

RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS DE CORRENTES  
GASOSAS POR PERMEAÇÃO DE VAPOR

Walter Bom Braga Junior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO 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.

Aprovada por:

---

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Dr. Cláudio Patrício Ribeiro Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

BRAGA JUNIOR, WALTER BOM

Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis de correntes gasosas por Permeação de Vapor [Rio de Janeiro] 2007

XVII, 107 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Permeação de vapor
2. Recuperação de COVs

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Eu dedico este trabalho aos meus pais Walter e Dilma, co-autores em tudo na minha vida, aos meus irmãos Alexandre e Rodrigo, cúmplices das minhas vitórias e ao meu tio Walmi, meu grande incentivador.

## **AGRADECIMENTOS**

Deixo aqui os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores Cláudio Habert e Cristiano Borges, pela indiscutível competência e dedicação, na transmissão de conhecimentos, ao Dr. Cláudio Patrício pelas valorosas contribuições.

À minha família pelo apoio incondicional em todos os instantes, a Marluce de Almeida e Daniela Tavares pelas constantes palavras de incentivo.

Aos amigos da turma de mestrado 2005, pela ajuda imprescindível nos momentos difíceis, em especial a Luiz Fernando, Eduardo Lemos, Rogério e Liana.

Aos meus amigos do PAM, que me receberam calorosamente e sempre ajudaram quando necessário. Gostaria de agradecer em especial a Silvana, Carol Trindade, Carol Costa, Luzia, Fred, Kátia, Aline, Priscila, Katarine, Gleiciane, Roberto Bob, Avani e Jane.

À CAPES pela 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.)

## RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS DE CORRENTES GASOSAS POR PERMEAÇÃO DE VAPOR

Walter Bom Braga Junior

Março/2007

Orientadores: Alberto Cláudio Habert  
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

As perdas de hidrocarbonetos voláteis por evaporação na indústria química constituem um sério problema ambiental, sendo em particular mais acentuado no carregamento e transporte de gasolina. Além de atender às exigências das novas legislações, a recuperação desses produtos representa um desafio atual. Este trabalho desenvolveu um estudo da utilização de membranas poliméricas de fibra oca na recuperação de vapores de hidrocarbonetos, visando à obtenção de dados que permitam uma avaliação tecnológica. Um sistema de permeação em fase vapor foi montado com módulos de fibras ocas para avaliar as influências das principais variáveis de operação, incluindo-se o regime e a forma de escoamento da corrente de alimentação (externa e interna às fibras). Entre vários componentes da gasolina, o hexano mereceu mais destaque, e os principais parâmetros calculados foram: o coeficiente de transferência de massa ( $K_G$ ) e o grau de recuperação. Ficaram evidenciadas as condições em que os efeitos da polarização de concentração e da plastificação são mais acentuados. A modelagem do processo, validada com os dados experimentais, foi bem sucedida e permitiu análise do potencial do processo. Este se revelou eficiente nos objetivos propostos permitindo recuperações de até 98% dos hidrocarbonetos voláteis usando uma membrana de polidimetilsiloxano.

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

RECOVERY OF VOLATILE HYDROCARBONS IN GASEOUS STREAMS BY  
VAPOR PERMEATION

Walter Bom Braga Junior

March/2007

Advisors: Alberto Cláudio Habert  
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

Industrial hydrocarbon vapors lost to the atmosphere are becoming a serious environmental threat, particularly in the case of fuel shipment and transportation. Complying with new regulations in addition to recovering valuable products is an actual challenge. This work investigated the utilization of polymeric hollow fibers in the recovery of hydrocarbon vapors in order to obtain data for a preliminary evaluation of the technology. A vapor permeation experimental setup with hollow fiber modules was used to evaluate the influence of operational variables, including flow regime and location feed (shell or fiber side). Among several fuel components examined, hexane was chosen as a standard for the determination of mass transfer coefficients (Kg) and degree of recovery. Effects of concentration polarization and membrane plasticization were observed. Experimental data allowed a successful process modeling, and a confident preliminary process analysis. Recovery of hydrocarbon vapors up to 98% is feasible using polydimethylsiloxane hollow fibers.

## ÍNDICE

<b>1. - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1) Contextualização .....	1
1.3) Aplicações da permeação de vapor por membrana .....	8
1.4) Objetivos e estrutura do trabalho .....	10
<b>2. - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>12</b>
2.1) Processos de separação por membranas.....	12
2.2) Processo de permeação de gases e vapores.....	16
2.3) Polarização de Concentração - Efeito da camada limite .....	21
2.4) Efeito das Variáveis Operacionais na Permeação de Vapor .....	24
2.4.1) Vazão de alimentação.....	24
2.4.2) Concentração da alimentação.....	25
2.4.3) Pressão do permeado.....	25
2.5) Tipos de Membrana Utilizadas na Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis ..	27
2.6) Modelagem matemática da permeação de vapor .....	32
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1) Confeção dos módulos de permeação .....	35
3.2) Caracterização dos módulos de permeação.....	36
3.3) Sistema de permeação de vapor .....	38
3.4) Ensaio com hexano .....	41
3.4.1) Metodologia experimental .....	41
3.4.2) Procedimento de cálculo dos parâmetros de avaliação do sistema.....	42
3.5) Ensaio com pentano e heptano .....	44
3.6) Ensaio com gasolina .....	45
3.7) Simulação do processo de permeação de vapor .....	45
<b>4. - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
4.1) Ensaio com hexano .....	48
4.1.1) Influência das variáveis operacionais.....	50
4.1.1.1) Efeito da hidrodinâmica .....	50
4.1.1.2) Efeito da composição de alimentação .....	54
4.1.1.3) Efeito da pressão do permeado.....	60
4.1.1.4) Efeito da temperatura .....	61
4.1.2) Comparação entre os resultados dos ensaios com pentano, hexano, heptano e gasolina.....	64
4.2) Validação do modelo matemático .....	69
4.3) Simulação da permeação de vapor .....	76
4.3.1) Estudo da influência das variáveis operacionais.....	76
4.3.2) Contextualização do sistema de permeação de vapor em aplicações.....	87
<b>5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>95</b>
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>98</b>
<b>APÊNDICE A - Resultados Preliminares.....</b>	<b>103</b>

**APÊNDICE B ..... 106**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fotografia de neblina (“smog”) fotoquímica na cidade de Los Angeles - EUA (EPA, 1999).....	2
Figura 1.2 - Esquema simplificado de uma unidade de recuperação de COVs por permeação de vapor em postos de combustíveis.....	8
Figura 1.3 - Esquema simplificado do sistema de recuperação de COVs por permeação de vapor, instalados na base de carregamento.....	9
Figura 2.1- Representação esquemática dos PSM.....	13
Figura 2.2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintética (HABERT <i>et al</i> 2006).....	14
Figura 2.3 - Mecanismo sorção e difusão (HABERT <i>et al</i> , 2006).....	17
Figura 2.4 - Tipos de isotermas de sorção em membranas poliméricas: (a) ideal; (b) com inchamento; (c) modelo dupla sorção.....	20
Figura 2.5 - Representação esquemática do filme estagnado adjacente à superfície da membrana (WIJMANS <i>et al</i> , 1996 ). .....	22
Figura 2.6 - Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração no filme estagnado adjacente à membrana (WIJMANS <i>et al</i> , 1996).....	22
Figura 2.7 – Esquema simplificado do módulo de membranas de fibras ocas ( BAKER, 2004.).....	31
Figura 2.8 - Esquema simplificado do módulo em espiral ( BAKER, 2004.).....	31
Figura 3.1 - Esquema de confecção dos módulos de permeação.....	35

Figura 3.2 - Esquema simplificado do sistema de permeação de vapor: 1 Válvula controladora de pressão, 2 Rotâmetro, 3 Frasco lavador de gás, 4 Válvula agulha, 5 Válvula de três vias, 6 Válvula esfera, 7 Cristalizador, 8 Manômetro, 9 Bomba de vácuo.....	38
Figura 3.3 - Fotografia do sistema de permeação de vapor: 1 Banho térmico, 2 Rotômetros de admissão de nitrogênio, 3 Manômetros, 4 Válvulas esfera, 5 Rotômetro de controle de vazão de alimentação, 6 Estufa com o módulo de membranas.....	39
Figura 3.4 - Curva de calibração para geração de vapor de hexano, para o módulo de 80 fibras. ....	40
Figura 3.5 – Esquema de discretização das equações do balanço diferencial.....	46
Figura 4.1 - Variação da recuperação de hexano em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita pela carcaça, com composição média de 10,5 %.....	50
Figura 4.2 - Variação da recuperação de hexano em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita por dentro das fibras, com composição média de 8,0 %.....	51
Figura 4.3 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita pelo casco, com composição média de 10,5 %.....	53
Figura 4.4 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita por dentro das fibras, com composição média de 8,0 % .....	53
Figura 4.5 - Variação do fluxo de permeado com a composição de hexano na alimentação do módulo feita pelo casco.....	55

Figura 4.6 - Variação do fluxo de permeado com a composição de hexano na alimentação do módulo feita por dentro das fibras. ....	55
Figura 4.7 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função da composição de hexano na alimentação do módulo, feita pelo casco.....	56
Figura 4.8 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função da composição de hexano na alimentação do módulo, feita por dentro das fibras. ....	57
Figura 4.9 - Variação da recuperação de hexano em função da composição de alimentação do módulo, sendo feita pela carcaça.....	58
Figura 4.10 - Variação da recuperação de hexano em função da composição de alimentação do módulo, sendo feita por dentro das fibras. ....	59
Figura 4.11 - Variação do fluxo permeado em função da pressão do permeado. ....	60
Figura 4.12 - Variação da recuperação de hexano em função da pressão do permeado.	61
Figura 4.13 - Variação do fluxo de permeado com a temperatura de operação. ....	62
Figura 4.14 - Variação do coeficiente global de transferência de massa com a temperatura de operação.....	63
Figura 4.15 - Variação da recuperação de hexano em função da temperatura de operação.....	64
Figura 4.16 Perfil de composição da emissão de VOC e da gasolina líquida (SOUZA, 2004).....	65
Figura 4.17 - Comparação dos dados experimentais e calculados para a recuperação de hexano com a alimentação ocorrendo por dentro das fibras. ....	70

Figura 4.18 - Comparação dos dados experimentais e calculados para a recuperação de hexano com a alimentação ocorrendo pelo casco.....	70
Figura 4.19 Comparação entre os dados experimentais de $K_G$ e aqueles estimados pelo modelo de resistência em série modificado (Equação 4.1). .....	74
Figura 4.20 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento da área de permeação, em diferentes números de Reynolds. Alimentação por dentro das fibras nas seguintes condições: Vazão = 2 m <sup>3</sup> /h, Concentração = 15% molar, Pressão = 1 atm....	77
Figura 4.21 - Simulação da coeficiente global de transferência de massa para o hexano com o aumento do números de Reynolds, para alimentação por dentro das fibras e pelo casco. Alimentação: Vazão = 2 m <sup>3</sup> /h, Concentração = 15% molar, Pressões: alimentação = 1 atm permeado= 0 cmHg.....	78
Figura 4.22 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento do comprimento do módulo, utilizando diferentes modos de alimentação. Alimentação nas seguintes condições: Vazão = 10 m <sup>3</sup> /h, Concentração = 15% molar, Pressões: Alimentação = 1 atm Permeado=0 cmHg .....	79
Figura 4.23 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento da pressão do permeado, utilizando diferentes pressões para a alimentação. Alimentação nas seguintes condições: Vazão = 5 m <sup>3</sup> /h, Concentração = 15% molar, Re = 100, Ap= 4,35 m <sup>2</sup> .....	81
Figura 4.24 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento da área de membrana, utilizando diferentes pressões no lado permeado. Alimentação: Vazão = 5m <sup>3</sup> /h, Concentração = 15% molar, Pressão da alimentação = 0,5 atm, Re = 100 .....	82
Figura 4.25 - Simulação da variação na pressão parcial de hexano na alimentação e no permeado com o aumento da área de membrana. Condições de operação: Vazão= 5m <sup>3</sup> /h, Concentração= 15% molar, Re= 100, Pressões: alimentação= 0,5 atm permeado= 2 cmHg .....	83

