efetivo ( $D_{g,e}$ ) pode ser escrito em termos da contribuição do coeficiente de difusão molecular efetivo ( $D_{AB,e}$ ) e do coeficiente de Knudsen efetivo ( $D_{K,e}$ ) conforme apresentado na Equação 2.5:

$$\frac{1}{D_{g,e}} = \frac{1}{D_{g,K,e}} + \frac{1}{D_{AB,e}} \quad (2.5)$$

Para difusão em sólidos porosos, o coeficiente de difusão de Knudsen efetivo pode ser calculado a partir da teoria cinética dos gases (HINES e MADDIX, 1985), conforme apresentado na Equação 2.6:

$$D_{g,k,e} = 97 \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot r \cdot \left( \frac{T}{M_A} \right)^{0,5} \quad (2.6)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana,  $\tau$  é a tortuosidade da membrana,  $T$  é a temperatura absoluta,  $M_A$  é a massa molar do componente e  $r$  o raio de poro da membrana.

O coeficiente de difusão molecular pode ser calculado como proposto por *Chapman e Enskog* (CUSSLER, 1984), conforme a Equação 2.7:

$$D_{AB,e} = \frac{0,0018583 \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad (2.7)$$

Onde  $P$  é a pressão do gás,  $\sigma_{AB}$  é o diâmetro médio de colisão das moléculas e  $\Omega_{AB}$  parâmetro adimensional tabelado que depende das interações entre as espécies.

### 2.4.3 Material polimérico

As membranas utilizadas comercialmente nos processos de separação de gases são feitas de materiais poliméricos, embora existam estudos recentes utilizando outros materiais como cerâmicos, metálicos, membranas de carbono e de matriz mista, que apresentam resultados promissores na área, entretanto ainda possuem custo de fabricação dos módulos elevado (SIAGIAN *et al.*, 2019).

As membranas poliméricas utilizadas como contactores no processo de absorção para separação de gases possuem como requisitos principais hidrofobicidade, resistência térmica e estabilidade química. O material deve ser hidrofóbico para evitar o molhamento

dos microporos da membrana que causa um aumento na resistência à transferência de massa na membrana; deve possuir resistência térmica para suportar as alterações de temperatura das correntes gás e líquido sem alterar a morfologia da membrana; além disso deve possuir estabilidade química para resistir aos ataques químicos de contaminantes que possam estar na fase gás ou líquido (SIAGIAN *et al.*, 2019).

Os principais materiais que apresentam as características necessárias à utilização como membranas para contactores são: polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), poli(tetrafluoro etileno) (PTFE).

Embora largamente utilizadas nos processos industriais pelo baixo custo e facilidade de fabricação, as membranas de PP apresentam baixa hidrofobicidade e baixa resistência térmica. Portanto, apresentam limitações quanto ao uso em processos de alta pressão e temperatura. Por outro lado, as membranas de PTFE oferecem alta hidrofobicidade, excelente resistência térmica, estabilidade química e alta porosidade, tendo boa aplicação em processos em alta pressão e com temperaturas elevadas, mas apresentam alto custo de material e dificuldade de fabricação de módulos de membrana (DE MONTIGNY *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011).

KHAISRI *et al.* (2009) compararam três diferentes membranas microporosas quanto à resistência da membrana e o desempenho na absorção do CO<sub>2</sub> usando contactores. As membranas hidrofóbicas comerciais avaliadas de PP, PVDF e PTFE foram testadas na absorção do CO<sub>2</sub> usando MEA como líquido absorvedor. Com os resultados obtidos, as membranas foram ordenadas conforme o desempenho apresentado: PTFE > PVDF > PP, além de que a membrana de PTFE apresentou maior estabilidade se comparado as outras membranas.

O PVDF é um polímero fluorado, assim como o PTFE, que apresenta alta hidrofobicidade, estabilidade térmica e química, com um menor custo de material e maior facilidade de fabricação dos módulos, se comparado ao PTFE. Dessa forma, as membranas de PVDF têm atraído interesse para o desenvolvimento de membranas mais resistentes para utilização como contactores no processo de absorção do CO<sub>2</sub> por um custo mais baixo e competitivo no mercado (SIAGIAN *et al.*, 2019).

Visando melhor compreensão dos processos em condições industriais com pressões mais elevadas, já que na literatura a maioria dos processos são realizados em

baixa pressão, MARZOUK *et al.* (2010) avaliaram o desempenho de membrana de fibra oca microporosa de PTFE na separação do CO<sub>2</sub> como contactor no processo de absorção operando em pressões mais elevadas (até 50 bar), de modo a simular as condições das plantas de separação do CO<sub>2</sub> do gás natural. Os autores relataram que a membrana obteve sucesso na separação do CO<sub>2</sub> em testes utilizando água, NaOH e soluções de amina como líquidos absorventes. Em avaliação comparando três diferentes soluções de amina: MEA, DEA e trietilenopentamina (TETA), foi possível observar maior remoção de CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão de alimentação para os três solventes na seguinte ordem: TETA>MEA>DEA.

Em estudo complementar, MARZOUK e AL-MARZOUQI *et al.* (2012) avaliaram a remoção simultânea de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de uma corrente CH<sub>4</sub> utilizando dois diferentes módulos de contactores de membranas em pressões elevadas (até 50 bar), com baixa concentração de CO<sub>2</sub> (5% CO<sub>2</sub>, 2% H<sub>2</sub>S e 93% CH<sub>4</sub>). Foram utilizadas membranas microporosas de PTFE e PFA (polímero perfluoroalcóxico) em módulos de contactores no processo de absorção usando água e MEA como líquidos absorventes. Foi observado que a absorção química prevaleceu sobre a absorção física, obtendo remoção quase completa do CO<sub>2</sub> utilizando solução diluída de 0,5 M de MEA. O módulo de contactor usando membranas de PFA obteve melhor desempenho sobre o de PTFE, tanto em pressões baixas quanto em elevadas (50 bar), isso porque a membrana de PFA apresenta maior hidrofobicidade e resistência química e térmica. Além disso, foi possível observar que na absorção física (utilizando água como líquido absorvente), em pressões mais elevadas a fase gasosa também exerce resistência considerável à transferência de massa, não apenas a fase líquida. Já na absorção química, a resistência à transferência de massa na fase gasosa não exerce influência considerável em altas pressões, sendo a fase líquida a fase limitante.

#### **2.4.4 Líquido absorvente**

A escolha do líquido absorvente no processo de separação por contactores é uma variável de processo importante para se obter uma maior eficiência de separação do CO<sub>2</sub> da corrente gasosa.

Dentre os critérios utilizados na escolha do líquido absorvente estão (LI e CHEN, 2005):

- Alta reatividade com CO<sub>2</sub> – Na interface, o CO<sub>2</sub> reage com o líquido absorvente. Portanto, alta reatividade leva a altas taxas de absorção e transferência de massa.
- Tensão superficial – Líquidos que possuem maior tensão superficial, possuem menor tendência ao molhamento dos poros da membrana hidrofóbica.
- Estabilidade química – Quando ocorre o molhamento dos poros da membrana pelo líquido absorvente, é importante que o material da membrana e o líquido não possuem afinidade química, para não interferir na morfologia do poro e da superfície da membrana.
- Estabilidade térmica e baixa pressão de vapor – Algumas reações de absorção necessitam de altas temperaturas para ocorrerem, portanto o solvente usado não deve ser volátil causando o preenchimento dos poros da membrana, seguido do molhamento ou atravessar para a fase gás, aumentando a resistência a transferência de massa. Além disso, o solvente deve ter boa estabilidade térmica e química em uma larga faixa de temperatura, sem que haja degradação térmica.
- Facilidade de regeneração – Deve ser levado em consideração quando o solvente será recirculado no processo. Fator que determina a eficiência de absorção e a economia da operação.

Em geral, as soluções aquosas de aminas como, monoetanolamida – MEA, dietanolamina – DEA e metildietanolamina – MDEA e 2-amino-2metil-1-propanol - AMP, oferecem alta taxa de reação com o CO<sub>2</sub>, e por isso, são largamente utilizadas nos processos convencionais de torres de absorção e nos processos de contactores de membranas. Além das soluções de aminas, também são utilizados como líquidos absorventes água e soluções salinas como NaOH e KOH.

Inúmeros estudos vem sendo desenvolvidos de modo a investigar o desempenho de diversos líquidos absorventes em diferentes condições para serem usados em membranas de fibra oca como contactores para separação do CO<sub>2</sub>. ZHANG *et al.* (2014) relacionaram uma série de absorventes simples em relação ao desempenho na absorção e dessorção do CO<sub>2</sub>, e chegou a seguintes relações:

- Ordem de desempenho na absorção do CO<sub>2</sub>  
NaOH>TEPA>TETA>DETA>GLY>MEA>DEA>DIPA>AMP>TEA>MDEA>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Ordem de desempenho na dessorção do CO<sub>2</sub>  
TEA>MDEA>DEA>AMP>DIPA>MEA>NaOH

Além do líquido absorvente, outro fator determinante é a escolha das variáveis de processo que influem no desempenho da separação de CO<sub>2</sub>, como temperatura, vazão de gás e líquido, composição da corrente gasosa e pressão de operação.

KIM e YANG (2000) avaliaram o desempenho de três solventes de aminas e água em uma membrana de PTFE utilizada como contactor em diferentes temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C. Os autores observaram que o aumento da temperatura levou a um aumento da taxa de absorção do CO<sub>2</sub> nas soluções de amina, entretanto levou a aumento da resistência a transferência de massa quando utilizou água destilada, pois volatilizou preenchendo os poros da membrana.

Além dos absorventes simples, foram estudados uma série de misturas de líquidos absorventes de modo a melhorar o desempenho na remoção do CO<sub>2</sub> da mistura gasosa. LIN *et al.* (2008) investigaram a adição de um ativador PZ na solução de AMP, que levou a um aumento na absorção do CO<sub>2</sub>. Zhang *et al.* (2012, apud ZHANG *et al.*, 2014) investigaram a adição de álcool na solução de aminas que levou a uma ativação na MDEA, levando a maior taxa de absorção do CO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos mostram que há muitas possibilidades de melhora no desenvolvimento dos líquidos absorventes para o processo de separação do CO<sub>2</sub>, de modo a obter absorventes com maior absorção e taxa de regeneração do CO<sub>2</sub>.

### **Hidróxido de Sódio – NaOH**

Soluções aquosas de hidróxido de sódio são largamente utilizadas como líquido absorvedor nos processos de absorção do CO<sub>2</sub> devido a sua alta taxa de reação.

A reação global do processo é dada pela Equação 2.8:



O mecanismo de reação é representado pelas Equações 2.9, 2.10 e 2.11, respectivamente:



A concentração das espécies formadas irá depender do pH do meio reacional e da quantidade de CO<sub>2</sub> introduzido. Quando a solução for altamente alcalina, pH acima de 12, a espécie química presente na solução será o carbonato, conforme a Equação (2.11). Ao acidificar a solução, diminuir o valor do pH, a formação do íon bicarbonato Equação (2.10) é favorecida, aumentando a fração de bicarbonato e diminuindo a fração de carbonato na solução, até um valor de pH próximo a 10,3 em que os dois íons estão na mesma proporção. Em valores mais baixos ainda, próximos a 8,5, só estão presentes íons bicarbonato. Em pH abaixo de 7 predomina a absorção física (FLEISCHER *et. al*, 1996).

#### 2.4.5 Pressão de ruptura e Molhamento da membrana

Os critérios utilizados na escolha do material polimérico da membrana e do líquido absorvente, hidrofobicidade e alta tensão superficial, respectivamente, são condições para prevenir o molhamento do líquido absorvente nos poros da membrana que aumentam a resistência a transferência de massa. Embora a vazão do gás e do líquido sejam independentes um do outro, a pressão deve ser cuidadosamente controlada no processo de contactores de membranas. A Equação 2.12 apresenta a variação limite de pressão que pode ocorrer na interface gás-líquido para que não ocorra o molhamento dos poros da membrana.

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma_L \cdot \cos \theta}{r} \quad (2.12)$$

onde  $\Delta P$  é a variação limite de pressão, chamada de pressão de ruptura,  $\sigma_L$  a tensão superficial do líquido absorvente,  $\theta$  é o ângulo formado entre a fase líquida e a membrana e  $r$  o raio do poro da membrana.



Portanto, a equação de Laplace indica que para operar em pressões mais altas, sem que ocorra o molhamento dos poros da membrana, deve-se utilizar líquido absorvente de alta tensão superficial, membrana hidrofóbica que forneça maior ângulo de contato e poros pequenos o suficiente (microporos) de forma que não aumente a resistência da fase da membrana.

O ângulo de contato entre a fase líquida e a membrana pode ser determinado a partir do balanço das forças interfaciais que atuam no contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (membrana) exposta ao ambiente, de acordo com a Equação 2.13:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (2.13)$$

onde,  $\gamma_L$  é a tensão interfacial entre a fase líquida e a fase gasosa,  $\gamma_{SL}$  é a tensão interfacial entre a fase líquida e a membrana e  $\gamma_S$  é a tensão interfacial entre a membrana e a fase gasosa. Quando o ângulo de contato entre a gota e a membrana é zero, ocorre molhamento completo dos poros na superfície da membrana. Se o ângulo de contato estiver entre 0° e 90°, ocorre molhamento parcial dos poros da membrana. Ao passo que, se o ângulo de contato for maior que 90°, há uma tendência em não ocorrer o molhamento dos poros da membrana com o líquido.

Além disso, LI e CHEN (2005) sugerem algumas medidas que podem ser adotadas para aumentar a pressão de ruptura, evitando o molhamento da membrana quando o processo operar em pressões elevadas:

- Modificação na superfície da membrana: além do uso de membranas hidrofóbicas, é possível aumentar a hidrofobicidade da superfície da membrana através de um tratamento com compostos fluorinados, por exemplo. Recobrimento da superfície da membrana porosa com uma fina camada permeável através de técnicas como polimerização interfacial, polimerização *in-situ*, entre outras.
- Membranas compostas: utilizar membranas compostas, com uma fina camada densa de um material permeável sobre o suporte microporoso, prevenindo de forma efetiva o molhamento dos poros. O material da camada densa deve ser altamente permeável, para não ter efeito significativa na resistência à transferência de massa, e ser hidrofóbico para evitar o molhamento.