Figura 4.26 - 16 Simulação da variação do fluxo permeado de hexano com o aumento da área de permeação, utilizado membranas com diferentes espessuras (400 e 10 $\mu\text{m}$ ). Condições de operação: Vazão= 5 $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 15% molar, $\text{Re}= 100$ , Pressões: alimentação= 1 atm permeado= 0 cmHg.....	84
Figura 4.27 - Simulação da variação da recuperação de hexano com o aumento da área de permeação, utilizado membranas com diferentes espessuras (400 e 10 $\mu\text{m}$ ). Condições de operação: Vazão= 10 $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 15% molar, $\text{Re}= 200$ , Pressões: alimentação= 1 atm permeado= 0 cmHg.....	85
Figura 4.28 - Simulação da variação da recuperação de hexano com o aumento da pressão de permeado, utilizado membranas com diferentes espessuras (400 e 10 $\mu\text{m}$ ). Condições de operação: Vazão= 10 $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 15% molar, $\text{Re}= 200$ , Pressões: alimentação= 0,5 atm, $A_p=3,87 \text{ m}^2$ .....	86
Figura 4.29 - URV para bases de distribuição ou refinarias: 1 bomba de vácuo, 2 compressor, 3 trocador de calor, 4 separador líquido-gás, 5 bomba de vácuo, 6 condensador.....	88
Figura 4.30 - URV para postos de serviços: 1 compressor, 2 trocador de calor, 3 separador líquido-gás, 4 bomba de vácuo, 5 condensador.....	89
Figura 4.31 - Simulação da variação da recuperação de hexano e de pentano com o aumento da área de permeação para a membrana com espessura de 400 $\mu\text{m}$ . Condições de operação: Vazão= 40 $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 20% molar, $\text{Re}= 200$ (Hexano), 107 (Pentano), Pressões: alimentação (manométrica) = 0,5 atm,(Hexano), 0,8 atm (Pentano), permeado= 1 cmHg.....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Processos de separação por membranas comerciais.....	15
Tabela 2.2 Listas de alguns valores de permeabilidade encontrados na literatura .....	30
Tabela 3.1 - Características dos módulos de permeação. ....	37
Tabela 4.1 – Resultados preliminares da permeação de vapores de hexano. ....	48
Tabela 4.2 Comparação dos resultados obtidos com módulos de permeação com áreas diferentes. ....	49
Tabela 4.3 - Comparação entre os modos de alimentação. ....	52
Tabela 4.4 Ensaios de avaliação da alteração da seletividade com o inchamento da membrana de PDMS.....	59
Tabela 4.5 - Resultados da permeação de vapor de gasolina. ....	66
Tabela 4.6 - Comparação dos resultados dos ensaios com hexano, gasolina e pentano. ....	67
Tabela 4.7 - Comparação entre os resultados da permeação de diferentes hidrocarbonetos. ....	67
Tabela 4.8 Resultados dos ensaios com heptano. ....	68
Tabela 4.9 Resultados dos ensaios com pentano. ....	68
Tabela 4.10 Comparação entre a recuperação experimental e a recuperação simulada, para alimentação por dentro das fibras. ....	71
Tabela 4.11 Comparação entre a recuperação experimental e a recuperação simulada, para alimentação pelo casco. ....	71
Tabela 4.12 Comparação entre a perda de carga experimental e a simulada. ....	72
Tabela 4.13 Parâmetros estimados do modelo de resistência em série. ....	74

Tabela 4.14 Comparação entre a recuperação experimental e simulada utilizando a correlação obtida para $K_G$ , com alimentação por dentro das fibras.....	75
Tabela 4.15 Comparação entre a recuperação experimental e simulada utilizando a correlação obtida para $K_G$ , com alimentação pelo casco.....	75
Tabela 4.16 Características operacionais do sistema de recuperação vapores de gasolina, empregando a membrana com espessura de 400 $\mu\text{m}$ , dimensionado para bases de distribuição. ....	92
Tabela 4.17 Características operacionais do sistema de recuperação vapores de gasolina, empregando a membrana com espessura de 10 $\mu\text{m}$ , dimensionado para bases de distribuição. ....	93
Tabela 4.18 Características operacionais do sistema de recuperação vapores de gasolina, empregando a membrana com espessura de 10 $\mu\text{m}$ , dimensionado para postos de combustíveis. ....	94
Tabela 0.1 Resultados dos ensaios realizados no módulo de 10 fibras.....	103
Tabela 0.2 Resultados dos ensaios realizados no módulo de 10 fibra .....	104
Tabela 0.3 - Resultados dos ensaios realizados no módulo de 10 fibra .....	105

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de permeação, $m^2$
c	concentração mol, $m^{-3}$
$d_f$	diâmetro interno das fibras
D	coeficiente de difusão, $m^2 s^{-1}$
F	vazão, $mol s^{-1}$
J	fluxo de permeado, $mol m^{-2} s^{-1}$
K	coeficiente de transferência de massa, $m s^{-1}$
$n_f$	número total de fibras
$n_p$	número de componentes permeáveis na alimentação
p	pressão parcial, Pa
P	pressão, Pa
$\Delta P$	queda de pressão, Pa
PDMS	polidimetilsiloxano
R	coeficiente de rejeição definido pela Eq. (2.1)
RD	recuperação
Re	número de Reynolds
S	coeficiente de sorção
T	temperatura, K
w	massa molar $kg m^{-3}$
Y	fração molar da fase vapor
z	eixo axial ao escoamento, m

### Letras Gregas

$\alpha$	seletividade ideal definida pela Eq. (2.2)
$\beta$	fator de enriquecimento definido pela Eq. (2.3)
$\gamma$	espessura da membrana, m
$\Lambda$	permeabilidade, $mol m^2 s^{-1} Pa^{-1}$
$\mu$	viscosidade dinâmica, Pa s
$\rho$	densidade, $kg m^3$

### Subscritos

G	global
H	hexano
i	componente
in	entrada da alimentação
L	camada limite
m	membrana
out	saída da alimentação

### Sobrescritos

A	alimentação
P	permeado
'	interface alimentação/membrana
"	interface membrana/permeado
i	componente i

## 1. - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1) Contextualização

A preocupação em torno das emissões atmosféricas está cada vez mais em pauta no planejamento das metas ambientais das indústrias petroquímicas e refinarias, principalmente nos Estados Unidos e na Comunidade Européia, onde a legislação ambiental é rigorosa, e estreita-se cada vez mais no sentido de minimizar as emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs). Estas emissões constituem uma importante parcela dos impactos provocados ao meio ambiente pela indústria do petróleo.

Os COVs podem ser definidos como substâncias orgânicas, cujas pressões de vapor a temperatura ambiente são maiores que 70 Pa (0,01 psia, 0,5 mmHg) e os pontos de ebulição na pressão atmosférica são inferiores a 260 °C, e quando emitidos para a atmosfera podem participar de reações fotoquímicas, bem como representam risco à saúde.

No Brasil, as leis ambientais ainda são incipientes no que tange ao controle dessas emissões, entretanto esse deve ser o próximo passo na elaboração de uma legislação ambiental mais eficiente e abrangente.

As emissões de hidrocarbonetos voláteis ocorrem em todas as etapas durante o processamento do petróleo, porém os maiores volumes de emissão são atribuídos às etapas de carregamento e comercialização, por causa da movimentação de grandes quantidades de derivados leves e voláteis (por exemplo, gasolina e álcool etílico) e pela contínua liberação proporcionada pelas saídas de exaustão (“vents”) dos reservatórios dos postos de serviços.

O principal risco ambiental das emissões de COVs é a formação de neblina (“smog”) fotoquímica causada pela reação dos hidrocarbonetos voláteis com óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), catalisada pela radiação solar (Figura 1.1). A neblina fotoquímica é freqüentemente observada em grandes cidades como São Paulo, Tóquio e Los

Angeles, e consiste de uma névoa densa, altamente oxidante, de coloração marrom avermelhada e composta, principalmente, pelo ozônio e o nitrato de peroxiacetila (NPA).

O ozônio na estratosfera é muito importante porque nos protege da elevada incidência da radiação ultravioleta, mas alta concentração no nível do solo representa um sério problema ambiental por ser o ozônio altamente tóxico. A elevada capacidade oxidativa do ozônio o torna capaz de modificar o equilíbrio químico ambiental de ecossistemas, alterando a bioquímica das plantas. Estudos mostram que a concentração de ozônio existente nas grandes cidades pode afetar a produção agrícola, reduzindo a safra de forma discreta, mas economicamente significativa. Na Europa uma redução de 5% da produção agrícola está associada às concentrações de ozônio de  $6 \text{ mg/m}^3$ . Nos EUA a Agência de Proteção Ambiental (EPA) estimou perdas agrícolas anuais causadas pelo ozônio em 500 milhões de dólares (EPA, 2006 *apud* CETESB, 2005).



**Figura 1.1 – Fotografia de neblina (“smog”) fotoquímica na cidade de Los Angeles - EUA (EPA, 1999).**

Com o objetivo de prevenir a formação da neblina fotoquímica, os EUA e a União Européia, que representam o conjunto dos países com maior índice de emissão, promoveram atualizações em suas legislações ambientais incluindo limites de emissões de COVs. Os EUA têm se recusado a seguir diretrizes mais rígidas, mas através da emenda de lei (“*Clean Air Act Amendments*” - CAAA ) de 1990, procuraram dar maior ênfase ao controle de poluentes causadores de chuva ácida e à redução de ozônio na

atmosfera. A União Européia aprovou, em 1995, a diretiva 94/63/EC, cuja principal prerrogativa foi estabelecer o controle de emissões da gasolina automotiva em todo ciclo de produção nas refinarias e nos postos de abastecimento (SOUZA, 2004).

A medida Européia teve início em 1996 e era composta de três etapas com duração de três anos cada etapa. Na primeira fase (1996 a 1998) foi determinado o carregamento de caminhões tanques exclusivamente pelo fundo (“*bottom loading*”) e a instalação de unidades de recuperação de vapores (URV) nos terminais de distribuição de movimentação superior a 150.000 t/ano. Na segunda fase (1999 a 2001) a instalação de URV foi imposta a terminais com movimentação acima de 25.000 t/ano, e na terceira (2002 a 2004) incluiu os terminais com movimentação maiores que 10.000 t/ano. No entanto, em terminais com movimentação inferior a 25.000 t/ano foi permitida a instalação de sistemas de balanço de vapor, que possibilitam interligar os caminhões aos tanques de armazenagens, em lugar das URVs. Nessa última situação, a maior parte dos vapores contidos no caminhão tanque são enviados para o reservatório da base de distribuição ao invés de serem lançados na atmosfera.

O limite de emissão fixado pela União Européia foi de 35g de COVs/m<sup>3</sup> de gasolina carregado. Já a Alemanha adotou um limite mais rigoroso que a União Européia fixando o valor em 0,15 g de COVs/m<sup>3</sup>. Nos EUA, a EPA estabeleceu o limite de 10g de COVs/m<sup>3</sup> de gasolina carregada (SOUZA, 2004; PEZOLT, 1997).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é o órgão responsável por gerir a legislação ambiental, não possui nenhuma resolução que aborda a emissão de COVs, contudo iniciativas regionais estão sendo implementadas com base no Artigo 225 da Constituição Federal, que através do princípio da precaução, permite aos órgãos ambientais estabelecerem algum controle sobre as emissões de hidrocarbonetos.

O estado de São Paulo através da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e por meio do Decreto 50.753 de 2006 estabeleceu o limite para emissões de COVs em 40 t/ano e criou classificações para as áreas (sub-regiões) de monitoramento da poluição atmosférica. As sub-regiões podem ser classificadas como: saturadas (SAT), em vias de saturação (EVS) e não saturada (NS). A classificação é

feita de acordo com as medidas da qualidade do ar em comparação com os padrões estabelecidos. Nas áreas tidas como saturadas e em vias de saturação a CETESB estabelece um programa de redução de emissões atmosféricas (PREA) aos empreendimentos que se encontram em operação. Os empreendimentos em áreas não saturadas, mas que possuem o total de emissões anuais superior ou igual ao estabelecido como limite (Anexo 11 do decreto), também farão parte do PREA.

O PREA condiciona a renovação da licença de operação de um determinado empreendimento ao cumprimento de metas de redução e a compensações, na forma de créditos, que podem ser adquiridos ou realizados em outro empreendimento dentro da mesma área.

O manual para aplicação do Decreto 50.753/06, que tem por finalidade divulgar e esclarecer as novas obrigações legais cita, como exemplo de geração de créditos e metas de redução, a implantação de sistemas de recuperação de vapores em postos de gasolina:

*“Se for implementado um sistema de recuperação de vapores orgânicos, para cada litro de gasolina comercializada, deixará de ser emitido para atmosfera cerca de 1,3g de compostos orgânicos voláteis (COVs), precursores da formação de ozônio na atmosfera. Considerando que todos os COVs emitidos na transferência de combustíveis são hidrocarbonetos, excluindo o metano, num posto com 8 bombas e quatro tanques subterrâneos, com movimentação anual de 2 milhões de litros, poderão ser obtidos créditos de emissões de 2,6 toneladas de VOCs por ano.”*

Além da preservação ambiental e da necessidade de se reduzir a exposição das pessoas aos COVs, as grandes perdas financeiras envolvidas nessas emissões também motivam sua minimização e a recuperação das mesmas.