- Utilizar membranas densas de fibra oca: além de não serem molháveis pelo líquido absorvedor, as membranas densas possuem maior flexibilidade quanto a pressão do gás na alimentação.
- Utilizar líquidos absorventes com alta tensão superficial
- Otimizar as condições de operação

TEOH e CHUNG (2009) acrescentaram partículas de PTFE na solução de PVDF para síntese de membrana de fibra oca para atuar no processo de destilação por membranas. No caso em que o teor de PTFE foi 50% m/m o ângulo de contato com a membrana foi de 103°, podendo observar um acréscimo de 15° no ângulo de contato da membrana feita apenas com PVDF, evidenciando o aumento da hidrofobicidade da membrana.

BAKERI *et al.* (2012) adicionaram partículas modificadoras de superfície (SMM) na solução polimérica de poli(éter imida) (PEI) para síntese de membrana de fibra oca para ser usada no processo de contactores de membrana. A membrana de PEI, hidrofílica, apresentava ângulo de contato com água de 80°, após a modificação passou a apresentar ângulo de contato de 95°, tornando a membrana hidrofóbica, evidenciando que a prática leva a um aumento da hidrofobicidade da membrana.

DINDORE *et al.* (2004) avaliaram um sistema de absorção de CO<sub>2</sub> usando contactores de membranas em pressão elevada utilizando solvente físico. No trabalho, os autores utilizaram uma membrana comercial de PP com solvente orgânico de carbonato de propileno. Foi observado que mesmo em pressões baixas, 2 bar, a membrana apresentou molhamento dos poros quando os testes foram realizados ao longo de 2 semanas. Uma medida adotada para impedir o molhamento dos poros foi operar com a pressão no lado do gás maior do que a pressão no lado do líquido, entretanto exigiu um controle da queda de pressão ao longo da membrana de modo a não formar bolhas na fase líquida. Operando desta forma, foi possível atuar no sistema com pressões mais elevadas, chegando a 20 bar, sem que houvesse o molhamento dos poros da membrana ou formação de bolhas. Foi possível observar que em pressões mais elevadas, a absorção de CO<sub>2</sub> aumentou, devido à maior concentração de CO<sub>2</sub>. Além disso, foi possível observar que o aumento da pressão do sistema não exerceu influência significativa no coeficiente de transferência de massa global (<0,5%), devido à resistência imposta pela fase líquida ser maior do que a resistência imposta pela fase gás e pela membrana, juntas.

Os estudos mais recentes voltados para a modificação de superfícies para evitar o molhamento da membrana estão direcionados em aumentar a hidrofobicidade das membranas tornando-as “superhidrofóbicas”, termo utilizado na literatura para superfícies que formam ângulo de contato com a fase líquida maior que 150°.

#### **2.4.6 Membrana composta**

Uma alternativa encontrada para prevenir o molhamento dos poros da membrana é a utilização de membrana composta, com uma membrana porosa utilizada como suporte para dar sustentação e resistência química e térmica, e uma fina camada densa na superfície, de mesmo material ou material diferente, para conferir aumento da hidrofobicidade da membrana.

A utilização de uma membrana microporosa de PVDF com uma camada densa de PTFE, além de conferir maior hidrofobicidade ao contactor, tende a reduzir os custos de preparo da membrana, devido ao menor custo e maior facilidade de fabricação do PVDF frente ao PTFE, porém com as características de alta hidrofobicidade e resistência química e térmica apresentada pelo PTFE.

Na literatura são encontradas diversas técnicas de preparo da membrana composta com uma fina camada densa recobrindo o suporte poroso, como: recobrimento por imersão, recobrimento por *spray*, deposição por centrifugação, polimerização interfacial, polimerização por plasma, polimerização *in-situ* e enxertia. As técnicas de polimerização e enxertia envolvem reações químicas que geram novos polímeros em uma camada superficial muito fina. As técnicas de recobrimento que não envolvem polimerização, por outro lado, são técnicas bem mais simples de serem implementadas (MULDER, 1996).

Embora a técnica de recobrimento por imersão seja uma técnica simples de ser aplicável, apresenta a desvantagem de a solução de recobrimento poder penetrar pelos poros da membrana suporte, aumentando a resistência a transferência de massa através da membrana no processo de separação de gases por contactores de membrana (MULDER, 1996).

Por outro lado, a técnica de recobrimento por *spray* tem se mostrado uma técnica de fácil aplicação, efetiva na formação da camada fina e fácil de ser escalonada para aplicações industriais. Além disso, o procedimento de fabricação a partir desta técnica é

mais compacto e menos agressivo ambientalmente, se comparado às outras técnicas mais convencionais de fabricação da membrana composta (KIM *et al.*, 2018).

Em estudo para avaliar o desempenho de contactor de membrana de polipropileno (PP) na separação simultânea do CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> de uma corrente de gás de combustão em operação a longo prazo, por 15 dias, LV *et al.* (2012) notaram que o desempenho do contactor diminui ao longo dos dias de operação devido ao molhamento parcial dos poros da membrana. Como alternativa, sugerem o recobrimento da superfície da membrana com uma camada fina de polipropileno, levando à maior estabilidade no desempenho do contactor de membrana na operação a longo prazo. Em estudo similar, WANG *et al.* (2005) mostraram através de simulação computacional de um processo de contactor de membrana para separação do CO<sub>2</sub> em membranas de fibra oca que quando ocorre um molhamento de 5% dos poros da membrana há uma redução de até 20% no coeficiente de transferência de massa.

HUANG *et al.* (2018) fabricaram uma membrana composta superhidrofóbica e superoleofílica, para ser usada no processo de microfiltração para separação de água e óleo, a partir do recobrimento de membrana porosa de sulfeto de polifenileno (PPS) com uma camada fina de PTFE e PEW (cera de polietileno) utilizando a técnica de recobrimento por *spray*. Após o recobrimento, a membrana apresentou ângulo de contato com a água de 154° e boa estabilidade química, com resistência a ataques ácidos, básicos e a soluções salinas.

JIN *et al.* (2017) utilizaram o método de recobrimento por *spray* para aumentar a hidrofobicidade de uma membrana de fibra oca de PVDF usada como contactor de membrana na separação do CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em absorção com MEA. No trabalho, a superfície da membrana de PVDF foi recoberta com nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e polidimetilsiloxisano (PDMS) levando a um aumento do ângulo de contato de 92° para 155°, para ser usada em operação a longo prazo, diminuindo o molhamento dos poros da membrana.

Em estudo avaliando o desempenho de duas diferentes membranas, uma membrana microporosa de PP e outra membrana composta de PTFE/PES, no processo de absorção de CO<sub>2</sub> utilizando contactores de membrana, AMARAL *et al.* (2016) observaram que absorção do CO<sub>2</sub> foi maior quando utilizaram a membrana composta de PTFE/PES, devido à maior área de contato de transferência de massa na membrana

composta, com uma camada densa superficial maior que a área total dos poros da membrana microporosa. Além disso, nos testes em operação de longo prazo, por 14 dias, foi observado que a taxa de absorção de CO<sub>2</sub> diminuiu ao longo dos dias para o teste com membranas microporosas e permaneceu constante para a membrana composta, indicando que houve molhamento na membrana microporosa, mas este foi evitado ao se utilizar membrana composta.

A grande maioria dos estudos encontrados na literatura acerca dos processos utilizando contactores de membranas na absorção de gases, abordam o processo em condições de baixa pressão (1-3 bar) e baixa concentração de CO<sub>2</sub> nas misturas de gases. Portanto, os desafios atuais se concentram no desenvolvimento de membranas que apresentem bom desempenho na separação do CO<sub>2</sub> em condições de alta pressão e alta concentração de CO<sub>2</sub> alinhadas ao baixo custo e facilidade de fabricação que a tornem viáveis economicamente para aplicações industriais.

O desenvolvimento da membrana composta superhidrofóbica de PVDF/PTFE para ser utilizada como contactor no processo de separação do CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> busca resolver o problema de molhamento dos poros da membrana, de modo que o sistema opere em condição de alta pressão, sem que o coeficiente de transferência de massa seja afetado significativamente.

## **2.5 Estado da arte**

Nos últimos anos, foram desenvolvidos diversos estudos voltados para a produção de membranas mais eficientes para aplicação no processo de absorção contactores de membrana, dentre eles, o desenvolvimento de membranas para separação do CO<sub>2</sub> para produção do gás natural.

No processo de absorção do CO<sub>2</sub> com contactores de membrana, os principais estudos têm como objetivo prevenir o molhamento dos poros da membrana, que afetam as propriedades de separação aumentando a resistência à transferência de massa na membrana. Portanto, os recentes estudos avaliam o aumento da hidrofobicidade das membranas, utilizando membranas superhidrofóbicas microporosas e membranas compostas afim de obter membrana com bom desempenho na separação do CO<sub>2</sub>. Além

disso, outro desafio está relacionado à estabilidade da membrana para operações de longa duração e resistência térmica para operações em condições industriais. A Tabela 2.2 apresenta um compilado dos recentes estudos que visam a melhora das propriedades de separação das membranas para o processo de separação do CO<sub>2</sub>.

**Tabela 2.2:** Trabalhos que avaliam o desempenho de membranas para a remoção do CO<sub>2</sub> no processo de absorção com contactores de membrana.

| <b>Membrana</b> | <b>Morfologia</b> | <b>Líquido absorvedor</b>      | <b>Mistura gasosa</b>                             | <b>Observação</b>                                                   | <b>Referência</b>         |
|-----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| PP, PTFE        | Microporosa       | MEA, AMP                       | CO <sub>2</sub> /ar                               | Comparação entre membranas de diferentes materiais                  | deMontigny et al. (2006)  |
| PVDF            | Microporosa       | MEA                            | CO <sub>2</sub>                                   | Foram avaliadas modificações na superfície da membrana de PVDF      | Rajabzadeh et al. (2009)  |
| PP, PVDF        | Microporosa       | MEA                            | CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S/CH <sub>4</sub> | Modelo matemático para contactores de membrana                      | Faiz e Al-Marzouqi (2009) |
| PTFE            | Microporosa       | Água, NaOH, MEA, DEA, TETA     | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>                  | Estudos iniciais avaliando efeito do aumento da pressão de operação | Marzouk et al. (2010)     |
| PEI             | Microporosa       | Água                           | CO <sub>2</sub>                                   | Foi utilizada técnica de modificação da superfície utilizando SMM   | Bakeri et al. (2012a)     |
| PP/PP           | Composta          | MEA                            | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>                   | Utilizou método de revestimento por plasma com partículas de PP     | Ly et al. (2012)          |
| PVDF/Si-PDMS    | Composta          | MEA                            | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>                  | Utilizou técnica de revestimento por <i>spray</i> de sílica/PDMS    | Jin et al. (2017)         |
| PTFE/ Si-PDMS   | Composta          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>                  | Avaliou desempenho de membrana composta em diferentes pressões      | Li et al. (2018)          |
| PP/PTFE         | Composta          | MEA                            | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>                   | Utilizou técnica de revestimento por plasma com partículas de PTFE  | Franco et al. (2011)      |

**Tabela 2.2:** (Continuação) Trabalhos que avaliam o desempenho de membranas para a remoção do CO<sub>2</sub> no processo de absorção com contactores de membrana.

| <b>Membrana</b>      | <b>Morfologia</b> | <b>Líquido absorvedor</b> | <b>Mistura gasosa</b>           | <b>Observação</b>                                                                           | <b>Referência</b>      |
|----------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| PP, PES/PTFE         | Porosa, composta  | MEA, Água                 | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Comparação entre desempenho de membrana porosa e membrana composta                          | Amaral et al. (2016)   |
| PVDF/PE              | Composta          | MEA                       | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Foi utilizada técnica de deposição utilizando não solvente com PE de baixa densidade        | Ahmad et al. (2013)    |
| PP/Teflon AF1600     | Composta          | MEA                       | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Foi utilizada técnica de revestimento por imersão com partículas do Teflon AF1600           | Scholes et al. (2015)  |
| PP/PMS, PP/Teflon AF | Composta          | MEA                       | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Estudo avalia o desempenho de diferentes materiais de revestimento da membrana porosa de PP | Chabanon et al. (2011) |

São encontradas, na literatura, diferentes abordagens para o aumento da hidrofobicidade da membrana polimérica microporosa, dentre elas a utilização de materiais que apresentam maior hidrofobicidade e estabilidade química e térmica, modificações na morfologia superficial da membrana, de modo que ela fique mais resistente ao molhamento dos poros.

Em estudos que avaliam o desempenho de diferentes materiais poliméricos como contactores de membrana, DEMONTIGNY *et al.* (2006) utilizaram duas membranas de fibra oca microporosas de polipropileno (PP) e de politetrafluoretileno (PTFE) em sistema de contactores de membrana usando como líquido absorvedor monoetanolamina (MEA) e 2-amino-2metil-1-propanol (AMP). O desempenho da membrana de PTFE foi superior à membrana de PP nas diferentes condições avaliadas no estudo e, além disso, nos testes de operação de longa duração, foi observado que o coeficiente de transferência de massa da membrana de PP diminuiu ao longo do tempo, ao passo que nos testes com

a membrana de PTFE o coeficiente de transferência de massa se manteve constante durante o tempo de experimentos, evidenciando que esta abordagem pode ser efetiva para prevenir o molhamento dos poros da membrana.