No Brasil, pouco se tem pesquisado a respeito das emissões de COVs, porém um estudo de caráter exploratório, realizado na base de carregamento da refinaria de Mataripe na Bahia, estimou um fator de emissão de 200g de COVs/m<sup>3</sup> de gasolina do tipo C carregada pelo bocal superior do caminhão tanque (SOUZA, 2004). Como o carregamento pelo bocal superior do caminhão tanque é amplamente utilizado no país, e

o consumo anual de gasolina do tipo C no Brasil é de cerca de 23.542.000 m<sup>3</sup>/ano (Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2006 – ANP). A quantidade anual emitida de COVs somente nos terminais de distribuição, durante o processo de carregamento, é de aproximadamente 4.708 t/ano o que corresponde a um volume de 7.521 m<sup>3</sup>/ano, (considerando a densidade do vapor condensado como 626 kg/m<sup>3</sup>). Este volume equivale a 251 caminhões de 30 m<sup>3</sup> cada.

A etapa de descarregamento da gasolina nos postos de serviço também provoca emissão elevada de vapores saturados para a atmosfera, equivalente ao volume descarregado no reservatório do posto. Outro processo responsável por emissões de substâncias voláteis da gasolina é o alívio de pressão dos reservatórios subterrâneos através do respiro dos tanques (“vents”). Uma estimativa preliminar (Apêndice C) indicou um fator de emissão para a etapa de descarregamento de 1,40 kg/m<sup>3</sup> de gasolina descarregada e para a etapa de abastecimento, através dos respiros, de 1,37 kg/m<sup>3</sup> de gasolina vendida. Todo o volume de gasolina consumido no país passa pelas etapas de carregamento, descarregamento e venda gerando uma emissão total de 69.920 t/ano, que equivale a 111.693 m<sup>3</sup>/ano. Esse volume corresponde a uma perda (considerando o preço da gasolina C de R\$2,00/litro) de 223,39 milhões de Reais por ano, além dos prejuízos causados ao meio ambiente que são difíceis de mensurar, e certamente mais significativos.

Não só a indústria do petróleo provoca as emissões de COVs. As indústrias de tintas e vernizes também participam com uma expressiva parcela para o agravamento do problema. A contribuição das indústrias de tintas e vernizes não se restringe às ocasionadas pelos processos de produção, envasamento e transporte dos produtos. Ocorrem emissões inerentes ao próprio uso dos produtos, uma vez que grande parte das tintas e vernizes utiliza solventes orgânicos em suas composições. Cabe também aos grandes usuários desses insumos, como indústria automobilística e grandes industriais em geral, tomarem medidas que visem minimizar e recuperar essas emissões.

Não existe no país um inventário nacional das emissões atmosféricas, em especial, das emissões de COVs, porém estimativas estaduais dão uma idéia da natureza do problema. PIRES em 2005 realizou um inventário das emissões atmosféricas de fontes fixas no Estado do Rio de Janeiro (RJ). O trabalho se baseou em dados da

FEEMA de 2004, e revelou que são emitidos no RJ cerca de 25.850 toneladas por ano de COVs (fonte fixas). Desse total emitido 21.790 t/ano são provenientes de fontes difusas, como movimentação e estocagem de líquidos voláteis, sendo a maior contribuição, cerca de 80%, proveniente principalmente dos processos de estocagens e transferência de líquidos orgânicos e das emissões próprias de processos industriais, como a fabricação de tintas e vernizes.

As elevadas emissões de COVs somadas à timidez das políticas públicas de levantamento, monitoramento e de redução das emissões, já se manifestam sob a forma de elevada concentração de ozônio em grandes centros do país como São Paulo e Rio de Janeiro. A CETESB em seu relatório anual sobre a qualidade do ar constatou que houve em 2005, cinquenta e uma ultrapassagens do padrão de concentração de ozônio ( $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em todo o Estado. Este quadro levou à classificação de 141 municípios como áreas saturadas em ozônio, sendo que São Paulo é formado por 154 municípios. No Rio de Janeiro, LA ROVERE *et al.* (2002) realizaram um estudo de monitoramento das concentrações dos poluentes atmosféricos, que constatou que no período de 1999 a 2001 houve várias violações aos limites do padrão de concentração de ozônio.

O crescimento do país é um compromisso nacional, e este leva ao aumento da produção e consumo de produtos que impactam o meio ambiente com emissões de COVs (combustíveis, solventes, tintas, vernizes e petroquímicos em geral), podendo levar a um cenário de elevadas concentrações de ozônio nas grandes cidades do país. Essa situação pode desencadear medidas emergenciais, que por definição, apresentam elevada eficiência em prazos estreitos, porém possuem custos muito elevados, podendo até comprometer o próprio crescimento econômico. A alternativa será introduzir, a partir de agora e de forma gradativa, medidas eficientes para diminuição das emissões e para recuperação de COVs, garantindo que o crescimento econômico não produza o agravamento do bem estar sócio-ambiental.

## 1.2) Tecnologias de recuperação de COVs

Existem várias tecnologias para recuperação de vapores orgânicos, em geral, compostas de duas etapas: separação dos hidrocarbonetos e liquefação dos mesmos. As principais técnicas de recuperação de hidrocarbonetos são:

- ❖ Adsorção
- ❖ Absorção
- ❖ Condensação
- ❖ Permeação de vapor

O processo de adsorção ocorre em um leito de carvão ativado, onde o hidrocarboneto adsorve na superfície do carvão, sendo posteriormente dessorvido pela aplicação de vácuo e encaminhado a um condensador. A desvantagem do processo é a operação em batelada e o grande volume do leito de carvão.

Na absorção, os hidrocarbonetos são absorvidos por um solvente em uma torre de absorção. Para gasolina utiliza-se querosene entre  $-25\text{ °C}$  e  $-30\text{ °C}$ , o qual é aquecido após a absorção em uma torre de dessorção, seguido da condensação dos vapores recuperados (CONCAWE, 1999). A principal desvantagem deste processo é o elevado custo operacional e a baixa eficiência quando se dispõe de uma grande variedade de constituintes, pois o solvente raramente absorverá todos.

O processo de liquefação direta consiste em resfriar a corrente de vapor em uma unidade de refrigeração mecânica, onde são condensados cerca de 80-90% dos vapores de hidrocarbonetos, e o restante é enviado a uma unidade de refrigeração por nitrogênio líquido que condensará a fração de hidrocarboneto residual da corrente de vapor (CONCAWE, 2002b). As principais desvantagens do processo são: o alto custo operacional e de manutenção das unidades de refrigeração, além da necessidade constante de parada para descongelamento o que obriga a existência de duas unidades em paralelo.

No processo de permeação de vapor a recuperação dos COVs ocorre por permeação através de uma membrana seletiva. A força-motriz é a diferença de pressão parcial através da membrana, que produz a corrente de permeado, rica em hidrocarbonetos. O permeado pode ser enviado a um condensador ou retornar ao reservatório de combustível. O processo por membrana pode ser aplicado em correntes com uma ampla faixa de concentração e vazão. A eficiência de recuperação pode chegar até 99%. O processo possui ainda, as vantagens da facilidade de instalação e de operação, tornando-o um dos mais promissores para recuperação de vapores de hidrocarbonetos.

### 1.3) Aplicações da permeação de vapor por membrana

O processo de permeação de vapor por membrana pode ser aplicado em todas as fontes de emissões de orgânicos voláteis. Entretanto, uma das aplicações que está mais em evidência atualmente, pelas justificativas apresentadas anteriormente, é a recuperação dos vapores de gasolina liberados pelos respiros (“vents”) dos reservatórios existentes nos postos de combustíveis, como mostra a Figura 1.2.

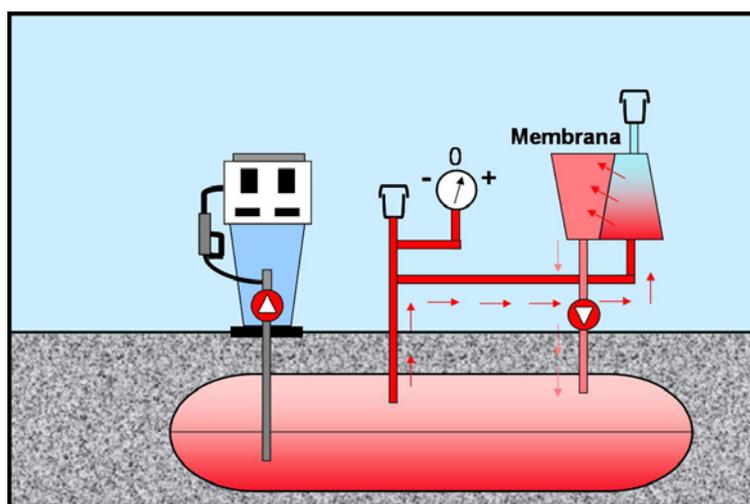
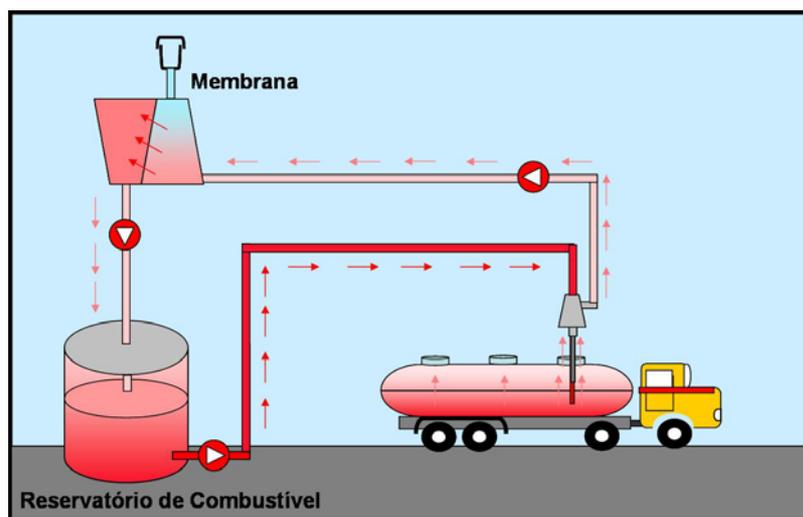


Figura 1.2 - Esquema simplificado de uma unidade de recuperação de COVs por permeação de vapor em postos de combustíveis.

Outra aplicação interessante é a recuperação dos vapores provenientes da etapa de carregamento nas refinarias e nas bases de distribuição, como mostra a Figura 1.3. Neste caso, os vapores que saem do caminhão durante o carregamento são bombeados por um bocal instalado um pouco acima do braço de carregamento e enviados para o sistema de permeação. Nesse sistema os vapores de hidrocarbonetos são separados e concentrados, a corrente de permeado retorna ao reservatório e o a corrente de ar isenta de hidrocarbonetos é descartada para atmosfera.



**Figura 1.3 - Esquema simplificado do sistema de recuperação de COVs por permeação de vapor, instalados na base de carregamento.**

Os sistemas de permeação por membrana podem ser elaborados de acordo com a fonte de emissão, além dos exemplos citados é possível aplicá-los nas etapas de produção e envasamentos de tintas e vernizes, nos processos de pinturas industriais, na etapa de secagem durante a produção de polímeros ou em qualquer processo que produza uma corrente de COVs em quantidades que sejam prejudiciais ao meio ambiente. O componente mais importante do sistema é a membrana, que deve ser preparada a partir da seleção e avaliação do material polimérico. Entretanto, o estudo das características de transporte (permeabilidade e seletividade) é fundamental para obter eficiência elevada para o processo.

#### **1.4) Objetivos e estrutura do trabalho**

No Brasil não existe nenhum estudo que tenha avaliado as características técnicas que as URVs devam apresentar para operar dentro de uma relação favorável de custo/benefício. Esta dissertação tem como objetivo estudar o processo de permeação de vapor na recuperação de vapores de gasolina, investigando o efeito das principais variáveis operacionais e obtendo dados que permitam a modelagem e simulação do processo. O desempenho e a estabilidade de permeadores com fibras ocas de poli(dimetil siloxano), PDMS, foi avaliado em uma faixa ampla de concentrações, pressões e vazões. Desta forma, espera-se ampliar conhecimentos científico e tecnológico sobre o processo, contribuindo para sua eventual utilização em escala comercial.

Além desta introdução esta dissertação possui mais cinco capítulos, como o descrito a seguir:

O Capítulo II apresenta os principais conceitos teóricos dos processos de separação por membranas, em especial da permeação de vapor. Com base na literatura o modelo de sorção-difusão é apresentado, discutindo-se o efeito da polarização de concentração e os efeitos das variáveis operacionais: vazão de alimentação, concentração de alimentação, pressão do permeado e temperatura. Os tipos mais comumente encontrados de membranas utilizadas para a recuperação de COVs são também apresentados e discutidos.

O Capítulo III descreve a etapa de confecção e caracterização dos módulos de permeação, assim como apresenta e descreve o sistema de permeação de vapor. Os procedimentos dos ensaios com hexano, heptano, pentano e com gasolina são apresentados e discutidos, bem como as metodologias de todos os procedimentos analíticos. A metodologia e desenvolvimento do modelo matemático que foi utilizado para a simulação do processo também são apresentados.

O capítulo IV mostra os resultados obtidos na permeação de vapor de hexano nos módulos de membrana de PDMS, discute a influencia das variáveis operacionais e compara os resultados da permeação de hexano com os da permeação de vapores de

gasolina, pentano e heptano. Este capítulo também apresenta a validação do modelo matemático que descreve o processo, e amplia as discussões sobre a influência das variáveis operacionais contextualizando o processo em possíveis aplicações.

O Capítulo V lista as principais conclusões do trabalho, e cita sugestões para trabalhos futuros sobre o tema. O Capítulo VI contém as fontes bibliográficas utilizadas no trabalho.

## 2. - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta os principais conceitos e definições dos processos de separação por membranas (PSM), bem como algumas de suas aplicações mais usuais. Os processos de permeação gasosa e de vapor, objeto desta dissertação, serão abordados com mais detalhes, listando-se as aplicações existentes e as limitações na recuperação de orgânicos voláteis (COV). Posteriormente, alguns aspectos sobre a modelagem e simulação do processo serão discutidos.

### 2.1) Processos de separação por membranas

A partir da década de 60 as primeiras aplicações dos processos de separação por membrana, PSM, foram incorporadas no âmbito industrial. Estes processos utilizam membranas como barreiras seletivas a uma ou mais espécies químicas que se deseja separar. Das inúmeras vantagens atribuídas aos PSM se destacam a economia energética, facilidade de instalação, operação e integração com os processos convencionais.

As membranas podem preparadas de diversos materiais, tais como: polímeros, cerâmicas ou metais. Os polímeros são os materiais mais utilizado devido à facilidade de formação de filmes, baixo preço e variedade de materiais e propriedades. Quanto à forma as membranas podem ser planas ou tubulares. Dentre as tubulares, as fibras ocas apresentam a geometria que confere maior área superficial por volume ocupado, permitindo a confecção de módulos com elevada densidade de empacotamento (área superficial da membrana /volume interno do módulo).

Os PSM, em geral, são classificados de acordo com a força-motriz, sendo que a maioria utiliza uma diferença de pressão com força-motriz, tais como os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa que são utilizados para separar, concentrar, purificar ou fracionar soluções líquidas diluídas. A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a

fração que não atravessa a membrana é chamada de concentrado ou não-permeado (Figura 2.1).

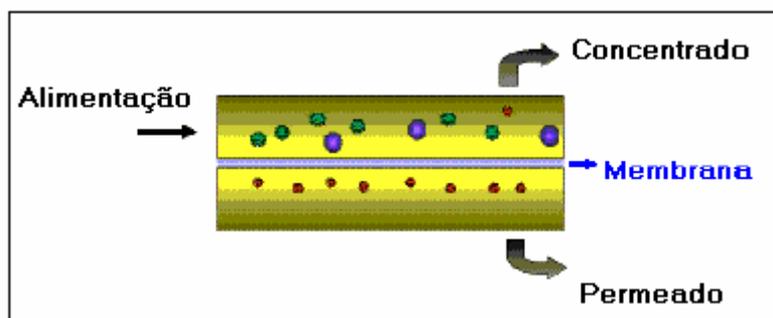


Figura 2.1- Representação esquemática dos PSM.

A diferença entre esses processos está na morfologia da membrana empregada o que implica o tipo de mecanismo de transferência de massa pela membrana. As membranas podem ser classificadas segundo a sua morfologia em duas grandes categorias: densas ou porosas, de acordo com as características da superfície da membrana que está em contato com a solução de alimentação (HABERT *et al*, 2003).

Outro tipo de classificação usual é a divisão entre membranas isotrópicas e anisotrópicas. As membranas isotrópicas possuem a estrutura unicamente densa ou porosa (com poros superficiais de mesmo diâmetro que os poros internos), e as membranas ditas anisotrópicas são constituídas de uma estrutura porosa com uma pele superficial densa ou com poros de diâmetros bem menores que o do suporte. Se a pele for constituída do mesmo material do suporte a membrana é integral, porém se a pele for de outro material a membrana é composta. A Figura 2.2 resume os tipos de morfologias existentes.

A transferência de massa através da membrana geralmente ocorre através do transporte do soluto no sentido do maior para o menor potencial químico, o que caracteriza o transporte passivo. Existem membranas que possuem um transportador dentro da matriz polimérica, o qual pode formar complexos com o soluto no lado da alimentação e liberá-lo no lado do permeado, possibilitando aumento do fluxo de permeado e da seletividade. Este tipo de mecanismo é chamado de transporte facilitado.

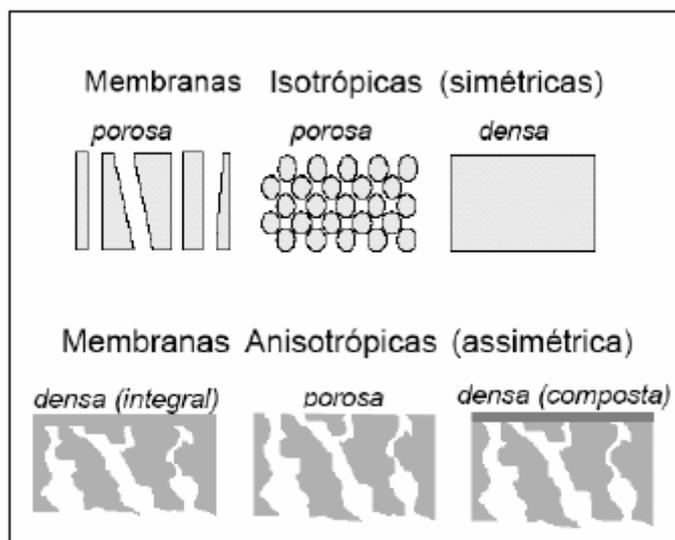


Figura 2.2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintética (HABERT *et al* 2006).

Os processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração utilizam membranas porosas com diferentes tamanhos de poros e o mecanismo de seletividade comum a todos eles é a exclusão por tamanho, ou seja, só passam os componentes com tamanho menor que os poros da membrana. A osmose inversa utiliza membranas densas e o mecanismo de transferência é do tipo sorção e difusão. Neste mecanismo, primeiro ocorre a sorção (ou solubilização) do soluto na matriz polimérica, seguida da difusão através da membrana e da posterior dessorção do soluto para o lado do permeado, sendo assim, a afinidade entre o soluto e a membrana o fator preponderante na seletividade.

Os processos de diálise e eletrodialise utilizam como força-motriz a diferença de concentração, e a diferença de potencial elétrico, respectivamente. Os processos de pervaporação e permeação de gases e vapores, que utilizam a diferença de pressão parcial como força-motriz, completam a lista dos PSM comerciais.

Os processos movidos à diferença de pressão já estão incorporados a processos industriais, geralmente no tratamento de águas. Os demais processos estão sendo apontados como soluções tecnológicas para o novo paradigma industrial, onde as responsabilidades ambientais e sociais figuram como pilares. Dois exemplos desse enfoque é a pesquisa de permeação de gases para seqüestro de carbono e a utilização da pervaporação para remoção de voláteis da água. A Tabela 2.1 sumariza os PSM.

Tabela 2.1 - Processos de separação por membranas comerciais (HABERT *et al*, 2006).

Processo	Força Motriz	Aplicações
Microfiltração	$\Delta P$ (0,5 - 2 bar)	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue.
Ultrafiltração	$\Delta P$ (1 - 7 bar)	Fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração	$\Delta P$ (5 - 25 bar)	Purificação de enzimas, bioreatores a membrana, recuperação de aminoácidos, filtração estéril.
Osmose Inversa	$\Delta P$ (15 - 80 bar)	Dessalinização de águas, concentração de sucos de frutas, desmineralização de águas.
Diálise	$\Delta C$	Hemodiálise - Rim artificial, recuperação de NaOH.
Eletrodiálise	$\Delta V$	Concentrações de soluções salinas, purificação de águas.
Permeação de gases	$\Delta P_{\text{parcial}}$	Recuperação de hidrogênio, separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , fracionamento do ar.
Pervaporação	$\Delta P_{\text{parcial}}$	Desidratação de álcoois, remoção de compostos orgânicos voláteis da água.
Permeação de vapor	$\Delta P_{\text{parcial}}$	Remoção de hidrocarbonetos pesados, recuperação de aromas desidratação de gases.

Os PSM podem ser caracterizados através de dois parâmetros, fluxo de permeado e capacidade seletiva. O fluxo de permeado é definido pela razão entre a vazão de permeado e a área da membrana, já a capacidade seletiva pode ser definida de diversas formas, de acordo com o processo. Os processos que utilizam o gradiente de pressão como força-motriz possuem a capacidade seletiva, em relação a uma dada espécie, expressa através do coeficiente de rejeição (R), definido como a razão entre a diferença da concentração de uma determinada espécie na alimentação ( $C_0$ ) e no

permeado ( $C_p$ ) pela concentração da mesma na alimentação ( $C_0$ ) (Equação 2.1). Para os processos que utilizam membranas densas, como a permeação de gases e a pervaporação, a capacidade seletiva da membrana é determinada pela seletividade ( $\alpha$ ) ou pelo fator de enriquecimento ( $\beta$ ). A seletividade para misturas binárias é definida pela razão entre a relação da composição dos componentes no permeado ( $Y_A/Y_B$ ) e a sua relação na corrente da alimentação ( $X_A/X_B$ ) (Equação 2.2). O fator de enriquecimento é a relação entre a composição do componente mais permeável no permeado ( $Y_A$ ) sobre a composição do mesmo componente na alimentação ( $X_A$ ) (Equação 2.3) (HABERT *et al*,2006).

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \quad (2.1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} \quad (2.2)$$

$$\beta_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (2.3)$$

Para que um PSM tenha aplicação comercial, a membrana utilizada deve possuir fluxo de permeado e seletividade elevados, reduzindo a área de membrana necessária para a separação e, conseqüentemente, favorecendo a viabilidade econômica do processo.

## 2.2) Processo de permeação de gases e vapores

O processo de permeação de gases e vapores ainda está em desenvolvimento para obter aplicações comerciais mais abrangentes. Entretanto, já na década de 80 surgiram as primeiras aplicações industriais de permeação de gases em membranas, tais como: a recuperação de hidrogênio em plantas de amônia, separação de dióxido de carbono do gás natural e recuperação de vapores (BAKER, 2002)

A principal dificuldade para a ampla utilização dessa tecnologia é o alto custo energético associado aos compressores e bombas de vácuo utilizados no processo. Com o desenvolvimento de novos materiais e melhorias nas técnicas de preparo de membranas, espera-se que novas membranas com fluxos de permeado e seletividade elevados consigam reduzir esses custos, ampliando a viabilidade econômica e, conseqüentemente, as suas aplicações.

A recuperação de vapores orgânicos emitidos pelos diversos tipos de indústrias químicas e petroquímicas, por permeação, já existe como aplicação comercial em diversos países do mundo e sua utilização aumenta à medida que a legislação ambiental se torna mais rigorosa.

O transporte de massa através da membrana no processo de permeação de vapor também segue o modelo sorção e difusão, no qual o soluto se dissolve na membrana para, em seguida, difundir e desorver do outro lado, como mostra a Figura 2.3.

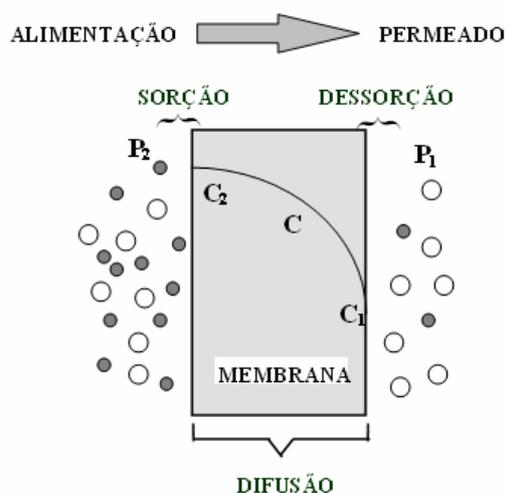


Figura 2.3 - Mecanismo sorção e difusão (HABERT *et al*, 2006).

As etapas de sorção e desorção representam mecanismos termodinâmicos, enquanto a etapa de difusão está associada a aspectos cinéticos. A difusão na matriz polimérica pode ser descrita pela lei de Fick, na qual o fluxo difusivo é expresso pelo produto entre o gradiente de concentração, que é a força-motriz, e o coeficiente de difusão ( $D_i$ ) (Equação 2.4).

$$\bar{J}_i = -D_i \nabla c_i \quad (2.4)$$

A lei de Fick (Equação 2.4) pode ser simplificada considerando o fluxo difusivo unidirecional, perpendicular a superfície da membrana, obtendo a Equação 2.5.

$$J_i = \frac{D_i}{\gamma} (c_i' - c_i'') \quad (2.5)$$

onde  $\gamma$  é a espessura da membrana,  $c_i'$  é concentração na interface alimentação/membrana e  $c_i''$  é a concentração na interface membrana/permeado.