Outra abordagem que tem sido aplicada é a modificação da estrutura da superfície externa da membrana para aumento da hidrofobicidade e prevenção do efeito do molhamento dos poros da membrana. BAKERI *et al.* (2012a) utilizaram a técnica de modificação de superfície com macromoléculas (SMM) em uma membrana de fibra oca de poli(éter imida) (PEI) em um sistema com corrente gasosa de CO<sub>2</sub> puro usando água destilada como líquido absorvedor. O desempenho da membrana modificada foi comparado à membrana sem modificações. A membrana modificada obteve desempenho superior à membrana não modificada em todos os testes, obtendo maiores valores de absorção do CO<sub>2</sub> e menor resistência à transferência de massa na membrana, indicando que o molhamento dos poros foi evitado ou minimizado. Em estudo similar, RAJABZADEH *et al.* (2009) avaliaram o desempenho de uma membrana microporosa de PVDF cujas estruturas superficiais são modificadas, alterando a distribuição e tamanho de poros da membrana, sintetizando sete diferentes membranas de PVDF. Os testes com as membranas de PVDF foram comparados com os de uma membrana comercial de PTFE, e foram obtidos desempenhos similares de algumas estruturas das membranas de PVDF com a de PTFE, mostrando que as modificações nas superfícies da membrana podem contribuir com a prevenção do molhamento dos poros da membrana, além de que o PVDF surge como uma boa alternativa econômica ao uso do PTFE.

Além disso, nos últimos anos, muito se tem estudado a utilização de membranas compostas em que o suporte poroso é recoberto com uma camada ultra fina densa, “pele”, de mesmo material ou de material diferente de modo a melhorar o desempenho do contactor de membrana, evitando o molhamento dos poros da membrana e visando uma maior resistência química e térmica, de modo que essas membranas possam ser usadas em condições mais próximas às industriais, com pressões elevadas, temperatura, vazão do gás, alta concentração de CO<sub>2</sub>. LV *et al.* (2012) utilizaram técnica de deposição de partícula de PP na superfície de membrana microporosa de PP, obtendo uma fina camada densa superficial. Nos testes de desempenho do contactor de membrana foi observado que a fina camada densa impõe uma pequena resistência à transferência de massa, pouco pronunciada na membrana porosa, entretanto ao longo do tempo de experimentos, 15



dias, foi observado que o fluxo de CO<sub>2</sub> pela membrana porosa diminui consideravelmente, ao passo que na membrana composta essa queda no fluxo é muito mais acentuada. Isso acontece porque o molhamento na membrana porosa é maior do que na membrana composta. O mesmo resultado foi obtido por FRANCO *et al.* (2011) que comparou uma membrana microporosa de PP com uma membrana composta de PP/PTFE em que o molhamento dos poros da membrana foi menor na membrana composta se comparado ao molhamento que ocorreu na membrana porosa em teste com duração de 25 dias.

AMARAL *et al.* (2016) que avaliaram o desempenho de uma membrana composta de poli(éter sulfona) recoberta com politetrafluoretileno (PES/PTFE) em comparação com membrana microporosa de PP. Neste trabalho, o desempenho da membrana composta nos testes de longa duração, se manteve constante, mantendo o fluxo de absorção constante ao longo de experimentos, mostrando que a utilização de membranas compostas pode ser efetiva na prevenção ao molhamento dos poros e, além disso, leva ao aumento da estabilidade química das membranas.

A técnica de recobrimento por *spray* tem se mostrado uma alternativa efetiva e de fácil aplicação para a formação da fina camada densa na superfície de suportes porosos. JIN *et al.* (2017) utilizaram esta técnica para recobrir uma membrana microporosa de PVDF com partículas de sílica e polidimetilsiloxano (PDMS) para ajudar na aderência da superfície. Variou-se a concentração de partículas de sílica na suspensão usada no pulverizador, de modo a se obter uma superfície mais homogênea e bem aderida ao suporte microporoso. A camada densa foi obtida com espessura de 1,77 µm e a ângulo de contato de 155° com a água. O teste de desempenho do contactor de membrana em um sistema utilizando MEA como líquido absorvedor, mostrou que o fluxo de absorção do CO<sub>2</sub> diminuiu ao longo do tempo de experimentos (300 minutos) para a membrana porosa de PVDF, entretanto se manteve constante nos testes com a membrana composta.

Embora muitos estudos tenham obtido desempenho satisfatório na prevenção do molhamento de poros e estabilidade da membrana no processo de absorção com contactores de membrana, as condições de operação avaliadas em laboratório não exprimem a realidade das condições de operação industriais com elevada pressão, alta vazão de gás, alta concentração de CO<sub>2</sub>, contaminantes na corrente gasosa, que continuam sendo desafios para maior aplicação do processo. Entretanto, são encontrados estudos

iniciais visando compreender os fenômenos envolvidos no processo e o desempenho das membranas no processo de separação em condições reais.

LI *et al.* (2018) sintetizaram uma membrana composta de PTFE/Si-PDMS a partir da técnica de recobrimento por *spray*, utilizando uma suspensão com partículas hidrofóbicas de sílica e PDMS em uma membrana microporosa de PTFE. Os testes foram realizados em um sistema de contactor de membrana usando  $K_2CO_3$  como líquido absorvedor em uma mistura de  $CO_2/CH_4$  variando a pressão de operação do sistema de 1 a 10 bar. Foram avaliados o desempenho da membrana composta e da membrana porosa, sem o recobrimento. Foi observado que o desempenho da membrana composta foi superior à membrana porosa. O fluxo de  $CO_2$  aumentou com o aumento da pressão de operação, e além disso, se manteve constante ao longo do tempo de experimentos (300 minutos) para a membrana composta, evidenciando que a técnica de recobrimento não apenas foi efetiva na prevenção ao molhamento da membrana, mas como conferiu estabilidade e resistência à membrana.

Dessa forma, fica evidente que os desafios no desenvolvimento do processo de absorção utilizando contactores de membrana se concentram em obter resultados que expressem as condições de operação industriais, como alta pressão de operação, temperaturas elevadas, alto teor de  $CO_2$ , traços de contaminantes na mistura gasosa e operação de longo prazo. Portanto, para que seja possível atender às variáveis de processos industriais, é preciso desenvolver em escala laboratorial, membranas cada vez mais resistentes química e termicamente, com alta hidrofobicidade e que apresente bom desempenho na separação do  $CO_2$ , nessas condições mais severas de operação do sistema, além da utilização de solventes mais eficientes, com alta tensão interfacial, com baixo custo e facilidade de regeneração. Além do desenvolvimento de membranas com alto desempenho e outros fatores que podem ser desenvolvidos são as condições do processo e geometria dos módulos de contactores.

# Capítulo 3 – Metodologia

## 3.1 Materiais empregados

### Reagentes e Gases

- (a) CO<sub>2</sub> - 99,99% de pureza, Linde;
- (b) N<sub>2</sub> – 99,99% de pureza, Linde;
- (c) NaOH PA – 98% de pureza, micropérolas, Vetec;
- (d) Etanol PA – 95% de pureza, Vetec;
- (e) Hexano (mistura de isômeros), Vetec;
- (f) Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), Kynar<sup>®</sup>, Arkema;
- (g) Poli(tetrafluoro etileno) (PTFE), Sigma-Aldrich;
- (h) Poli(vinil pirrolidona) (PVP), 360 kDa, Sigma-Aldrich;
- (i) Cera sintética de polietileno (PEW), MEGH<sup>®</sup> PRINT C-11F;
- (j) N-metil-2-pirrolidona (NMP), PS, Vetec;
- (k) Ácido adípico, 99,98% de pureza, Riedel-de Haën;
- (l) Acetona PA 98% de pureza – Neon;
- (m) Acetato de etila PA – 99,5% de pureza, Sigma-Aldrich;
- (n) Água microfiltrada e destilada;
- (o) HCl PA – 98% de pureza, Vetec;

## 3.2 Preparo da membrana

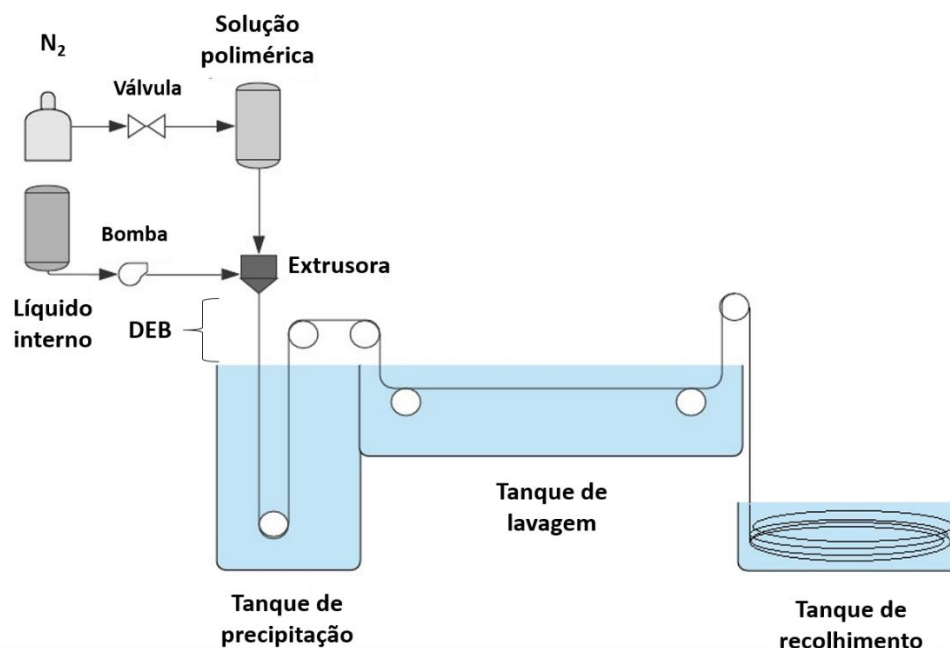
Inicialmente foi preparada uma membrana de fibra oca microporosa de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), utilizada como suporte poroso, e que, posteriormente, foi recoberta com uma fina camada de micropartículas de resina de poli(tetrafluoro etileno) (PTFE) a partir da técnica de recobrimento por *spray*, para formar uma membrana composta hidrofóbica que foi utilizada nos testes preliminares de desempenho como contactor de membrana.

### 3.2.1 Síntese da membrana porosa de PVDF

As membranas de fibra oca foram sintetizadas a partir do método de fiação úmida, que consiste na técnica de inversão de fases, na qual a solução polimérica é extrusada e depois imersa em banho de não solvente para induzir a precipitação do material polimérico. O método e o equipamento de fiação úmida utilizado foi montado e aperfeiçoado no Laboratório de Processo de Separação com Membranas (PAM) para várias investigações relacionadas (HABERT *et al.*, 2006). A solução polimérica é condicionada em um tanque metálico, onde é deixada por 24 horas para eliminação de bolhas, e depois submetida a N<sub>2</sub> pressurizado para injeção por uma extrusora. A pressão do gás controla a vazão mássica da solução polimérica. Simultaneamente, é injetado no canal central da extrusora um líquido interno que servirá de coagulante. Portanto, a extrusora injeta simultaneamente a solução polimérica e o líquido interno para formar a fibra oca polimérica, que é consolidada ao ser imersa, continuamente, no banho de não-solvente, neste caso, água microfiltrada. Na formação da fibra oca, a água e o líquido interno atuam como banhos de precipitação. A Figura 3.1 ilustra o processo de fiação de fibras ocas a partir da técnica de fiação úmida.

A distância entre a agulha da extrusora e o banho de precipitação, DEB, influencia diretamente o tempo de exposição ao ambiente que o filme polimérico pode ter antes de ser imerso no banho, e durante o qual ocorre também evaporação parcial de solvente. Este tempo pré-imersão influencia a morfologia da fibra oca formada.

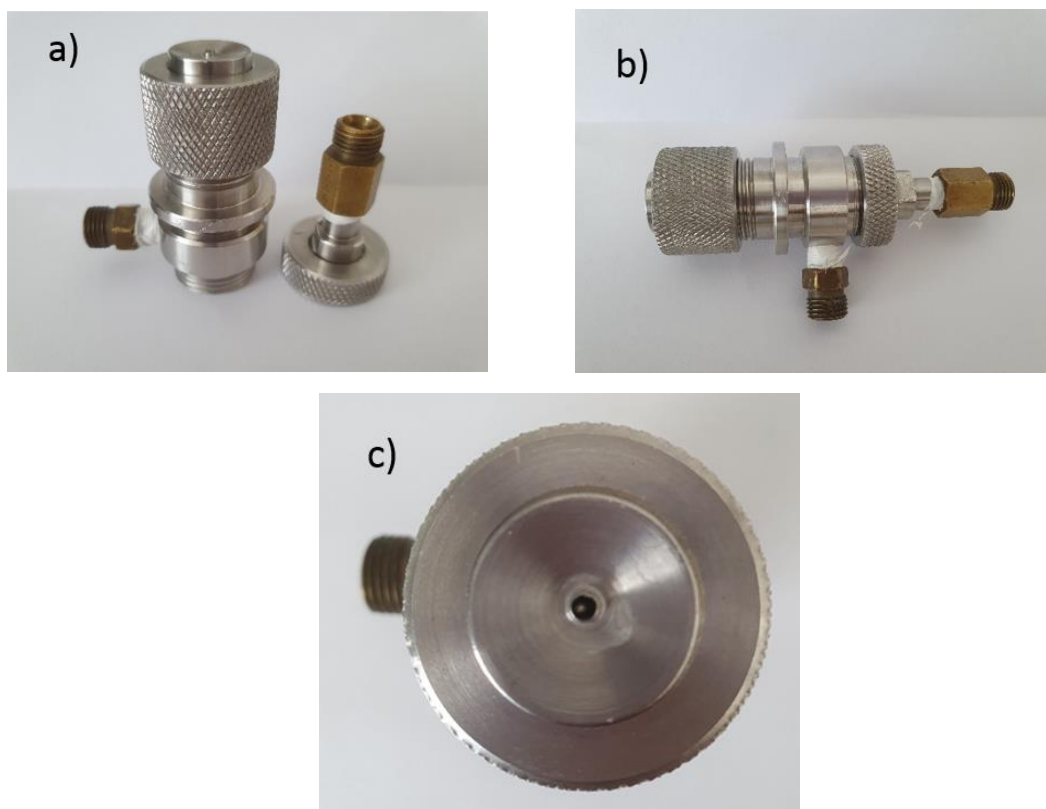
A fibra oca produzida é recolhida em recipiente de vidro com água microfiltrada para extração de solvente residual. São feitas trocas periódicas da água, devida a saturação da água com solvente. Em seguida, é feito um processo de troca de solventes para retirada da água dos poros da membrana. São utilizados etanol seguido de hexano, durante um intervalo de 1 hora e 30 minutos com cada solvente, para que a tensão superficial do líquido diminua gradualmente de modo a não levar ao colapso dos poros. Logo após esse processo, a fibra é pendurada a um suporte e seca em temperatura ambiente.



**Figura 3.1:** Esquema de processo de fiação úmida do Laboratório PAM.

Na fabricação da membrana microporosa de PVDF, a solução polimérica e o líquido interno foram preparados seguindo a metodologia adotada por MENDES (2017) desenvolvida no Laboratório PAM. A composição da solução polimérica foi fixada em 17% de PVDF, 78% de NMP e 5% de ácido adípico, em massa. O ácido adípico é um aditivo usado como agente promotor de poros, pois forma um complexo ácido-base de Lewis com o NMP que em contato com a água leva a formação de poros. O líquido interno foi preparado com composição de 70% de NMP, 30% de água desmineralizada e um excesso de 10% de PVP em relação à massa total de NMP e água.

No preparo da fibra, foi utilizada uma extrusora metálica com dois orifícios coaxiais. O orifício externo da extrusora injeta a solução polimérica, enquanto o orifício interno injeta o coagulante. É importante que os orifícios da extrusora estejam concêntricos, para formar fibras sem defeitos e com tamanho de parede regular ao longo de toda seção transversal. Para este ajuste, foi utilizado um microscópio óptico modelo PVC 100C da Pixera. A Figura 3.2 ilustra a estrutura da extrusora, bem como os orifícios concêntricos, cujos diâmetros externo e interno são 1,15 mm e 0,7 mm, respectivamente.



**Figura 3.2:** Fotos da extrusora utilizada no pepraro da fibra oca de PVDF: a) extrusora desmontada; b) extrusora completa; c) orifícios concêntricos da extrusora, capa e agulha.

A Tabela 3.1 apresenta as condições experimentais utilizadas na fiação da fibra oca de PVDF e a Tabela 3.2 apresenta as especificações da membrana de fibra oca de PVDF preparada.

**Tabela 3.1:** Condições experimentais do processo de fiação da fibra oca de PVDF.

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| Pressão, bar                       | 1,5  |
| DEB, cm                            | 1    |
| Vazão do líquido interno, mL/min   | 3,4  |
| Vazão da solução polimérica, g/min | 21,4 |

**Tabela 3.2:** Especificações da membrana de fibra oca de PVDF.

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| Diâmetro externo da fibra, $\mu\text{m}$ | 1032   |
| Diâmetro interno da fibra, $\mu\text{m}$ | 536    |
| Diâmetro dos poros superficiais, nm      | 10-100 |
| Porosidade (%)                           | 61     |
| Tortuosidade                             | 3      |

### 3.2.2 Preparo da membrana composta de PVDF/PTFE

A membrana composta foi preparada a partir do recobrimento da fibra oca porosa de PVDF com resinas de PTFE e PEW, formando uma fina camada de PTFE na superfície, levando à formação da membrana composta de PVDF/PTFE. A técnica foi desenvolvida a partir da metodologia utilizada por HUANG *et al.* (2018) para recobrir uma membrana plana de microfibras com PTFE a fim de ser usada no processo de separação de água e óleo. A cera de polietileno (PEW) atua promovendo a adesão do PTFE à superfície da membrana suporte na etapa de sinterização das partículas.

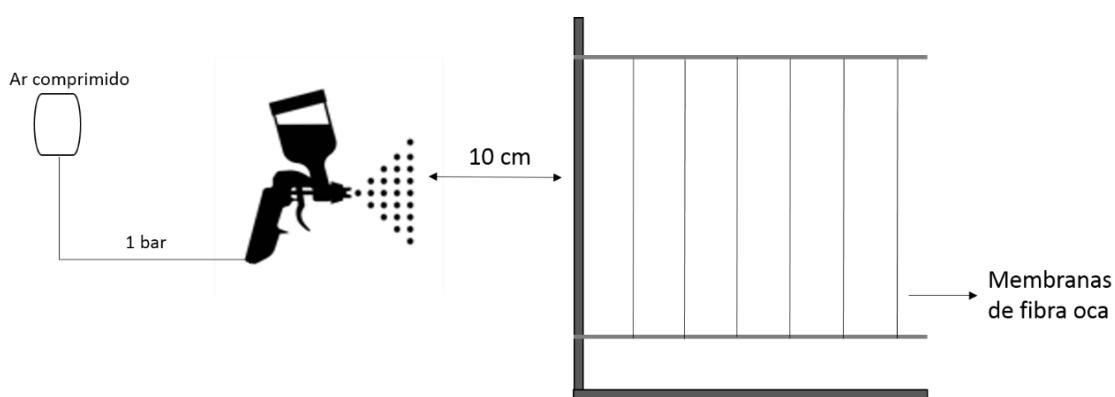
A técnica de recobrimento da membrana utilizada foi a de recobrimento por *spray*, que consiste em aplicar jateamento com uma dispersão contendo o material de interesse, neste caso as micropartículas do polímero PTFE e da cera sintética de polietileno (PEW), em uma mistura de solventes voláteis, sobre a superfície da membrana porosa. Dessa forma, o solvente irá volatilizar formando uma fina camada de recobrimento com o polímero aplicado. A pistola de pulverização utilizada é do tipo aerógrafo com bocal de 0,5 mm, com corrente de ar comprimido com pressão de 1 bar. A distância entre o bocal e a superfície da membrana foi de 20 cm com tempo de exposição de 10 segundos.

Foram testadas diferentes composições de dispersões com o PTFE, de modo a encontrar a melhor composição que formasse uma fina camada de recobrimento e que fique bem aderida à superfície do PVDF de uma membrana plana. Inicialmente, foram testadas as composições de 1%, 3% e 5% de polímero na proporção de 2:3 de PTFE:PEW, em massa, em uma mistura de solventes de etanol, acetona e acetato de etila na proporção de 1:1:1, respectivamente, em volume. Após aplicação do *spray* e saída dos solventes voláteis, a membrana foi submetida a um forno em temperatura de 130°C para sinterização da camada superficial.

Após recobrimento das membranas planas de PVDF com as três composições preparadas, foi possível observar visualmente que a superfície da membrana recoberta com a composição de 1% de polímero não foi totalmente recoberta, formando apenas aglomerados pontuais ao longo da superfície. Por outro lado, as membranas recobertas com a composições de 3% e 5% não apresentaram esses aglomerados, formando uma camada de recobrimento uniforme, sendo confirmado posteriormente após caracterização da morfologia e hidrofobicidade das membranas.

Portanto, a partir das análises iniciais de recobrimento da membrana plana, foi possível observar com a concentração de 1% de polímero é insuficiente para recobrir e formar uma camada homogênea na superfície da membrana.

Posteriormente, as composições que apresentaram os melhores resultados na membrana plana de PVDF, 3% e 5%, foram testadas em membranas de fibra oca de PVDF. Para aplicação do recobrimento, fibras de 30 cm de comprimento foram esticadas em um suporte com as extremidades presas, de forma vertical, de modo que a dispersão foi aplicada em ambas as faces da membrana, conforme ilustrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Esquema de recobrimento das membranas de fibra oca a partir da técnica com *spray*.

### 3.3 Caracterizações

As membranas preparadas, microporosa e composta, bem como as resinas de PTFE e PEW, foram caracterizadas de modo a obter o desempenho da membrana como contactor no processo de separação do CO<sub>2</sub> e também visando entender melhor a técnica de recobrimento por *spray* e os parâmetros envolvidos na formação da fina camada densa na interface com a membrana microporosa.

#### 3.3.1 Resinas de recobrimento

A distribuição de tamanho de partícula das resinas utilizadas no recobrimento foi obtida a partir da técnica de espalhamento de luz através do equipamento analisador de



tamanho de partículas Master Sizer Hydro 2000S (Malvern, Reino Unido). O equipamento possui sistema de detecção para espalhamento frontal, lateral e posterior de luz. A fonte usada foi um laser néon de hélio que apresenta comprimento de onda característico de 632,8 nm. O limite de detecção varia entre 0,1 e 1000 micrometros. As amostras são preparadas dispersando cerca de 200 mg de amostra em 5 mL de água em temperatura ambiente.

As resinas de poli (tetrafluor etileno) (PTFE) e cera de polietileno (PEW) apresentaram diâmetro médio de partícula  $d[3,4]$  igual a 4,7 e 15,9 micrômetros, respectivamente. As partículas de PTFE apresentaram tamanho adequado para serem utilizadas na técnica de recobrimento de modo a formar uma camada ultrafina na superfície da membrana microporosa.

### **3.3.2 Morfologia**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar qualitativamente a morfologia das membranas, porosa e composta. O preparo da membrana para análise no MEV consiste na técnica de fratura criogênica, a partir da imersão da membrana em nitrogênio líquido com posterior fratura, para que não ocorra deformações durante a quebra. Em seguida, as amostras são metalizadas com uma camada de ouro por pulverização catódica com o auxílio de um metalizados Sputter Q150R ES da Quorum Technologies, e então são analisadas por meio do microscópio FEI Quanta 250, utilizando-se uma tensão de 20 kV, de onde são obtidas as imagens da morfologia da membrana com vistas da seção transversal e superior externa.

### **3.3.3 Hidrofobicidade**

Os testes para avaliação da hidrofobicidade das membranas preparadas foram realizados através da medição do ângulo de contato, com o auxílio de um dispositivo de aumento ocular, utilizando uma lente macro em uma câmera fotográfica de 12 MP. No teste, a membrana é fixada em uma superfície plana e uma gota de água ultrapura de volume igual a 1  $\mu\text{L}$  é depositada sobre a membrana e a câmera registra a imagem da gota

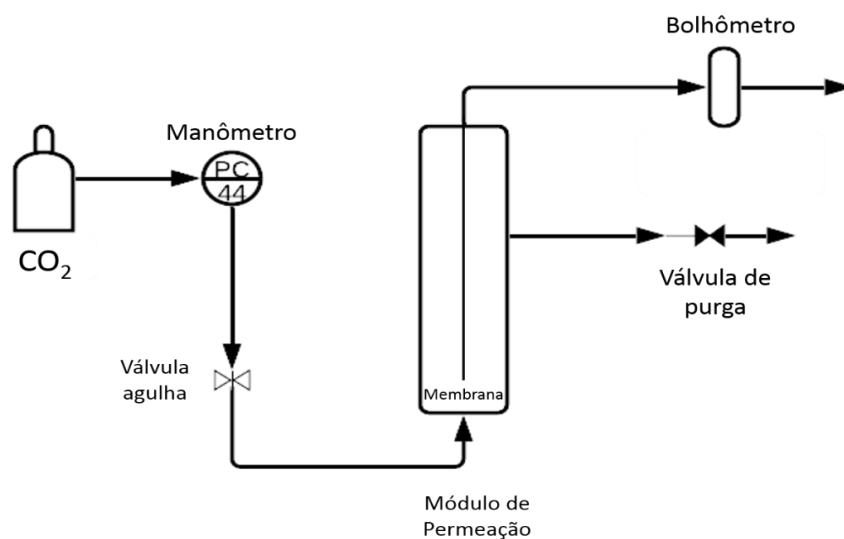
depositada. As imagens obtidas foram tratadas quanto a cor e contraste e analisadas no software ImageJ com o plugin “drop Analysis – Drop Snake” que mede o ângulo de contato formado, baseado na Equação de Young-Laplace.

### 3.3.4 Permeabilidade

O teste de permeação de gás é utilizado para avaliar o fluxo de transporte de um componente através da membrana por unidade de força motriz, ou seja, avalia a permeância do material através da membrana, conforme a equação 3.1.

$$\bar{P} = \frac{F_i}{A \cdot P} \quad (3.1)$$

No laboratório, o teste foi com os gases nitrogênio e do gás dióxido de carbono e consiste em medir a vazão de gás que permeou pela membrana com o auxílio de um medidor de vazão (bolhômetro) a uma dada pressão, medindo-se inicialmente à uma pressão de 0,5 bar até 2,5 bar em intervalos de 0,5 bar por medição. Assim, a permeância pode ser obtida através da Equação 3.1, na qual  $\bar{P}$  é a permeância ( $\frac{cm^3}{cm^2 \cdot cmHg \cdot s}$ ),  $F_i$  ( $\frac{cm^3}{s}$ ) é a vazão do gás analisado (CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>), P (cmHg) a pressão do gás e A (cm<sup>2</sup>) é a área externa da membrana. A Figura 3.4 ilustra o processo de permeação.



**Figura 3.4:** Esquema de permeação de CO<sub>2</sub> em uma membrana de fibra oca.

A partir do teste de permeação de N<sub>2</sub> é possível obter além da permeabilidade da membrana, uma estimativa do tamanho médio de poros da membrana. Para isso, assume-se que os poros da membrana são ideais, cilíndricos e padronizados, e o regime de escoamento de Knudsen e Poiseuille controlam a vazão do gás, conforme a Equação 3.2 (FOSI-KOFAL *et al.*, 2016):

$$\bar{P} = P_P + P_K = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{0,5} \cdot \frac{r_{p,m}}{RT} \cdot \frac{\zeta}{L_P} + \frac{1}{8\mu} \cdot \frac{r_{p,m}^2}{L_P} \cdot \frac{\zeta}{L_P} \cdot p \quad (3.2)$$

Onde R é a constante ideal dos gases, T é a temperatura absoluta, M é a massa molecular do gás,  $\mu$  é a viscosidade do gás e  $L_P$  o comprimento efetivo do poro. A equação também pode ser reescrita conforme a Equação 3.3:

$$\bar{P} = A + Bp \quad (3.3)$$

A partir da interseção de A e B, chega-se a Equação 3.4, conforme apresentada, sendo possível calcular o raio médio global de poros da membrana (BAKERI *et al.*, 2012b; FOSI-KOFAL *et al.*, 2016).