O coeficiente de difusão é dependente das características locais do polímero e do tamanho da molécula que difunde.

Os polímeros podem se encontrar em estados distintos, dentre eles, o estado vítreo e o elastomérico são de especial importância para analisar a relação entre a difusão e a mobilidade segmental das cadeias dos polímeros. Um polímero no estado elastomérico possui elevado grau de rotação dos segmentos da cadeia principal, ou seja, elevada mobilidade segmental, o que conduz a maiores coeficientes de difusão. Polímeros vítreos, por sua vez, não apresentam mobilidade segmental, conseqüência de elevada energia de coesão ou da presença de grupos substituintes volumosos na cadeia polimérica. Dessa forma polímeros vítreos possuem baixa agitação térmica e, por conseqüência, menores coeficientes de difusão.

Quanto maior o tamanho da molécula permeante menor é o coeficiente de difusão. Para se dissolver no polímero, uma determinada espécie terá que se instalar entre as cadeias poliméricas, interagindo com elas, o que diminui a interação entre as cadeias do polímero, distanciando-as. Quanto maior a quantidade de moléculas permeantes, mais acentuado é o distanciamento entre as cadeias, provocando um aumento da difusão. Este fenômeno é conhecido como plastificação ou inchamento (RIBEIRO *et al*, 2004). Como a difusão de uma espécie através da matriz polimérica é dependente dos espaços livres entre as cadeias poliméricas, uma plastificação elevada tem efeito direto no coeficiente de difusão, ou seja, espera-se que o coeficiente de

difusão em sistemas multicomponentes seja diferente dos coeficientes de difusão dos componentes individuais.

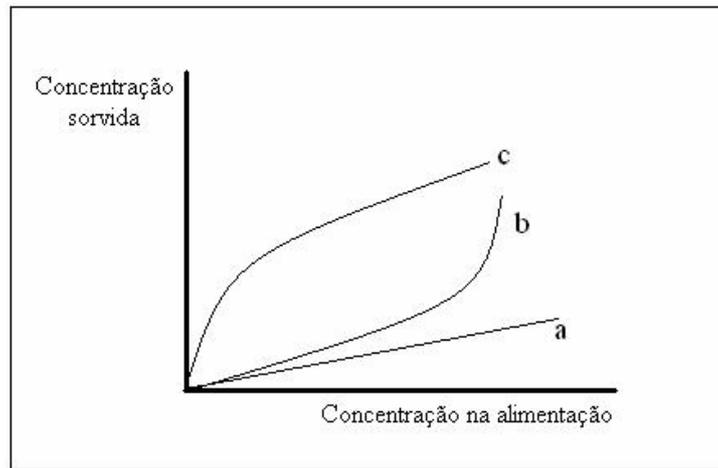
O uso da Equação 2.5 requer os valores da concentração do componente  $i$  nas interfaces da membrana, porém esses valores são muito difíceis de serem obtidos. Entretanto, uma das hipóteses do mecanismo de sorção-difusão é a existência de equilíbrio termodinâmico nas interfaces ( $\mu_{i0}=\mu_{im}$ ) (WIJMANS e BAKER, 1995). Com esta hipótese, a concentração na interface pode ser relacionada com a concentração no seio da solução através de uma equação de estado ou semi-empírica.

A sorção de uma molécula no polímero ocorre, em geral, de três formas distintas que são representadas na forma de isotermas de sorção (Figura 2.4). Na forma ideal a sorção pode ser descrita pela lei de Henry (Equação 2.6), em que a concentração na fase polimérica é representada pelo produto do coeficiente de sorção,  $S_i$  pela concentração na fase gasosa  $c_i^A$ . Neste caso, o coeficiente de sorção é também conhecido como constante de Henry.

$$c_i' = S_i c_i^A \quad (2.6)$$

Em polímeros elastoméricos a sorção normalmente apresenta um desvio da linearidade, o que pode ser relacionado ao inchamento da matriz polimérica. Uma descrição matemática mais precisa deste comportamento geralmente necessita da termodinâmica das soluções poliméricas, tal como a equação de estado de Flory-Huggins.

Em polímeros vítreos a isoterma da sorção é descrita pelo modelo de dupla sorção, no qual admite-se a existência de duas regiões com mobilidade distinta: uma com a sorção descrita pela lei de Henry (Equação 2.6) e outra, com baixa mobilidade segmental, segue o modelo de Langmuir (HABERT *et al*,2006).



**Figura 2.4 - Tipos de isothermas de sorção em membranas poliméricas: (a) ideal; (b) com inchamento; (c) modelo dupla sorção.**

No caso de vapores orgânicos, a sorção em membranas elastoméricas apresenta comportamento caracterizando a influência do inchamento da matriz polimérica. Entretanto, LEEMANN *et al* (1996), utilizando membrana de PDMS para recuperação de vapores de tolueno, observaram que para baixo e médio grau de saturação a sorção pode ser descrita pela lei de Henry. Quando isso é possível, a Equação 2.6 pode ser substituída na Equação 2.5, originando a equação básica dos processos de separação por membranas (Equação 2.7).

$$J_i = \frac{S_i D_i}{\gamma} (c_i^A - c_i^P) \quad (2.7)$$

O produto do coeficiente de sorção ( $S_i$ ) com o coeficiente de difusão ( $D_i$ ) é expresso pela permeabilidade ( $\Lambda_i$ ), e se tratando de misturas gasosas, a concentração pode ser substituída pela pressão parcial do componente ( $p_i$ ). Desta forma, a Equação 2.7 pode ser reescrita como:

$$J_i = \frac{\Lambda_i}{\gamma} (p_i^A - p_i^P) \quad (2.8)$$

A equação 2.8 descreve uma variação linear do fluxo de permeado com a diferença de pressão parcial (força-motriz), sendo  $P_i/l$  denominada coeficiente de

permeabilidade e representa o inverso da resistência da membrana ao transporte dos permeantes. Quando as condições de transferência de massa nas regiões próximas à membrana também oferecem resistência ao transporte, as condições de escoamento passam a influenciar o transporte global.

Para polímeros vítreos o termo de difusão é normalmente dominante, logo a permeabilidade diminui com o aumento do tamanho molecular e moléculas pequenas penetram preferencialmente. O comportamento oposto ocorre em polímeros elastoméricos. Neles o termo de sorção é mais significativo, e a permeabilidade aumenta com o aumento do tamanho da molécula do penetrante.

### **2.3) Polarização de Concentração - Efeito da camada limite**

O atrito de um fluido (líquido ou gás) em escoamento com a superfície da membrana gera uma camada estagnada próximo à superfície da membrana, denominada camada limite (Figura 2.5). Nesta camada as forças viscosas sobrepõem as forças dinâmicas, com ausência de movimento na direção do escoamento, o que reduz o coeficiente de transferência de massa. Embora o filme esteja estagnado em relação ao escoamento, ele possui um fluxo convectivo perpendicular à superfície da membrana, que no regime permanente, é igual ao fluxo de permeado da membrana. Como a membrana é seletiva a uma das espécies, a concentração da espécie que atravessa preferencialmente a membrana é menor próximo à membrana que na interface da camada limite/seio da solução (Figura 2.6 (a)). A manutenção desse gradiente de concentração é garantida pela diferença entre os coeficientes de transferência de massa do seio da solução e da camada limite. O resultado final é a redução do fluxo de permeado e da seletividade uma vez que a concentração próxima à membrana é menor que a concentração do seio da solução.

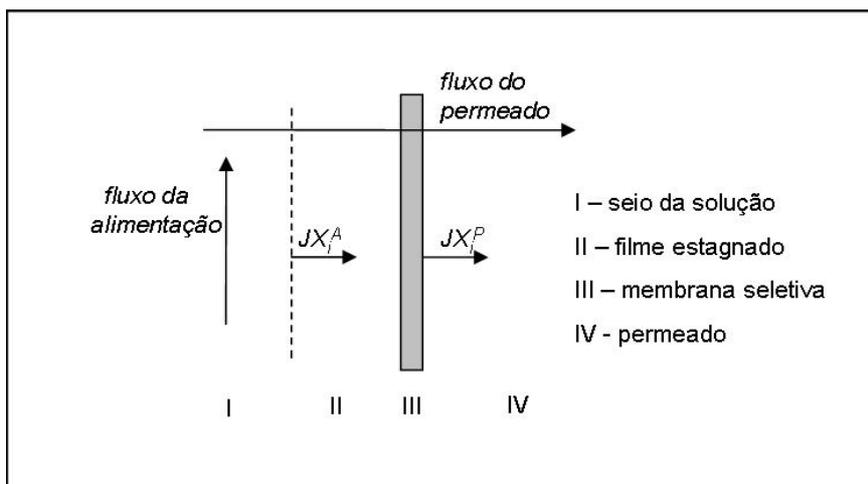


Figura 2.5 - Representação esquemática do filme estagnado adjacente à superfície da membrana (WIJMANS *et al*, 1996 ).

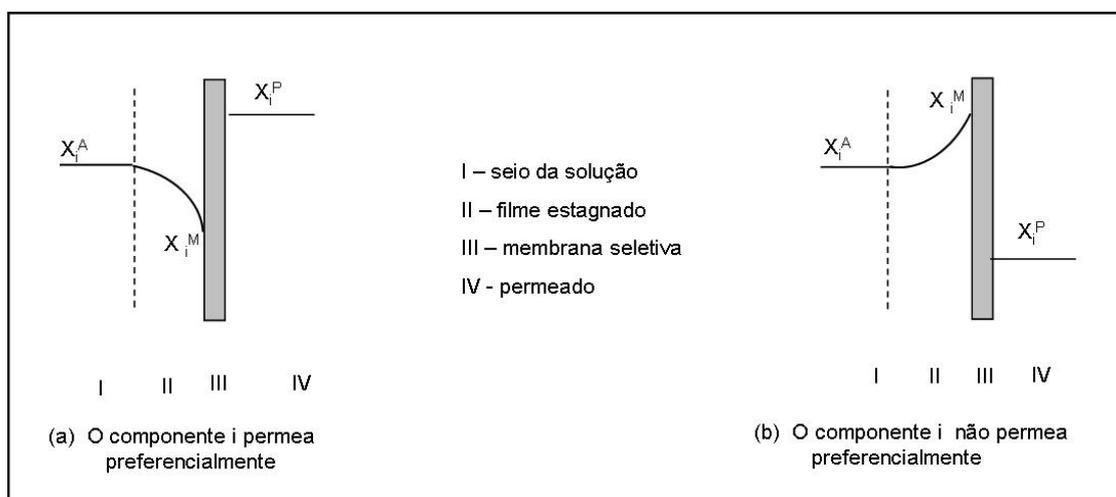


Figura 2.6 - Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração no filme estagnado adjacente à membrana (WIJMANS *et al*, 1996).

Quanto mais acentuado é o gradiente de concentração, mais acentuado é o efeito da polarização, ou seja, o aumento da seletividade da membrana intensifica a polarização. Para diminuir o gradiente de concentração os efeitos dinâmicos devem ser ampliados, promovendo a diminuição da camada limite, o que pode ser obtido em números de Reynolds mais elevados. Nessa situação, devido a redução da espessura da camada limite, há aumento do coeficiente de transferência de massa global da membrana.

O efeito da camada limite é representado de forma simplificada pela teoria do filme, através da definição de um coeficiente de transferência de massa da espécie  $i$  na camada,  $K_L^i$  (Equação 2.9):

$$K_L^i = \frac{D_i^A}{\delta} \quad (2.9)$$

onde  $D_i^A$  é o coeficiente de difusão do componente  $i$  na alimentação e  $\delta$  é a espessura do filme estagnado. O  $K_L^i$  é geralmente obtido experimentalmente ou através de correlações empíricas em função de números adimensionais como Sherwood, Reynolds e Schmidt.

O inverso do coeficiente de transferência de massa é a resistência que o meio oferece ao transporte do componente. Através do modelo de resistências em série a resistência do filme é somada à resistência da membrana e à resistência no lado do permeado, obtendo-se uma resistência global de transferência de massa do processo. Frequentemente, a resistência relativa ao lado do permeado é muito menor que as demais e é desconsiderada (Equação 2. 10).