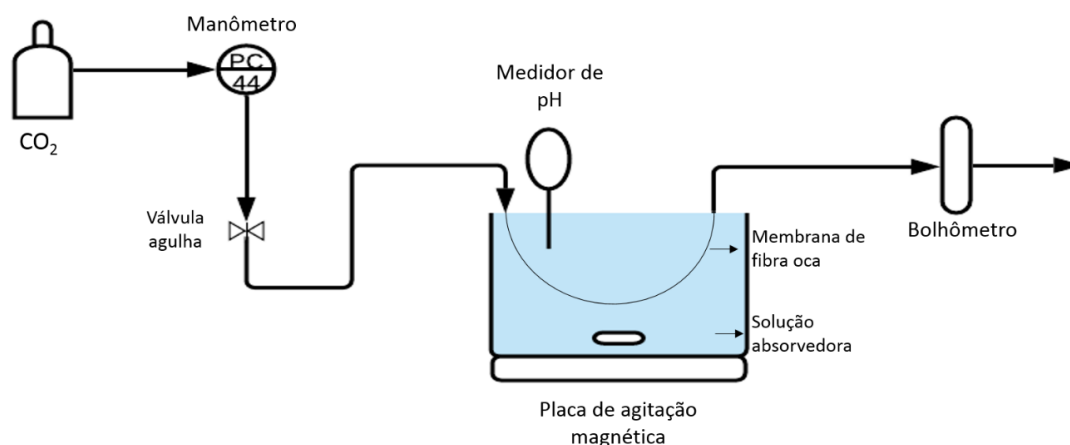
$$r_{p,m} = \frac{16}{3} \cdot \frac{B}{A} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{0,5} \cdot \mu \quad (3.4)$$

Dessa forma, o valor de raio médio global dos poros da membrana de PVDF e da membrana composta de PVDF/PTFE obtido foi de 6,33  $\mu\text{m}$  e 3,65  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Evidenciando uma redução no tamanho médio dos poros de 42,34% para a membrana composta, devido ao recobrimento superficial da membrana.

O coeficiente de transferência de massa através da membrana de PVDF ( $k_m$ ) foi obtido a partir do cálculo do coeficiente de difusão efetivo, considerando o raio médio de poro medido na superfície da membrana suporte. Assim, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa da membrana composta, considerou-se o mesmo percentual de redução do tamanho de poros obtido experimentalmente para o de raio de poro global da membrana.

### 3.3.5 Desempenho como contactor

Os testes de desempenho como contactor na absorção gás-líquido das membranas microporosa e composta foram realizados utilizando uma fibra imersa em um recipiente com o líquido absorvedor, conforme a Figura 3.5. O líquido foi constantemente agitado a uma velocidade de 40 rpm em uma placa de agitação magnética com o auxílio de uma barra magnética no fundo do recipiente. As duas extremidades da fibra foram justapostas em um tubo de polietileno, de modo que o espaço entre a parede externa da fibra e interna do tubo fossem preenchidas com uma cola epóxi em um tubo de polietileno, ficando apenas o lúmen de entrada e saída da fibra oca livre. Por uma extremidade da fibra entra uma corrente de CO<sub>2</sub>, onde parte do CO<sub>2</sub> permeia pela membrana sendo absorvido pelo líquido absorvedor e parte da corrente é recolhida na outra extremidade da fibra onde há um medido de vazão (bolhômetro). Um pHmetro digital colocado na fase líquida mediu o valor do pH da solução ao longo do tempo de experimento. O líquido absorvedor utilizado foi uma solução de NaOH 0,01M. As medições foram realizadas em intervalos de tempo fixo e ao final de cada experimento foi possível obter o fluxo de CO<sub>2</sub> absorvido ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), a partir da quantidade de CO<sub>2</sub> que reagiu com a solução de NaOH. A Figura 3.5 apresenta um esquema do teste de desempenho da fibra como contactor de membrana.



**Figura 3.5:** Teste de desempenho de uma fibra como contactor de membrana em solução de NaOH 0,01M.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

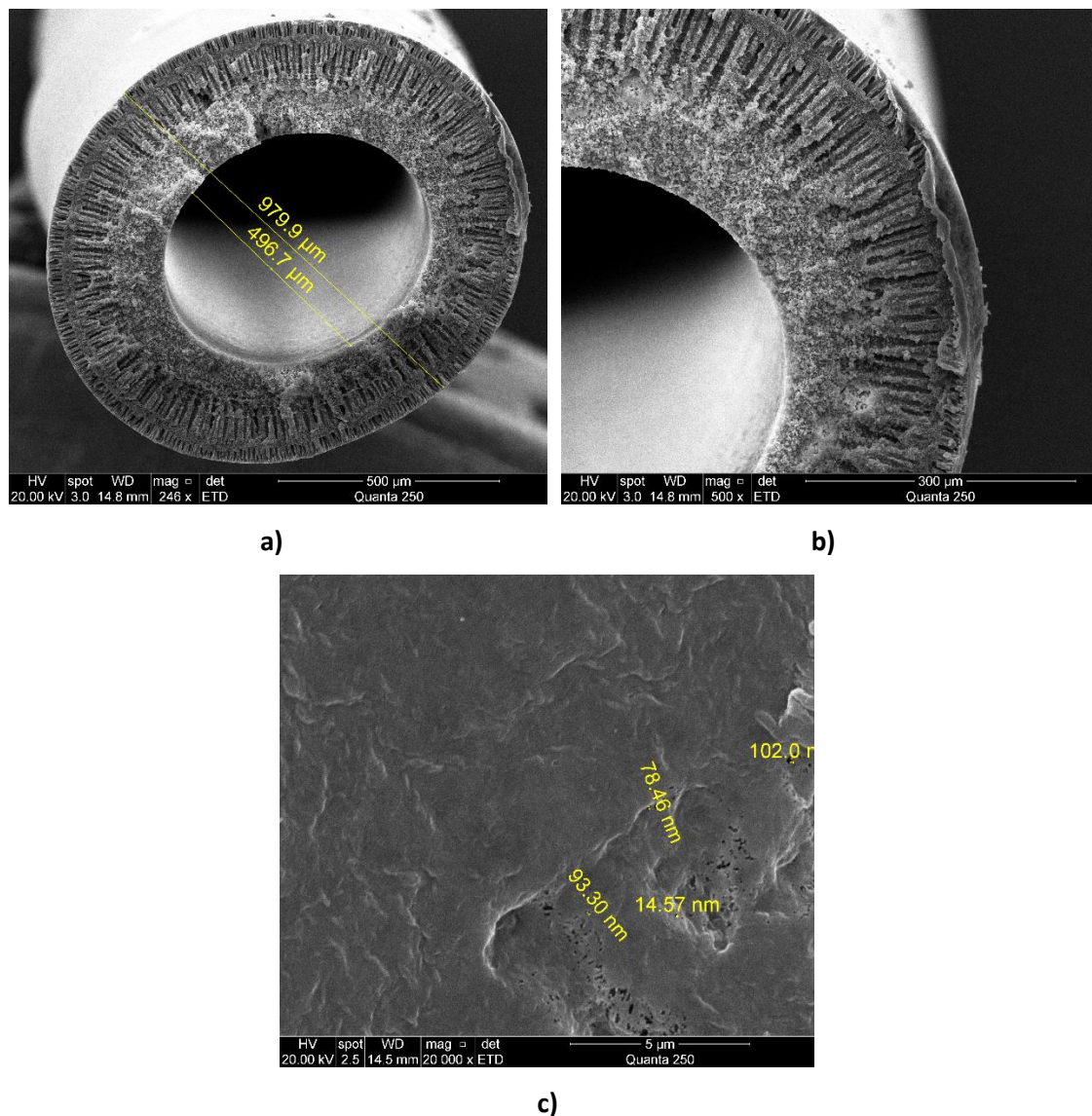
Os resultados experimentais obtidos quanto a avaliação da morfologia, hidrofobicidade, permeabilidade e desempenho como contactor das membranas microporosa e composta preparadas são apresentados no presente capítulo. A discussão acerca destes resultados também é apresentada de modo a indicar qual a membrana apresentou melhor resultado no processo de separação do CO<sub>2</sub>.

### 4.1 Morfologia

As membranas de fibra oca preparadas, microporosa e composta, foram caracterizadas inicialmente com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura para avaliação da morfologia da membrana. As Figuras 4.1 a 4.5 apresentaram os resultados de micrografia obtidos a partir da vista da seção transversal, vista da seção transversal ampliada e da vista da superfície das membranas, de modo a avaliar qualitativamente sua estrutura.

A membrana de fibra oca de PVDF preparada é uma membrana anisotrópica microporosa, cujos poros formados são distribuídos de maneira heterogênea ao longo da estrutura da membrana. Próximo à superfície externa da membrana é possível observar poros digitiformes (*fingerlike*), ou seja, poros maiores e alongados. Ao passo que próximo à superfície interna da fibra são observados poros esponjosos, ou seja, poros menores e bem distribuídos. Isso se deve ao fato de se utilizar o mesmo solvente no preparo da solução polimérica e no preparo do líquido interno em quantidade elevada, gerando um atraso na precipitação do polímero na camada interna da fibra, formando esses poros menores e esponjosos. Já a parte externa da fibra que entra em contato direto com o banho de precipitação com não-solvente, água, a precipitação do polímero é instantânea, formando os poros maiores e mais alongados, resultado que está em acordo com o que foi proposto por MENDES (2017). Essa estrutura anisotrópica da fibra é favorável ao processo de contactores de membranas, pois os poros internos menores conferem maior resistência à fibra e os poros alongados externos ajudam a reduzir a resistência a

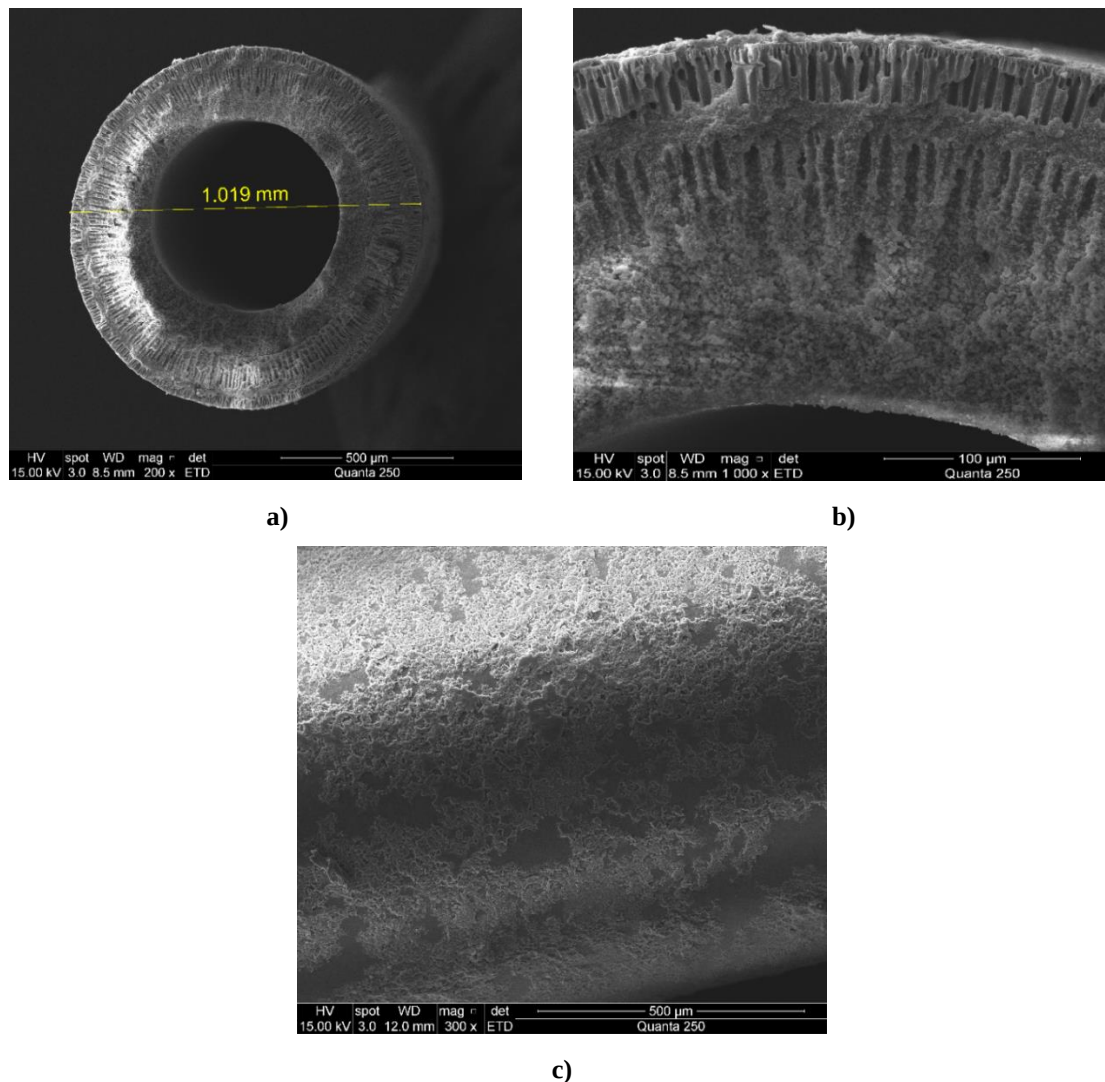
transferência de massa nos poros da membrana, aumentando sua permeabilidade gasosa. De forma qualitativa, é possível observar pelas fotomicrografias que a superfície da membrana apresenta poros nanométricos na faixa de 10 a 100 nanômetros, com diâmetro externo da fibra em torno de 1000 $\mu$ m e o diâmetro interno da fibra em torno de 500 $\mu$ m, apresentando espessura de parede em torno de 250 $\mu$ m. Esses nanoporos ajudam na prevenção ao molhamento dos poros pelo líquido absorvedor.