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_m} \quad (2.10)$$

Por reduzir o fluxo de permeado e a seletividade a concentração de polarização é indesejável em todos os processos de separação por membrana. Nos processos de separação de líquidos, devido à viscosidade e à densidade quando comparados a gases e vapores, o efeito da polarização é muito mais presente. Na permeação de gases, considerando o baixo fluxo de permeado das membranas e o elevado coeficiente de difusão na fase gasosa, a influência do efeito de polarização é pequena. No entanto, LUDTKE *et al* (1998) constataram o efeito de polarização de concentração para números de Reynolds inferiores a 1.500 durante a separação de uma mistura de *n*-butano (2,2%vol.)/nitrogênio com uma membrana composta comercial de PDMS.

A justificativa para a menor suscetibilidade da permeação de gases e vapores à polarização é normalmente atribuída ao maior coeficiente de difusão da fase gasosa. No

entanto, o fluxo difusivo na camada limite é dado pelo produto do coeficiente de difusão pela densidade da alimentação. Se por um lado, o coeficiente de difusão é maior na fase gasosa que na fase líquida, pelo outro a densidade é proporcionalmente menor na fase vapor, o que compensa a diferença entre os coeficientes de difusão (RAUTENBACH e HELMUS, 1994). De fato a justificativa para menor sensibilidade da permeação de gás à polarização provém da menor viscosidade da fase gasosa, o que para uma dada vazão mássica, garante que número de Reynolds maiores sejam alcançados, diminuindo a espessura do filme estagnado (RIBEIRO Jr *et al* 2005).

## **2.4) Efeito das Variáveis Operacionais na Permeação de Vapor**

Nesta seção serão discutidos, com base na literatura, os efeitos de algumas variáveis operacionais sobre o desempenho do processo de permeação de vapor, tais como: vazão e concentração de alimentação, pressão do permeante e temperatura.

### **2.4.1) Vazão de alimentação**

A vazão de alimentação pode influenciar o processo de permeação de vapor de duas formas distintas e contrárias. A primeira forma, presente em todos os processos de separação por membranas, é a influência sobre o tempo de residência, no módulo de membrana, do componente a ser permeado. Para uma determinada área de permeação, vazões elevadas reduzem o tempo de residência e, por conseqüência, a remoção de determinado componente da corrente de alimentação (recuperação = vazão de permeado/vazão de alimentação). Por outro lado, o efeito da polarização de concentração é intensificado em vazões baixas, reduzindo o fluxo permeado e, conseqüentemente, a remoção dos componentes desejados. Por causa da influência antagônica desses dois efeitos, o projeto e operação do sistema de membrana devem considerar a hidrodinâmica da corrente de alimentação dentro dos módulos de permeação.

### 2.4.2) Concentração da alimentação

A influência da concentração é exercida diretamente na força-motriz para a permeação de vapor, já que mantendo-se constante a pressão do permeado e aumentando-se a concentração da alimentação, aumenta-se a diferença da pressão parcial na membrana ocasionando fluxos mais elevados.

Se a membrana sofrer efeito de plastificação por um determinado permeante, este efeito será mais severo à medida que a alimentação for mais rica nesse componente. A plastificação da membrana provoca um aumento da permeabilidade e, conseqüentemente, do fluxo de permeado de todas as espécies, não só do plastificante, podendo acarretar na diminuição da seletividade, como constataram YEOM *et al.* (2002) na permeação de misturas binárias de hidrocarbonetos clorados / nitrogênio em membranas de PDMS. O efeito de plastificação é mais comum em membranas elastoméricas na presença de solventes orgânicos. Como discutido anteriormente, espera-se que o efeito de plastificação seja mais acentuado para moléculas com maiores massas molares, como também verificado por YEOM *et al.* (2002A).

### 2.4.3) Pressão do permeado

Para uma determinada composição e pressão de alimentação quanto menor for a pressão do permeado, maior será a diferença de pressão parcial entre a membrana, que constitui a força motriz da permeação de vapor. Como a pressão do permeado afeta diretamente a força-motriz, tanto o grau de recuperação quanto o fluxo de permeado diminuem com o aumento da pressão do permeado como mostraram, por exemplo, LEEMANN *et al.* (1996). A utilização de pressões reduzidas é facilmente alcançada em escala de laboratório, porém é significativamente onerosa em escala industrial.

Quando se eleva a pressão do permeado, a etapa de dessorção se torna progressivamente mais lenta, o que aumenta a resistência ao processo de transferência de massa através da membrana. Este efeito será mais significativo quanto menor for a pressão de saturação do permeante, uma vez que a pressão do permeado não pode se

igualar à pressão de saturação sob pena de tornar a etapa de dessorção controladora do processo de permeação.

A seletividade normalmente é reduzida pelo aumento da pressão do permeado como mostrou LEEMANN *et al.* (1996). Essa diminuição pode ser explicada pelo acréscimo do inchamento no lado do permeado por causa do aumento da fugacidade dos componentes em maiores valores de pressão.

#### 2.4.4) Temperatura

O efeito da temperatura sobre a permeação de vapor também possui influências antagônicas, intensificadas pelo tipo de interação entre a molécula permeante e a membrana. Por exemplo, a solubilidade de um gás em um determinado polímero depende da proximidade de sua temperatura crítica em relação a temperatura de operação. Desta forma, o aumento da temperatura favorece a mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a solubilização, enquanto o gás torna-se menos condensável (HABERT *et al.*,2006). O aumento da temperatura também facilita a difusão do permeante através das cadeias poliméricas.

A predominância de determinado efeito é definida pela diferença entre a temperatura crítica do componente e a temperatura de operação da permeação. Se a temperatura de operação for maior que a temperatura crítica do componente, o mesmo é considerado gás permanente e a influencia mais significativa do aumento da temperatura de operação será a maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas, provocando aumento da permeabilidade. Este comportamento é observado na permeação do nitrogênio através de membranas elastoméricas (LEEMANN *et al.* 1996; YEOM *et al.*, 2002).

Porém se a temperatura de operação for menor que a temperatura crítica, o componente é condensável e denominado vapor, para o qual o aumento da temperatura provoca a redução da fugacidade, diminuindo a força-motriz. Em geral, esse efeito é mais expressivo que os provocados pelos aumentos da mobilidade segmental, resultando na diminuição da permeabilidade, como constataram LEEMANN *et al.*

(1996) e YEOM *et al.*(2002) na permeação de vapores de solventes orgânicos em PMDS.

Se a corrente de alimentação for composta da mistura binária de um componente condensável com um não condensável (nitrogênio e hidrocarbonetos, por exemplo), o aumento de temperatura tende a diminuir a seletividade, já que a permeabilidade dos componentes tende a se aproximar.

## 2.5) Tipos de Membrana Utilizadas na Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis

Neste tópico serão apresentados os principais materiais e tipo de membranas normalmente utilizadas na permeação de vapores orgânicos, tendo em vista a recuperação dos mesmos. Os artigos, em geral, procuram avaliar a permeabilidade de vários componentes orgânicos em diversos materiais poliméricos.

O PDMS é o material mais utilizado nos trabalhos publicados na literatura (LEEMANN *et al* 1996; YEOM *et al* 2002A), o que se justifica devido à elevada seletividade e permeabilidade aos solventes orgânicos. Porém o elevado grau de inchamento provocado pelos mesmos diminui a resistência mecânica da membrana. Duas estratégias são frequentemente utilizadas para contornar esse problema: aumento do grau de reticulação do polímero e utilização de suporte poroso com alta estabilidade química. A utilização em conjunto dessas técnicas confere a membrana à resistência necessária, sem ocasionar grande diminuição do fluxo de permeado.

Baker *et al.* (1987), avaliaram a permeabilidade de alguns dos principais solventes orgânicos: acetona, tolueno, octano e tricloroetano em diferentes materiais poliméricos com características distintas entre si, tais como: poli(cloreto de vinila) - PVC, poli(dimetil siloxano). - PDMS, poli(cloropreno) - Neoprane, poli(fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno) - Fluorel, polietileno clorosulfonato - Hypalon, poli(acrilonitrílica-co-butadieno) - NBR, e copolímero de policarbonato e silicone. Dentre os polímeros testados, o PDMS e o Neoprane, além de possuírem elevada permeabilidade e seletividade, se destacaram pela capacidade de formar filmes com espessuras reduzidas, o que aumenta o fluxo de permeado.

CHA *et al.* (1997) estudaram a utilização de fibra oca composta, empregando um suporte poroso de polipropileno com uma camada seletiva de silicone para recuperação de alguns solventes orgânicos tais como: tolueno, metanol, acetona e cloreto de metileno. A camada seletiva de silicone possuía 1µm de espessura, e o recobrimento foi realizado através de polimerização iniciada por plasma. Como era de se esperar, a membrana apresentou efeito de plastificação para todos os solventes testados. Em virtude desse efeito tanto a permeabilidade quanto a recuperação foram dependentes da composição de alimentação. Valores de recuperação elevados foram obtidos para todos os solventes testados. Entretanto, a recuperação foi mais eficiente quando a alimentação foi realizada pelo interior das fibras, em comparação pelo modo de alimentação pelo casco.

Resultados semelhantes foram obtidos por GALES *et al.*(2002) num estudo que utilizou uma membrana de fibra oca comercial, constituída de um suporte poroso de poli(éter imida) com uma pele densa de PDMS. A membrana foi adquirida da empresa alemã GKSS e foi testada na recuperação de vapores de acetona, acetato de etila e etanol.

YUJING *et al.* (1997) investigaram a utilização de uma membrana de fibra oca composta com uma camada fina de poli(éter amida) sobre um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno) para recuperação de vapores de gasolina. Foram realizados experimentos com misturas de alguns componentes da gasolina (hexano, ciclohexano e heptano) e com a própria gasolina. Nos ensaios realizados com a mistura ternária a concentração de COVs na corrente de alimentação variou de 5 a 10% mol, correspondendo a concentração de COVs na corrente de permeado entre 70 a 80 % mol. Para a gasolina, com uma alimentação de 21 a 41 % mol foi obtida uma concentração de 70 a 91% mol para o permeado. Estes resultados indicam um substancial enriquecimento dos componentes orgânicos no permeado. Também foram constatados efeitos de plastificação na membrana. Nos experimentos com a mistura binária (COVs + N<sub>2</sub>) o fator de recuperação acompanhou a ordem da facilidade de condensação, onde o heptano obteve maior recuperação, seguido do ciclohexano e do hexano, indicando que a etapa de sorção foi a regente no processo de transferência de massa através da membrana.

Com o objetivo de produzir uma membrana plana anisotrópica integral com elevada estabilidade aos componentes orgânicos, FENG *et al.*(1997) estudaram a preparação de membrana de poli(éter imida) através da técnica de inversão de fases. A membrana obtida pelos autores se mostrou mais permeável que a membrana de silicone comercial (General Elétrica GEA-8685B), para os componentes orgânicos testados: metanol, *n*-pentano, ciclohexano, *n*-heptano e tolueno. Para a maioria dos componentes testados, a seletividade também foi maior. Os autores presumem que a elevada seletividade é causada por efeitos de capilaridade, ou seja, os componentes orgânicos são adsorvidos nos poros superficiais da membrana e depois são transportados por difusão de Knudsen através dos poros para o lado do permeado. Quando a condensação capilar predomina, a permeação de vapores orgânicos se torna muito maior que a do nitrogênio, já que o mesmo não adsorve na superfície. Estes autores relataram também que para a membrana investigada os efeitos das variáveis operacionais foram equivalentes aos observados para as membranas densas. Por exemplo, o fluxo de permeado aumentou com o aumento da concentração da alimentação, e diminuiu com o aumento da pressão do permeado.

A confecção de membranas porosas para separação de gases e vapores, é um processo muito delicado que exige um controle minucioso da morfologia para possibilitar produzir membranas com poros pequenos e regulares. Se existirem na membrana poros com elevado diâmetro, a seletividade cairá drasticamente. Por esta razão todas as membranas comerciais utilizadas na permeação de gases possuem uma camada densa como barreira seletiva.

Alguns valores de permeabilidade encontrados na literatura estão reunidos na Tabela 2.2, para fim de comparação com os valores que serão apresentados no capítulo de resultados e discussões.

**Tabela 2.2** Listas de alguns valores de permeabilidade encontrados na literatura

<b>Autor</b>	<b>Membrana</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>COV</b>	<b>Concentração (% mol/mol)</b>	<b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Permeabilidade (<math>\text{mol/m}^2 \text{ s Pa}</math>)</b>
LEEMANN <i>et al</i> (1996)	PDMS / poli(éter imida) Fibra oca	50 – 80	Tolueno	1,5	30	$2,1 \times 10^{-6}$
YEOM <i>et al</i> (2002)	PDMS - Plana	130 – 160	1.2 - Dicloroetano	1,5	45	$1,2 \times 10^{-7}$
YUJING <i>et al</i> (2005)	poli(éter amida) / poli(flúoreto de vinilideno) Fibra oca	-	Heptano	4	22	$4,8 \times 10^{-8}$
YUJING <i>et al</i> (2005)	poli(éter amida) / poli(flúoreto de vinilideno) Fibra oca	-	Hexano	12	22	$1,2 \times 10^{-8}$
FENG <i>et al</i> (1993)	poli(éter imida) anisotrópica integral / Plana	-	Ciclohexano	30	36	$7,0 \times 10^{-9}$
FENG <i>et al</i> (1993)	poli(éter imida) anisotrópica integral / Plana	-	Heptano	10	36	$1,0 \times 10^{-8}$

No que diz respeito ao tipo de módulo, mais de 80 % das aplicações de membranas na separação de gases e vapores utilizam módulos de fibras ocas (Figura 2.7), cujas principais vantagens são: menor preço, comparando com os módulos em espiral (Figura 2.8), e maior densidade de empacotamento (área de permeação / volume de módulo). Entretanto, segundo Baker *et al.* (2002), em aplicações que possuem partículas ou gotículas de óleo em suspensão, os módulos em espirais podem ser mais indicados por serem mais robustos.