**Figura 4.1:** Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada e c) vista superficial.

A partir das fotomicrografias da membrana composta de PVDF/PTFE 3%, conforme ilustrado na Figura 4.2, foi possível observar que a camada de recobrimento

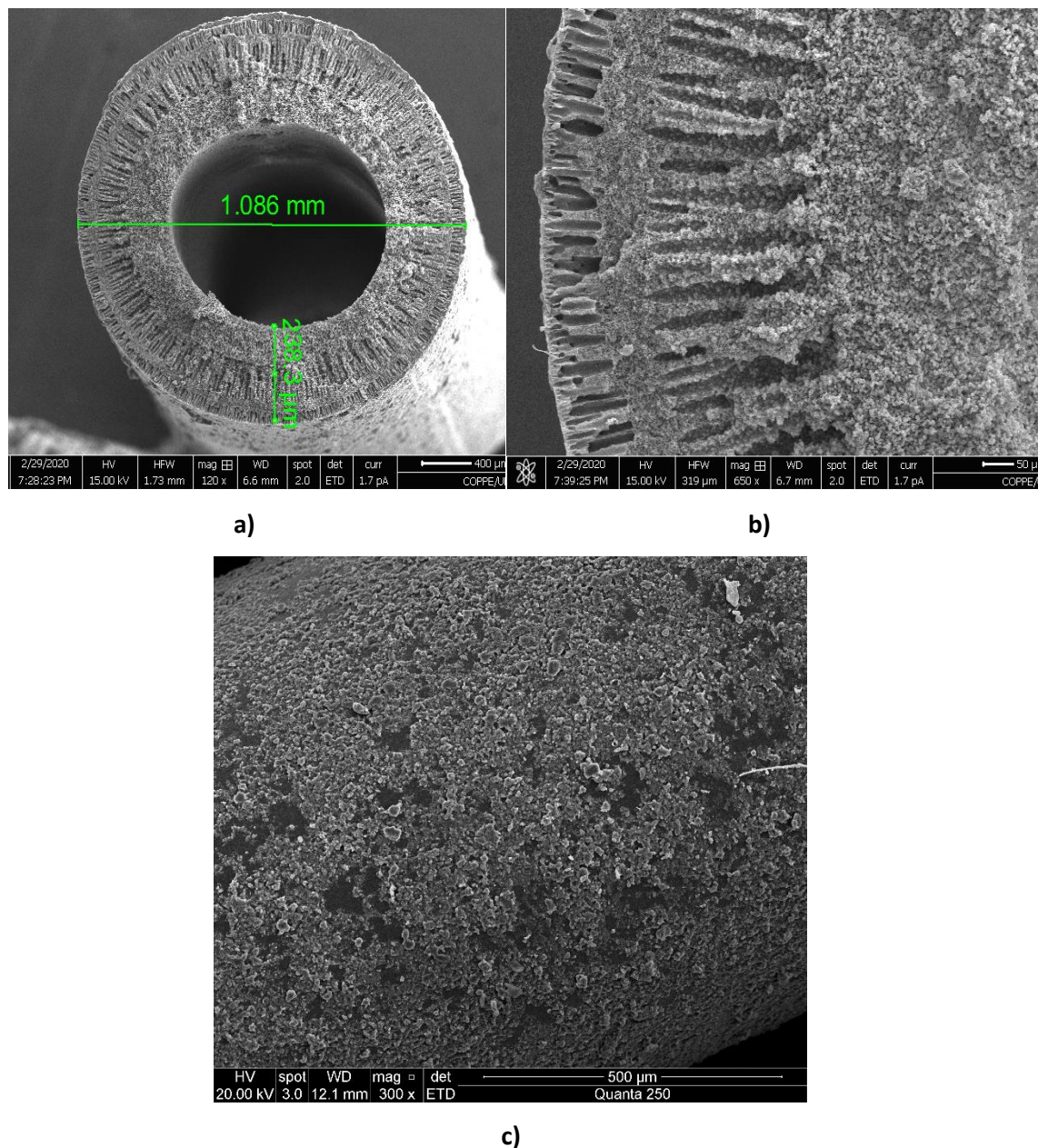
formada não cumpriu as expectativas, pois a superfície da membrana não foi completamente recoberta, indicando que a concentração de polímero na dispersão de recobrimento foi insuficiente para a formação da camada externa.



**Figura 4.2:** Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 3%: a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada e c) vista superficial.

As fotomicrografias da membrana composta de PVDF/PTFE 5%, conforme apresentado na Figura 4.3, apresentam uma camada superficial mais distribuída, com as partículas bem dispersas, entretanto também mostram falhas na camada de recobrimento, indicando que não houve a formação de uma camada homogênea na superfície da membrana de fibra oca.

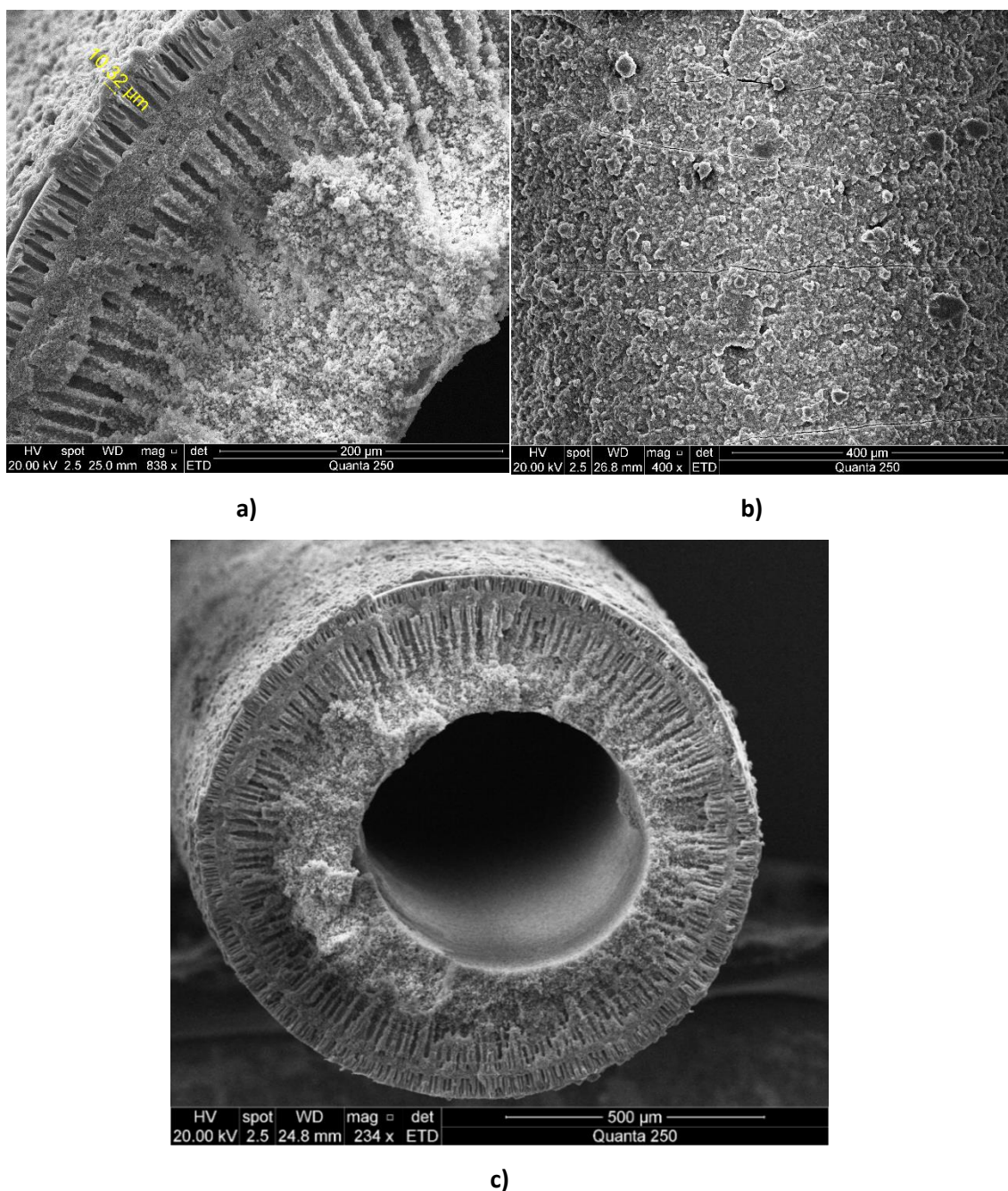




**Figura 4.3:** Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 5%: a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada e c) vista superficial.

As fotomicrografias da membrana composta de PVDF/PTFE 3% 2R, conforme ilustrado na Figura 4.4, apresentam uma camada superficial homogênea, ou seja, com a aplicação da segunda camada de recobrimento, a superfície da fibra foi completamente recoberta com as partículas de PTFE, ficando bem dispersas e sem falhas aparentes. Além disso, a camada de recobrimento formada, apresentou espessura de 10  $\mu\text{m}$ , fina, de modo que se espera que a resistência adicional ao processo de transporte imposta pelo recobrimento seja pouco significativa.

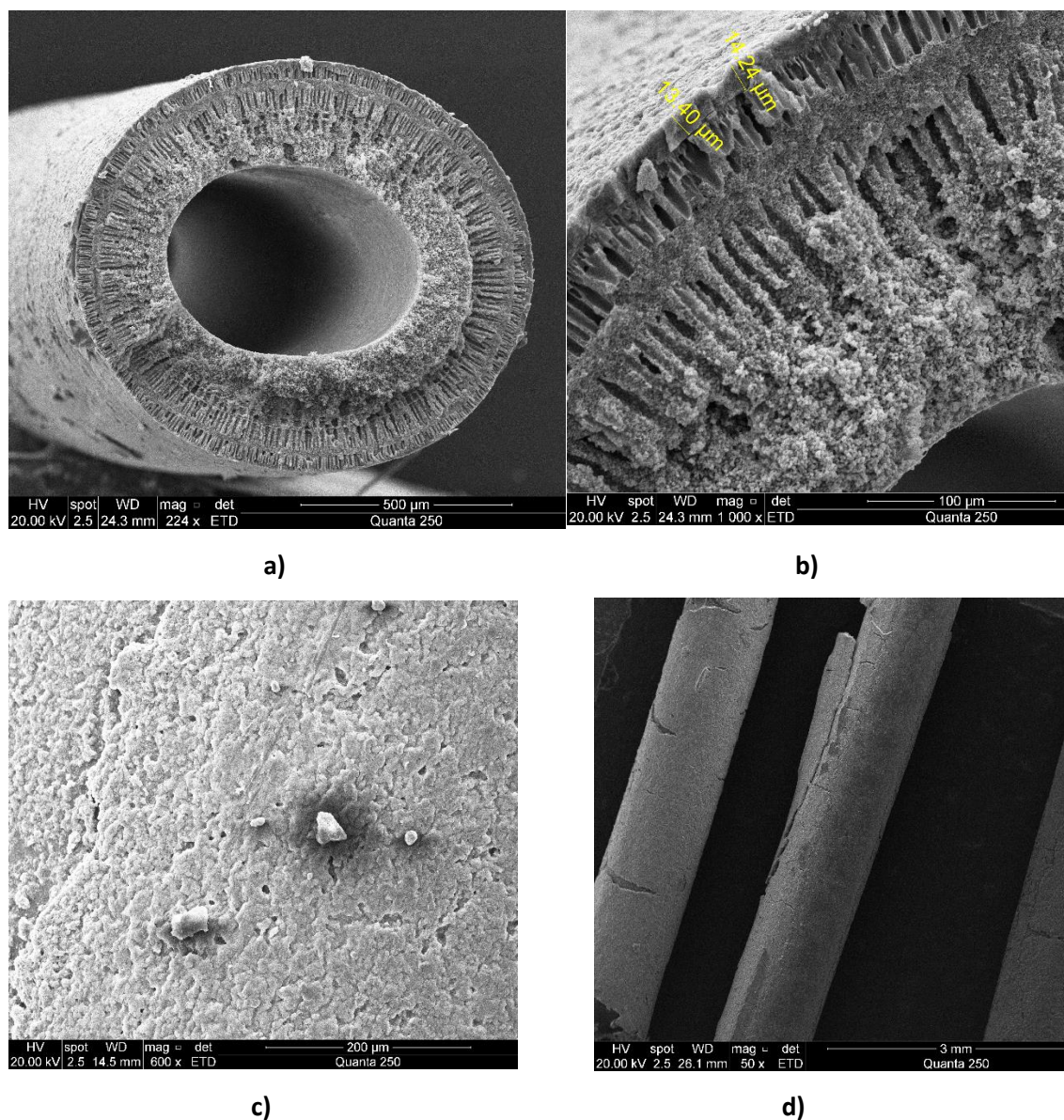




**Figura 4.4:** Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 3% 2R: a) vista da seção transversal ampliada b) vista superficial e c) vista da seção transversal.

A partir das fotomicrografias da membrana composta de PVDF/PTFE 5% 2R, conforme ilustrado na Figura 4.5, foi possível observar que a segunda camada de recobrimento na fibra levou a formação de uma camada densa superficial, sem falhas. Entretanto, também se observa que a camada formada não ficou bem aderida à membrana suporte e se desprende do suporte, conforme Figura 4.5d. Além disso, foi possível observar a formação de aglomerados de polímero na superfície, indicando que a

concentração polimérica foi alta. A camada formada apresentou espessura em torno de 14  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.5:** Fotomicrografias da membrana de fibra oca de PVDF/PTFE 5% 2R: a) vista da seção transversal b) vista da seção transversal ampliada c) vista superficial ampliada e d) vista superficial.

Portanto, a partir da caracterização com MEV, foi possível observar que há uma concentração ótima de polímero na dispersão utilizada no recobrimento por *spray*, a partir da qual, ao se aumentar essa concentração, a camada de recobrimento deixa de ser efetiva, perdendo aderência ao suporte. Como a geometria cilíndrica da membrana de fibra oca dificulta o recobrimento, é necessária a aplicação de uma segunda camada do *spray* de

modo que as partículas ficassem bem dispersas e recobrissem toda a área superficial da fibra. Ao aplicar uma camada de recobrimento com as composições de 3% e 5% de polímero, a concentração de partículas na superfície foi baixa de modo que não foi formada uma camada superficial uniforme. Por outro lado, ao se aplicar a segunda camada de recobrimento da dispersão de 5%, a concentração de polímero foi alta, pois foi observado a formação de aglomerados de polímero na superfície da membrana, e além disso, a camada de recobrimento não ficou bem aderida ao suporte. Portanto, a melhor concentração obtida foi utilizando duas camadas de recobrimento com a dispersão de 3%, formando uma camada de recobrimento com as partículas bem dispersas, sem formação de aglomerados e bem aderida ao suporte.

## 4.2 Hidrofobicidade

Avaliou-se a hidrofobicidade das membranas planas microporosa e compostas, recobertas com dispersões de PTFE em composição de 1%, 3% e 5% com 1 e 2 camadas de recobrimento a partir da técnica por *spray*. O ângulo de contato formado por uma gota de água na superfície das membranas foi medido e reportado na Tabela 4.1.

A membrana plana de PVDF apresentou hidrofobicidade relativamente baixa com ângulo de contato de 53,5°. Esse resultado pode estar relacionado a pequena rugosidade superficial e aos poros formados na superfície na membrana. A membrana composta de PVDF/PTFE 1% apresentou ângulo de contato de 69,1°, indicando um aumento na hidrofobicidade da membrana, embora pequeno. Já as membranas de PVDF/PTFE 3% e PVDF/PTFE 5% apresentaram ângulo de contato igual a 141,2° e 151,6°, respectivamente, com aumento considerável na hidrofobicidade da membrana. Comparando os resultados, pode-se inferir que a dispersão de composição igual a 1% de polímero foi insuficiente para o recobrimento, não dispersando bem as partículas ao longo de toda a superfície da membrana para formar uma camada densa de recobrimento, ao passo que as composições de 3% e 5% conseguiram formar uma camada de PTFE na superfície da membrana suporte de PVDF. O resultado das membranas com duas camadas de recobrimento indica que uma camada de recobrimento é suficiente para a formação da camada densa na membrana plana, visto que o ângulo de contato pouco foi alterado.

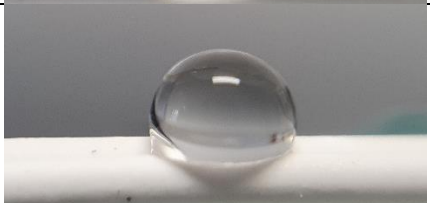


**Tabela 4.1:** Ângulo de contato das membranas planas avaliadas.

| Membrana        | Ângulo de contato (°) |                                                                                       |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| PVDF            | $53,5 \pm 0,3$        |    |
| PVDF/PTFE 1%    | $69,1 \pm 2,4$        |    |
| PVDF/PTFE 3%    | $141,2 \pm 2,3$       |    |
| PVDF/PTFE 5%    | $151,6 \pm 1,4$       |   |
| PVDF/PTFE 3% 2R | $144,9 \pm 0,7$       |  |
| PVDF/PTFE 5% 2R | $151,3 \pm 2,3$       |  |

Após avaliação inicial, o recobrimento foi testado nas membranas de fibra oca, utilizando as dispersões de PTFE na composição de 3% e 5% com aplicação de uma e duas camadas. A avaliação da hidrofobicidade das membranas de fibra oca foi obtida através da medição do ângulo de contato de uma gota de água na superfície das membranas de fibra oca. A Tabela 4.2 apresenta os resultados dos ângulos de contato das fibras obtidos.

**Tabela 4.2:** Ângulo de contato das membranas de fibra oca avaliadas.

| Fibra           | Ângulo de contato (°) |                                                                                      |
|-----------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| PVDF            | $54,7 \pm 11,3$       |    |
| PDVF/PTFE 3%    | $119,3 \pm 2,5$       |    |
| PVDF/PTFE 5%    | $125,7 \pm 11,8$      |    |
| PVDF/PTFE 3% 2R | $141,2 \pm 6,3$       |   |
| PVDF/PTFE 5% 2R | $152,8 \pm 7,0$       |  |

A membrana de fibra oca de PVDF apresentou ângulo de contato de  $54,7^\circ$ , resultado próximo ao da membrana plana de PVDF. As membranas de fibra oca de PVDF/PTFE 3% e PVDF/PTFE 5% com uma camada de recobrimento apresentaram aumento considerável do ângulo de contato se comparado à membrana sem recobrimento, com ângulo de  $119,3^\circ$  e  $125,7^\circ$ , respectivamente. Entretanto, apresentaram ângulo de contato menor do que as membranas de mesmo recobrimento planas, indicando que a geometria da membrana de fibra oca provavelmente dificulta a dispersão das partículas e a formação da camada superficial. Portanto, foram testadas membranas utilizando duas camadas de recobrimento superficial, as fibras de PVDF/PTFE 3% 2R e PVDF/PTFE 5% 2R que apresentaram ângulo de contato igual a  $141,2^\circ$  e  $152,8^\circ$ , respectivamente, valores próximos aos obtidos para as membranas planas. Dessa forma, pode-se concluir que apenas com a aplicação da segunda camada de *spray* ocorre a formação efetiva da camada superficial.

Por outro lado, ao relacionar os resultados obtidos com a caracterização de ângulo de contato com a morfologia observada por MEV, é possível afirmar que embora tenha sido preparada uma membrana superhidrofóbica com ângulo de 152,8°, a membrana de PVDF/PTFE 5% 2R não apresentou boa aderência entre a membrana suporte e a camada de recobrimento, ao passo que, a membrana composta de PVDF/PTFE 3% 2R exibiu aumento da hidrofobicidade com as partículas bem dispersas ao longo da superfície, formando uma camada de recobrimento homogênea e bem aderida ao suporte microporoso.

LU *et al.* (2016) também prepararam uma membrana de PVDF composta a partir da técnica de recobrimento por imersão, *dip coating*, utilizando um banho com solução de Teflon® AF2400 para recobrir a superfície da membrana de PVDF. A membrana composta obtida apresentou ângulo de contato de 151°, que vai de acordo com o resultado aqui obtido pelo recobrimento por *spray* para a membrana de PVDF/PTFE 3% 2R, confirmando esta ser uma técnica eficiente para o preparo da membrana composta com as vantagens de facilidade de aplicação e poucas etapas de preparo.

#### 4.3 Permeabilidade

As membranas de fibra oca microporosa e compostas foram caracterizadas por permeação do gás CO<sub>2</sub>. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos nos testes de permeação com os respectivos resultados de hidrofobicidade superficial apresentados pelas membranas.

**Tabela 4.3:** Resultado dos testes de permeação de CO<sub>2</sub> nas membranas de fibra oca.

| Membrana        | *Permeabilidade (GPU) | Ângulo de contato (°) |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| PVDF            | 5402                  | 54,7                  |
| PVDF/PTFE 3%    | 1386                  | 119,3                 |
| PVDF/PTFE 3% 2R | 1322                  | 141,2                 |
| PVDF/PTFE 5%    | 803                   | 125,7                 |

\*Valores representam a média de três medições (1GPU =  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )

Conforme esperado, a membrana microporosa de PVDF apresentou valor de permeabilidade relativamente alto, enquanto as membranas compostas apresentaram

valores de permeabilidade quase 4 vezes menor. Essa queda de permeabilidade está diretamente associada com a barreira imposta pela camada densa de recobrimento.

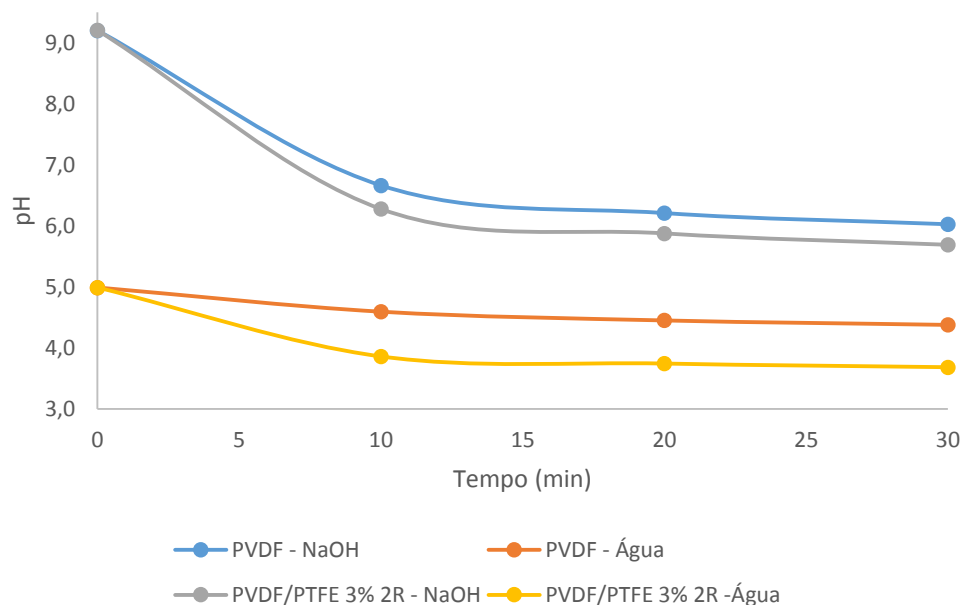
Além disso, é possível observar que a segunda camada de recobrimento da membrana com composição de 3% não afetou significativamente a resistência à permeação do gás, visto que a permeabilidade teve valor bem próximo da membrana de PVDF/PTFE 3% com apenas uma camada de recobrimento. Este fato pode ser explicado pela morfologia da membrana, já discutida na Seção 4.3, visto que a formação de uma camada ultrafina de recobrimento, em torno de 10  $\mu\text{m}$ , não tende a aumentar consideravelmente a resistência ao transporte na membrana. Por outro lado, a membrana de PVDF/PTFE 5% apresentou menor valor de permeabilidade, o que pode ser explicado pela formação de aglomerados de polímero na superfície da membrana.

#### **4.4 Desempenho como Contactor**

A membrana microporosa de PVDF e a membrana composta de PVDF/PTFE 3% 2R, que apresentou melhor condição no recobrimento pela técnica por *spray*, foram avaliadas quanto ao desempenho preliminar como contactor de membrana no processo de separação do  $\text{CO}_2$  por absorção. O sistema, como descrito no capítulo 3, utilizou uma corrente de  $\text{CO}_2$  puro à pressão de 2 bar, escoando pelo lúmen da fibra, imersa em uma solução de NaOH 0,01M à pressão atmosférica de 1 bar. A Figura 4.6 apresenta o monitoramento do pH da solução absorvedora durante o teste de desempenho do contactor.

Ao avaliar os resultados, é possível observar a maior inclinação da curva do pH utilizando a membrana composta de PVDF/PTFE, tanto na absorção química (NaOH) quanto na absorção física (água), indicando que a quantidade de  $\text{CO}_2$  removido para a solução é maior utilizando a membrana composta se comparada à membrana suporte de PVDF.

Os resultados de fluxo de  $\text{CO}_2$  removido são apresentados na Tabela 4.4.



**Figura 4.6:** Variação do pH da solução absorvedora durante teste de desempenho preliminar de contactor na absorção gás-líquido.

**Tabela 4.4:** Fluxo de CO<sub>2</sub> removido no processo de absorção gás-líquido.

| Membrana        | *Fluxo de remoção de CO <sub>2</sub> (mol/cm <sup>2</sup> .min) |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|
| PVDF            | $6,5 \cdot 10^{-3}$                                             |
| PVDF/PTFE 3% 2R | $9,0 \cdot 10^{-3}$                                             |

\*Resultados representam a média de três medições.

É possível observar que, embora a membrana composta tenha uma permeabilidade quase quatro vezes menor que a membrana microporosa (Tabela 4.3), o fluxo de remoção de CO<sub>2</sub> na absorção gás-líquido foi maior para a membrana composta se comparado a membrana microporosa. Portanto, pode-se concluir que o recobrimento da membrana foi efetivo na prevenção do molhamento dos poros da membrana, aumentando a eficiência de separação do processo.

AMARAL et al. (2016) também observaram o mesmo comportamento ao avaliar o desempenho de um módulo de membrana microporosa comercial de PP com um módulo de membrana composta de PES/PTFE. O fluxo de CO<sub>2</sub> obtido para a membrana composta foi maior do que para a membrana microporosa, tendo também estimado a extensão de



molhamento da membrana ao longo de 20 dias de teste, obtendo um molhamento de 2,7% para a membrana composta e de 24,7% para a membrana microporosa. Concluíram que a pele de recobrimento é efetiva na prevenção do molhamento dos poros da membrana, e ainda, não impõe uma resistência significativa à transferência de massa global.

O coeficiente de transferência de massa na membrana ( $k_m$ ) obtido para a membrana de PVDF foi de  $7,59 \cdot 10^{-3}$  m/s e para a membrana de PVDF/PTFE 3% foi de  $4,00 \cdot 10^{-3}$  m/s, indicando que o recobrimento levou à uma redução de 52,7%. Apesar desta redução, a membrana composta apresentou uma maior eficiência de troca no processo de separação do  $\text{CO}_2$ , contornando as limitações que o molhamento dos poros impõe ao processo. Portanto, pode-se afirmar que o recobrimento da membrana com partículas de PTFE foi efetivo no aumento da eficiência no processo de separação de  $\text{CO}_2$ .