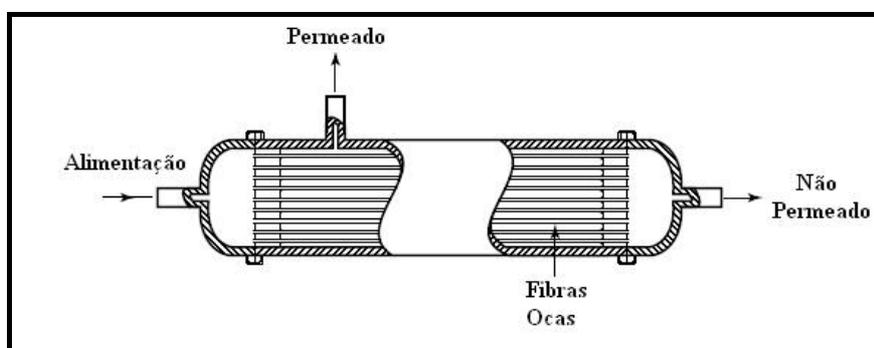


Figura 2.7 – Esquema simplificado do módulo de membranas de fibras ocas (BAKER, 2004.).

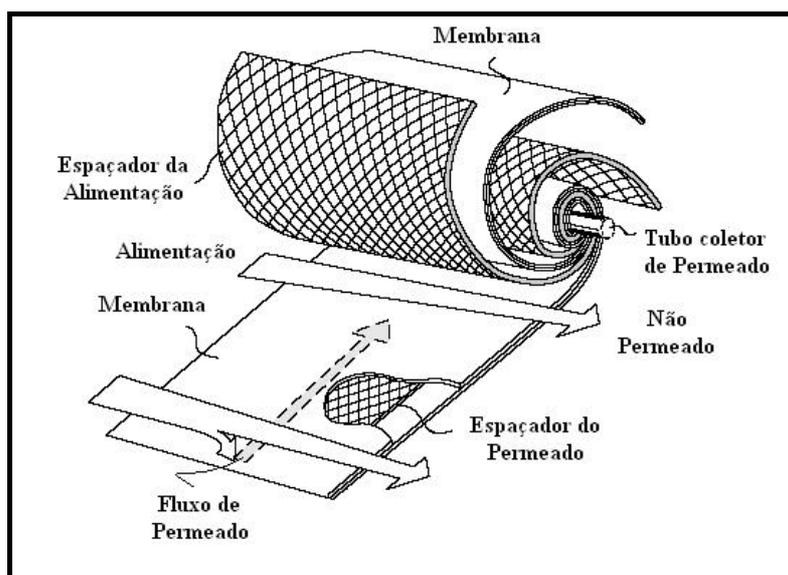


Figura 2.8 - Esquema simplificado do módulo em espiral (BAKER, 2004.).

## 2.6) Modelagem matemática da permeação de vapor

A modelagem matemática da permeação de vapor é uma ferramenta muito útil no estudo da aplicação dessa tecnologia na recuperação de hidrocarbonetos, pois permite ampliar a investigação de sua aplicabilidade através das simulações do processo.

O modelo matemático para descrever o processo de permeação é constituído pelas equações diferenciais dos balanços totais e por componente no lado da alimentação e do permeado. As equações são escritas a partir do fluxo de permeado  $J_i$  (Equação 2.8) partindo das seguintes hipóteses simplificadoras:

- ❖ Escoamento empistonado e operação isotérmica
- ❖ Comportamento de gás ideal
- ❖ Homogeneidade ao longo das fibras
- ❖ Distribuição homogênea da corrente de alimentação nas fibras
- ❖ Pressão constante no lado do permeado
- ❖ Ausência de variação da viscosidade e da densidade do vapor com a composição

As equações do modelo podem ser deduzidas a partir do balanço de massa no módulo de permeação do tipo fibra oca considerando, por exemplo, a alimentação pelo casco em configuração co-corrente como mostra a Figura 2.9.

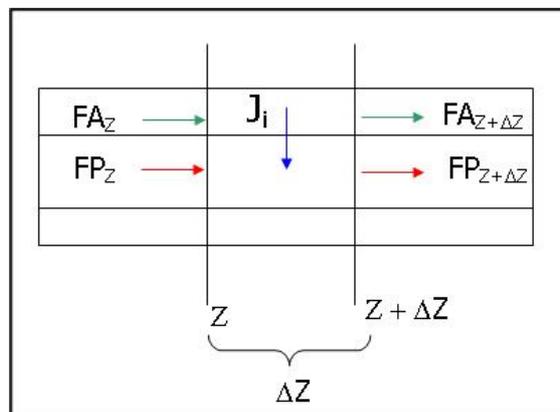


Figura 2.9 - Balanço de massa diferencial no módulo de fibra oca em configuração co-corrente.

Com base no balanço de massa, as equações globais para o lado da alimentação (Equação 2.11) e para o lado do permeado (Equação 2.12) podem ser escritas:

$$F^A \Big|_{Z+\Delta Z} = F^A \Big|_Z - J_n \pi d_f n_f \Delta Z \quad (2.11)$$

$$F^P \Big|_{Z+\Delta Z} = F^P \Big|_Z + J_n \pi d_f n_f \Delta Z \quad (2.12)$$

Nas equações acima,  $d_f$  refere-se ao diâmetro da fibra,  $J_n$  o fluxo de permeado total e  $n_f$  o número de fibras no módulo. Para completar o balanço é necessário escrever as equações por componente, para alimentação (Equação 2.13) e para o permeado (Equação 2.14):

$$F^A y_i \Big|_{Z+\Delta Z} = F^A y_i \Big|_Z - J_i \pi d_f n_f \Delta Z \quad (2.13)$$

$$F^P y_i \Big|_{Z+\Delta Z} = F^P y_i \Big|_Z + J_i \pi d_f n_f \Delta Z \quad (2.14)$$

Manipulando as Equações 2.11 a 2.14 de maneira a transformá-las em equações diferenciais obtém-se as equações finais do modelo:

$$\frac{F^A}{dz} = -\pi n_f d_f \sum_{i=1}^{np} J_i \quad (2.15)$$

$$\frac{F_i^A}{dz} = -\pi n_f d_f J_i \quad (2.16)$$

$$\frac{F^P}{dz} = \pi n_f d_f \sum_{i=1}^{np} J_i \quad (2.17)$$

$$\frac{F_i^P}{dz} = \pi n_f d_f J_i \quad (2.18)$$

As Equações 2.15 a 2.18 estão sujeitas as seguintes condições iniciais:

- ❖  $F^A = F^0$  em  $Z = 0$
- ❖  $y_i^A = y_i^0$  em  $Z = 0$
- ❖  $P^A = P^0$  em  $Z = 0$
- ❖  $F^P = 0$  em  $Z = 0$
- ❖  $y_i^P = J_i^0 / \sum J_k^0$

As equações finais do modelo (Equações 2.15 – 2.18) foram deduzidas para a configuração de escoamento co-corrente (RIBEIRO Jr. *et al.* 2005).

No escoamento real através do módulo ocorre queda de pressão ao longo da fibra, que deve ser levado em conta na modelagem. As equações de balanço não contemplam este efeito, sendo necessário incluir a equação de Hagen-Poiseuille (Equação 2.19) ao sistema de equações do modelo. Esta equação é frequentemente utilizada na literatura para calcular o efeito da perda de carga na modelagem de pervaporação e permeação de vapor (RIBEIRO Jr. *et al.* 2005).

$$\frac{dP^A}{dz} = \frac{-128\mu w F^A}{\pi \rho n_f d_f^4} \quad (2.19)$$

Na equação de Hagen-Poiseuille  $\mu$  é a viscosidade,  $w$  a massa molar média, e  $\rho$  a massa específica do vapor.

Na resolução de problemas de permeação de vapor o conjunto de equações do modelo formam um sistema de equações diferenciais de primeira ordem, constituindo um problema de valor inicial, cuja resolução pode ser obtida por diversas técnicas algébricas ou numéricas que apresentam, em geral, boa aproximação.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, módulos e sistema de permeação, assim como os métodos analíticos utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental.

#### 3.1) Confeccção dos módulos de permeação

Na confeccção dos módulos foram utilizadas fibras ocas de PDMS, adquiridas da Medicone<sup>®</sup>. A membrana tem morfologia isotrópica densa e possui diâmetros interno e externo, respectivamente, de 0,059 e 0,099 cm. Devido à elevada espessura da membrana, para cálculo do fluxo de permeado e da permeabilidade, foi considerado o diâmetro logaritmo médio equivalente da membrana de 0,077 cm.

O módulo foi construído numa configuração que se assemelha a um trocador de calor casco-tubo. As fibras foram dispostas longitudinalmente dentro de uma carcaça de PVC ou de aço inox, e as extremidades foram coladas com resina epóxi (Araldite 24 h - Vantico), conforme ilustrado na Figura 3.1.

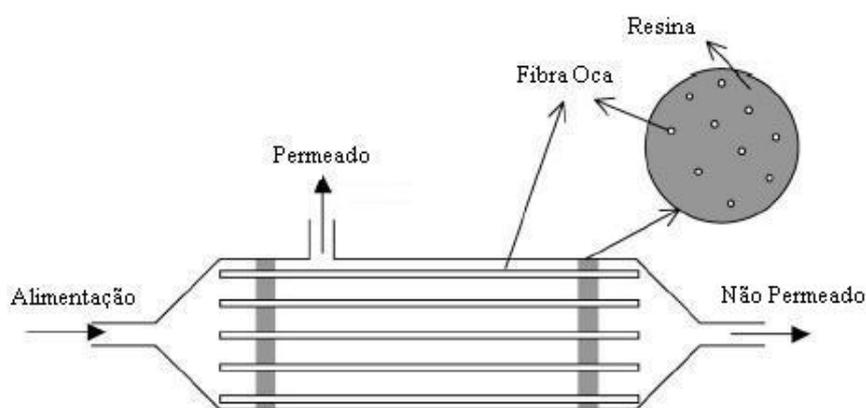


Figura 3.1 - Esquema de confeccção dos módulos de permeação.

No início do trabalho foi confeccionado um pequeno módulo com 10 fibras e área de permeação de 43,7 cm<sup>2</sup>. Posteriormente foi construído outro módulo com 80 fibras e 456,2 cm<sup>2</sup> de área de permeação.

### 3.2) Caracterização dos módulos de permeação

Os módulos são caracterizados para garantir a ausência de vazamento e a predominância do mecanismo de sorção-difusão. Sabe-se, pela literatura, que o dióxido de carbono é muito mais permeável em PDMS que o nitrogênio. Dessa forma, a comparação entre as permeabilidades desses dois gases através da seletividade ideal (razão de suas permeabilidades) é um modo eficiente e simples de garantir a integridade do módulo.

A determinação da permeabilidade das fibras no módulo de permeação é obtida pela medida do fluxo de permeado a uma determinada diferença de pressão através da membrana. O fluxo de permeado é calculado pela razão entre a vazão de permeado e a área das membranas. Para determinar a permeabilidade foram utilizadas duas técnicas. Uma delas consiste na permeação de um determinado gás, em diversas pressões de alimentação, e a medição da vazão de permeado através de um fluxímetro de bolhas. A permeabilidade final do gás na membrana é obtida através do coeficiente angular calculado no gráfico de fluxo de permeado contra a diferença de pressão (Equação 2.8).