Para comparar estes resultados com a literatura, pode-se recorrer ainda aos dados de AMARAL (2009) que avaliou o desempenho de um módulo de membrana composta comercial de PES/PTFE com 48 fibras como contactor alimentando o sistema com uma corrente gás de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$  a 1 bar e utilizando uma solução absorvedora de NaOH 0,01M a 1,5 bar. O resultado de fluxo de  $\text{CO}_2$  que permeou a membrana e foi absorvido na solução foi de  $7,21 \cdot 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>.s. Ao se comparar com o resultado de fluxo de  $\text{CO}_2$  removido pela fibra de PVDF/PTFE 3% 2R,  $6,37 \cdot 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>.s, a membrana preparada se mostra promissora para ser explorada em diferentes condições operacionais de processo visando a remoção do  $\text{CO}_2$  como contactor de membrana.

# Capítulo 5 - Conclusões

## 5.1 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de uma membrana do tipo fibra oca para ser aplicada à remoção do CO<sub>2</sub> de misturas gasosas no processo de absorção gás-líquido utilizando contactores. A tecnologia atual indica que o molhamento dos poros destas membranas apresenta limitações ao seu desempenho no processo.

A técnica de recobrimento por *spray* foi aplicada com sucesso de modo a aumentar a hidrofobicidade da superfície utilizando micropartículas de resinas hidrofóbicas, apresentando ângulo de contato de 141°. As resinas empregadas foram PTFE e PEW que foram dispersas por jateamento na superfície de uma membrana de fibra oca microporosa de PVDF. As análises de hidrofobicidade das membranas planas em comparação com as membranas de fibra oca revelaram que a geometria da membrana de fibra oca e diâmetro das fibras, próximo a 1 mm, dificulta a dispersão das partículas na superfície, sendo necessário uma segunda camada de recobrimento do *spray* nas fibras para obter um recobrimento que se compare ao das membranas planas. Além disso, foi possível obter correlações entre a morfologia das fibras e as condições de fabricação com PTFE quanto à dispersão, uniformidade e aderência ao suporte de PVDF.

A análise da permeabilidade ao CO<sub>2</sub> revelou uma queda de aproximadamente quatro vezes na permeabilidade das membranas compostas se comparadas à membrana microporosa de PVDF utilizada como suporte. Esta permeabilidade é função das condições de fabricação, tendo como fatores mais importantes a concentração de polímero na suspensão que é aplicada e o número de recobrimentos efetuado.

Testes preliminares para avaliar o desempenho da membrana composta como contactor do processo de absorção gás-líquido utilizando solução absorvedora de NaOH, apresentaram uma remoção de CO<sub>2</sub> maior para a membrana composta se comparado a membrana microporosa, com valores de fluxo estáveis de  $9 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>2</sup>.min, sendo um resultado promissor para seu uso no processo de separação como contactor.

## 5.2 Sugestões

A fabricação de um módulo de membranas com a membrana composta de fibra oca preparada e o teste de desempenho desse módulo no processo de contactores de membrana é primordial para o segmento do trabalho. Além disso, a utilização de misturas gasosas de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e ainda  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$  nos testes de desempenho como contactores de membrana dará resultados mais reais do processo de produção do gás natural com absorção dos gases ácidos contaminantes.

Testes de operação de longa duração são necessários para avaliar o recobrimento quanto à prevenção ao molhamento da membrana em processos contínuos. Por fim, uma análise econômica do processo utilizando a membrana preparada é interessante para avaliar a viabilidade do processo e comparação com as membranas comerciais já utilizadas no processo de absorção do  $\text{CO}_2$ .

## Capítulo 6 - Referências Bibliográficas

- AHMAD, A. L., MOHAMMED, H. N., OOI, B. S., et al. "Deposition of a polymeric porous superhydrophobic thin layer on the surface of poly ( vinylidene fluoride ) hollow fi ber membrane", **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 3, p. 1–6, 2013.
- AMARAL, R. A., HABERT, A. C., BORGES, C. P. "Performance evaluation of composite and microporous gas-liquid membrane contactors for CO<sub>2</sub> removal from a gas mixture", **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 102, p. 202–209, 2016.
- AMARAL, R. A., 2009 . **Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural por contactores com membranas**. Dissertação de M.Sc., COPPE/URJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ANP. **Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural 2016**. 2016. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/DADOS\\_ESTATISTICOS/Reservas/Boletim\\_Reservas\\_2016.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/DADOS_ESTATISTICOS/Reservas/Boletim_Reservas_2016.pdf). Acesso em: 12 nov. 2019.
- ANP. **Aproveitamento de gás natural registra recorde em agosto**. 2017a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/anp-e-p/4057-aproveitamento-de-gas-natural-registra-recorde-em-agosto>. Acesso em: 12 nov. 2019.
- ANP. **Resolução ANP 2017**. 2017b. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2017/junho&item=ranp-685--2017>. Acesso em: 12 nov. 2019.
- ANP. **Gás natural**. 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/gas-natural>. Acesso em: 12 nov. 2019.
- ARAÚJO, O. de Q. F., REIS, A. de C., DE MEDEIROS, J. L., et al. "Comparative analysis of separation technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields", **Journal of Cleaner Production**, v. 155, p. 12–22, 2017.
- ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R. "Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contacting process", **Journal of Membrane Science**, Módulo com 35 fibras Teste de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 20/80 com NaOH 0,1M, v. 304, n. 1–2, p. 163–172, 2007.

- BAKER, R. W. "Other Membrane Processes". In: **Membrane Technology and Applications**, pp. 491-521, 2 ed., John Wiley & Sons Ltd, California, 2004.
- BAKER, R. W., LOKHANDWALA, K. "Natural gas processing with membranes: An overview", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, 2008.
- BAKERI, G., ISMAIL, A. F., RANA, D., et al. "Development of high performance surface modified polyetherimide hollow fiber membrane for gas-liquid contacting processes", **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 327–337, 2012a.
- BAKERI, G., ISMAIL, A.F., RANA, D. et al. "Investigation on the Effects of Fabrication Parameters on the Structure and Properties of Surface-Modified Membranes using Surface Methodology", **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, p.2812-2827, 2012b.
- BRUNETTI, A., SCURA, F., BARBIERI, G., et al. "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation", **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 115–125, 2010.
- CERVEIRA, G. S., 2016 . **Remoção de CO<sub>2</sub> do biogás por permeação em membranas**. Dissertação de M.Sc., COPPE/URJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CUSSLER, E. L., 1984, **Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems**, 2 ed. New York, University Cambridge Press.
- DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., CHAKMA, A. "Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO<sub>2</sub> absorption", **Journal of Membrane Science**, v. 277, n. 1–2, p. 99–107, 2006.
- DINDORE, V. Y., BRILMAN, D. W. F., FERON, P. H. M., et al. "CO<sub>2</sub> absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor", **Journal of Membrane Science**, v. 235, n. 1–2, p. 99–109, 2004.
- FALK-PEDERSEN, O., DANNSTRÖM, H. "Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust", **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. Suplementar, p. S81–S86, 1997.
- FIRJAN. **Perspectivas do Gás Natural no Rio de Janeiro 2019-2020**. 2019. Disponível em: <https://www.firjan.com.br/publicacoes/publicacoes-de-economia/perspectivas-do-gas-natural-no-rio-de-janeiro-1.htm>. Acesso em: 6 dez. 2019.

- FOSI-KOFAL, M., MUSTAFA, A., ISMAIL, A.F., et al. "PVDF/CaCO<sub>3</sub> hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> absorption in gas-liquid membrane contactor", **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31, p. 428-436, 2016.
- FRANCO, J. A., KENTISH, S. E., PERERA, J. M., et al. "Poly ( tetrafluoroethylene ) Sputtered Polypropylene Membranes for Carbon Dioxide Separation in Membrane Gas Absorption", **Industrial & Engineering Chemistry Research** , p. 4011–4020, 2011.
- GABELMAN, A., HWANG, S. T. "Hollow fiber membrane contactors", **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1–2, p. 61–106, 1999.
- GUPTA, M., COYLE, I., THAMBIMUTHU, K. "CO<sub>2</sub> capture technologies and opportunities in Canada". **1st Canadian CCS Technology Roadmap Workshop**, Calgary, Alberta, Canada 2003.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. First Edit ed., E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.
- HAO, J., RICE, P. A., STERN, S. A. "Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub>S- and CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes Part I . Process design and economics of membrane stages without recycle streams", **Journal of Membrane Science**, v. 209, p. 177–206, 2002.
- HINES, A.L., MADDOX, R.N. "Diffusion Coefficients" **In: Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. p. 17-59, 1ed., Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey, 1985.
- HUANG, H., LIU, M., LI, Y., et al. "Polyphenylene sulfide microfiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil/water separation", **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 18, p. 13243–13252, 2018.
- IBP - UFRJ. **Gás do Pré-Sal: Oportunidades , Desafios e Perspectivas**. 2017. Disponível em: [https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017\\_TD\\_Gas\\_do\\_Pre\\_Sal\\_Oportunidades\\_Desafios\\_e\\_Perspectivas-1.pdf](https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf). Acesso em: 13 dez. 2019.
- IPCC. "AR5 Synthesis Report" **In: Climate Change 2014**. 2014. Disponível em: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/SYR\\_AR5\\_FINAL\\_full\\_wcover.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf). Acesso em: 13 dez. 2019.

- JIN, P., HUANG, C., LI, J., et al. "Surface modification of poly(Vinylidene fluoride) hollow fibre membranes for biogas purification in a gas–liquid membrane contactor system", **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 11, 2017.
- KAPANTAIDAKIS, G. C., KOOPS, G. H., WESSLING, M. "CO<sub>2</sub> Plasticization of Polyethersulfone / Polyimide Gas-Separation Membranes", **AIChE Journal**, v. 49, n. 7, 2003.
- KAROOR, S., SIRKAR, K. K. "Gas Absorption Studies in Microporous Hollow Fiber Membrane Modules", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 674–684, 1993.
- KHAISRI, S., DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., et al. "Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor", **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 3, p. 290–297, 2009.
- KIM, J. H., COOK, M., PARK, S. H., et al. "A compact and scalable fabrication method for robust thin film composite membranes", **The Royal Society of Chemistry**, v. 20, p. 1887–1898, 2018.
- KIM, Y. S., YANG, S. M. "Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents", **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 1–2, p. 101–109, 2000.
- LEUNG, D. Y. C., CARAMANNA, G., MAROTO-VALER, M. M. "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.
- LI, J. L., CHEN, B. H. "Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors", **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 2, p. 109–122, 2005.
- LI, Y., WANG, L., HU, X., et al. "Separation and Purification Technology Surface modification to produce superhydrophobic hollow fiber membrane contactor to avoid membrane wetting for biogas purification under pressurized conditions", **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 222–230, 2018.

- LIN, S. H., CHIANG, P. C., HSIEH, C. F., et al. "Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in PVDF membrane contactor", **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 39, n. 1, p. 13–21, 2008.
- LU, K. J., ZUO, J., CHUNG, T. S. "Tri-bore PVDF hollow fibers with a superhydrophobic coating for membrane distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 165–175, 2016.
- LV, Y., YU, X., JIA, J., et al. "Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption", **Applied Energy**, v. 90, n. 1, p. 167–174, 2012.
- LV, Y., YU, X., TU, S. T., et al. "Experimental studies on simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in a polypropylene hollow fiber membrane contactor", **Applied Energy**, v. 97, p. 283–288, 2012.
- MARZOUK, S. A. M., AL-MARZOUQI, M. H., EL-NAAS, M. H., et al. "Removal of carbon dioxide from pressurized CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture using hollow fiber membrane contactors", **Journal of Membrane Science**, v. 351, n. 1–2, p. 21–27, 2010.
- MARZOUK, S. A. M., AL-MARZOUQI, M. H., TERAMOTO, M., et al. "Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from pressurized CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub> gas mixture using hollow fiber membrane contactors", **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 88–97, 2012.
- MENDES, F. B. de S., 2017. **Remoção de CO<sub>2</sub> de ambientes confinados utilizando contactores de membranas e água do mar sintética como absorvente**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MULDER, M. "Transport in Membranes", In: **Basic principles of membrane technology**. p. 210-278, 2 ed., Kluwer Academic Publishers, Ensched, The Netherlands, 1996.
- PETROBRAS. **Oferta de gás natural**. 2019. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/oferta-de-gas-natural/>. Acesso em: 13 dez. 2019.



- RAJABZADEH, S., YOSHIMOTO, S., TERAMOTO, M., et al. "CO<sub>2</sub> absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures", **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 2, p. 210–220, 2009.
- SÁ, A. C. T., 2007 . **Purificação de gás natural a baixas pressões através de permeação gasosa em fibras ocas poliméricas**. Dissertação de M.Sc., COPPE/URJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SIAGIAN, U. W. R., RAKSAJATI, A., HIMMA, N. F., et al. "Membrane-based carbon capture technologies: Membrane gas separation vs. membrane contactor", **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 67, n. January, p. 172–195, 2019.
- TEOH, M. M., CHUNG, T. S. "Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF-PTFE hollow fiber membranes", **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 2, p. 229–236, 2009.
- WANG, M., LAWAL, A., STEPHENSON, P., et al. "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609–1624, 2011.
- WANG, R., ZHANG, H. Y., FERON, P. H. M., et al. "Influence of membrane wetting on CO<sub>2</sub> capture in microporous hollow fiber membrane contactors", **Separation and Purification Technology**, v. 46, p. 33–40, 2005.
- YAMPOLSKII, Y., FREEMAN, B. "Evolution of Natural Gas Treatment with Membrane Systems". In: Lloyd S. W., **Membrane Gas Separation**. Chapter 15, 1 ed., John Wiley & Sons, Ltd., United Kingdom, 2010.
- YAN, S. ping, FANG, M. X., ZHANG, W. F., et al. "Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting", **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 5, p. 501–511, 2007.
- YEO, Z. Y., CHEW, T. L., ZHU, P. W., et al. "Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review", **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 282–298, 2012.
- ZHANG, Z., YAN, Y., ZHANG, L., et al. "Hollow fiber membrane contactor absorption of CO<sub>2</sub> from the flue gas: review and perspective", **Global NEST Journal**, v. 16, n. 2, p. 354–373, 2014.