A outra técnica é utilizada para vazões baixas, fora da faixa de precisão dos fluxímetros de bolhas. Nesse caso, utiliza-se um transdutor de pressão no lado do permeado e necessita-se da determinação prévia do volume do lado do permeado, formado pelo volume do módulo e pelo volume dos tubos e conexões que fazem a ligação do módulo com o transdutor de pressão. Com o volume do sistema calculado, a permeabilidade na CNTF, pode ser calculada a partir do aumento de pressão no lado do permeado, para uma determinada pressão de alimentação, utilizando Equação 3.1. demonstrada no Apêndice D.

$$\frac{\Lambda_i}{\gamma} = \frac{\left( \frac{dP_p}{dt} \right)}{\frac{ART}{V} \left[ P_A - P_p(t) - t \frac{dP_p}{dt} \right]} \quad (3.1)$$

onde o  $\Lambda_i/\gamma$  é a permeabilidade de um determinado gás a uma determinada diferença de pressão através da membrana, A é a área de permeação da membrana,  $P_a$  a pressão de alimentação do gás,  $P_p(t)$  é a pressão de permeado final do último ponto, T é a temperatura do experimento, A é a área de membrana, R é a constante do gás ideal e  $dP_p/dt$  é o coeficiente angular da variação de pressão do permeado com o tempo.

O módulo com 10 fibras foi caracterizado pelo uso do transdutor de pressão, enquanto o módulo de 80 fibras, por possuir uma área de permeação maior, foi caracterizado pelo fluxímetro de bolhas. Os resultados da caracterização mostraram que ambos os módulos não possuíam defeitos construtivos nas fibras em comparação com o valor da literatura obtido por MOLDER *et al.* 19xx ( $\alpha_{CO_2/N_2} = 11,4$ ). As características dos módulos estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características dos módulos de permeação.

Característica dos Módulos		
Nº de Fibras	10	80
Comprimento (cm)	18	23,5
Área (cm <sup>2</sup> )	43,7	456,2
Densidade de Empacotamento (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	188	613
Caracterização dos Módulos		
Componente	Permeabilidade (mol/ m <sup>2</sup> s Pa)	
N <sub>2</sub>	2,84x10 <sup>-10</sup>	2,72x10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	3,33x10 <sup>-9</sup>	3,22x10 <sup>-9</sup>
Seletividade (α)	11,7	11,9

### 3.3) Sistema de permeação de vapor

O sistema de permeação de vapor é apresentado esquematicamente na Figura 3.2 e por fotografia na Figura 3.3, consistindo basicamente do módulo de permeação, linhas de admissão de nitrogênio, sistema de geração de vapor, medidores de vazão e de frascos coletores de amostras das correntes de alimentação, permeado e não-permeado.

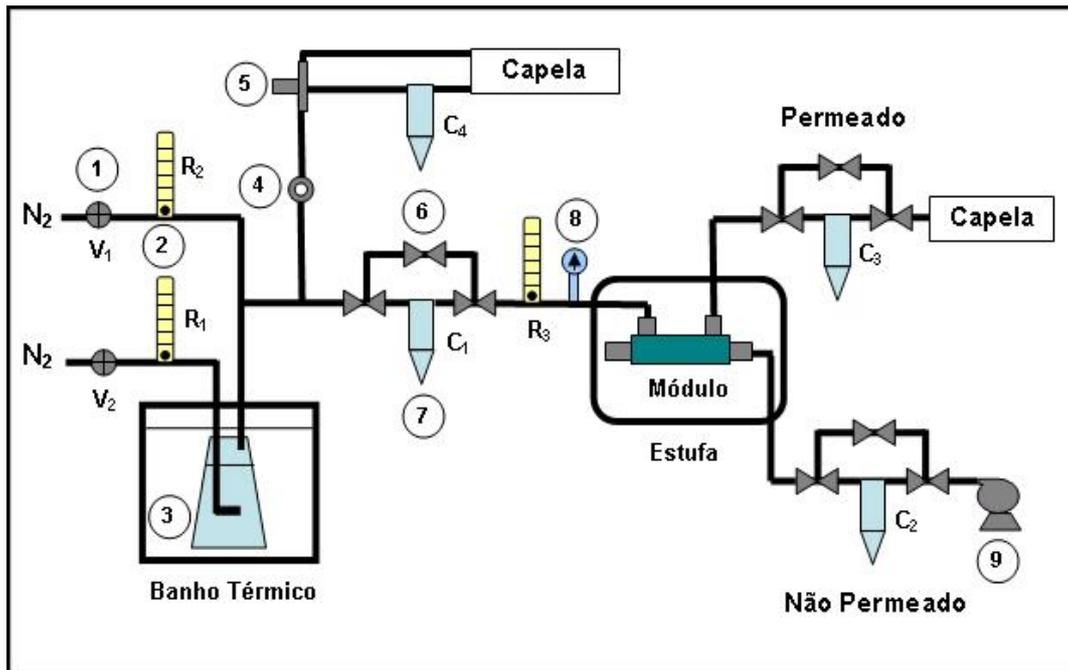
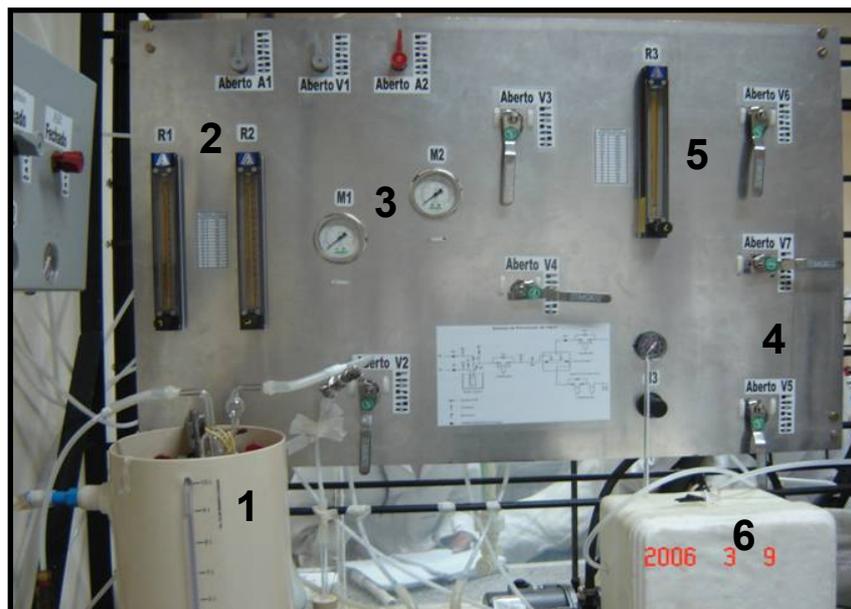


Figura 3.2 - Esquema simplificado do sistema de permeação de vapor: 1 Válvula controladora de pressão, 2 Rotômetro, 3 Frasco lavador de gás, 4 Válvula agulha, 5 Válvula de três vias, 6 Válvula esfera, 7 Cristalizador, 8 Manômetro, 9 Bomba de vácuo.



**Figura 3.3 - Fotografia do sistema de permeação de vapor: 1 Banho térmico, 2 Rotômetros de admissão de nitrogênio, 3 Manômetros, 4 Válvulas esfera, 5 Rotômetro de controle de vazão de alimentação, 6 Estufa com o módulo de membranas.**

O vapor é obtido pelo borbulhamento de nitrogênio em um frasco lavador de gás de 500 mL, contendo hidrocarbonetos líquidos e imerso em um banho térmico. Essa metodologia produz uma corrente de nitrogênio com composição de hidrocarbonetos acima da saturação, por causa do efeito de arraste. Quanto maior é a vazão de nitrogênio no frasco lavador de gás, maior é o efeito de arraste. Para obter uma faixa ampla de composição e vazão, a corrente que sai do frasco lavador de gás é diluída com uma corrente de nitrogênio puro. Para aumentar o grau de liberdade do sistema, permitindo variar a composição de alimentação sem alterar a vazão, parte da corrente de vapor produzida é descartada antes de entrar no módulo de membrana. A medida e o controle das vazões de nitrogênio, como da vazão de vapor que alimenta o módulo são feitos através de rotômetros. A queda de pressão da corrente de alimentação no módulo foi medida por um manômetro de coluna de água instalado no início e no final do módulo.

Para a calibração do sistema, apresentada para o hexano na Figura 3.4, a quantidade de hidrocarboneto na corrente de alimentação foi quantificada através do cristalizador  $C_1$ , mantido em banho de nitrogênio líquido. Essa calibração teve como finalidade determinar a relação entre as condições operacionais do sistema (vazão de nitrogênio e temperatura do banho térmico) e a composição de hidrocarboneto no vapor gerado. Os cristalizadores instalados nas saídas do permeado e do não permeado,

também foram utilizados para quantificar a quantidade de hexano nessas correntes e, através do balanço de massa do sistema, calcular os parâmetros de avaliação de desempenho tais como o grau de recuperação e a permeabilidade.

Para o módulo com menor número de fibras a alimentação foi realizada pelo lado do casco e o permeado retirado por dentro das fibras. No caso do módulo com maior número de fibras a alimentação pôde ser realizada tanto pelo interior das fibras, quanto pelo casco. Em ambos os módulos a alimentação e o permeado foram sempre posicionados na configuração co-corrente. Como a permeabilidade é fortemente influenciada pela temperatura, o módulo ficou acondicionado em uma estufa com temperatura controlada em 30°C.

A função da bomba de vácuo (Edwards<sup>®</sup>, Speedvac 2) no sistema é aumentar a diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana, maximizando a força-motriz da permeação. Para variar a pressão do permeado, a linha de vácuo possui uma válvula agulha que permite a entrada de ar e ajustar o valor da pressão. O valor da pressão do permeado foi medido por um manômetro de mercúrio instalado na linha de vácuo.

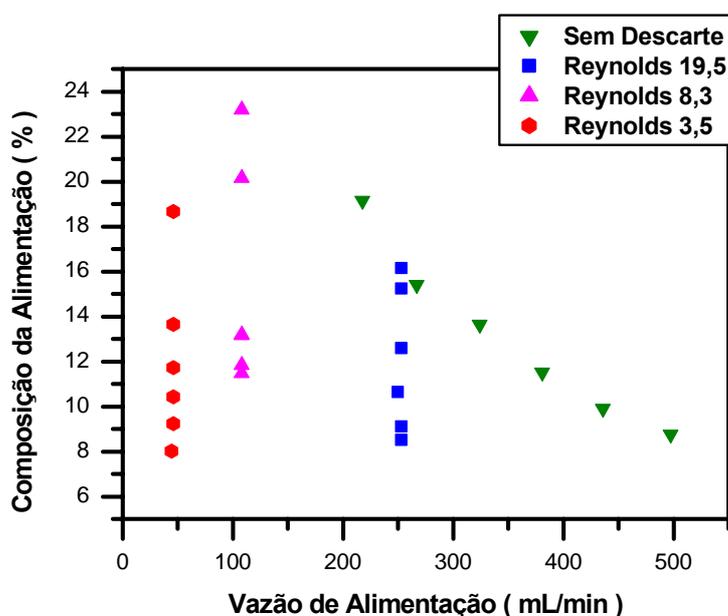


Figura 3.4 - Curva de calibração para geração de vapor de hexano, para o módulo de 80 fibras.

### 3.4) Ensaios com hexano

#### 3.4.1) Metodologia experimental

Os ensaios iniciais foram realizados utilizando o hexano, mistura de isômeros (Vetec, P.A.), como composto orgânico representativo dos vapores de gasolina, possibilitando a determinação da composição por gravimetria e simplificando o balanço de massa do sistema de permeação.

A etapa inicial do procedimento experimental consistia em encher o frasco lavador de gás com o hexano, para depois acoplá-lo ao sistema dentro do banho térmico na temperatura de 30°C. As válvulas ( $V_1$  e  $V_2$ ) de controle de pressão da alimentação de nitrogênio eram abertas e regulada para 1 bar de pressão, e a vazão de nitrogênio regulada pelos Rotâmetros  $R_1$  e  $R_2$  para valores pré-determinados na etapa de levantamento da curva de calibração. Durante os ensaios de permeação a corrente de vapor resultante do arraste e da diluição do nitrogênio, contorna (“*by pass*”) o cristalizador  $C_1$  e a vazão de alimentação era ajustada pela válvula agulha na linha de descarte e pelo rotâmetro  $R_3$ .

Nos primeiros instantes dos experimentos, durante o período de estabilização, em torno de 15 minutos, todas as vazões eram reguladas e os cristalizadores contornados (“*by pass*”). Decorrido este período, as válvulas esferas eram posicionadas de modo a permitir que as correntes de permeado e não permeado percorressem os cristalizadores imersos em banho de nitrogênio líquido. Ao final dos experimentos as válvulas esferas eram novamente posicionadas para permitir o contorno dos cristalizadores.

A duração dos ensaios variava de 8 a 25 minutos, de acordo com a vazão de alimentação do módulo. Em vazões elevadas o tempo de corrida era menor e, freqüentemente, era necessário colocar cristalizadores em série para garantir que todo o hexano ficasse retido. Depois dos ensaios, os cristalizadores eram pesados e a massa de hexano das correntes de permeado e de não-permeado calculadas.

O balanço de massa do sistema é, então, efetuado a partir das massas de hexano nas correntes de permeado e não permeado, e das vazões de nitrogênio ajustadas pelos rotâmetros  $R_1$  e  $R_2$  e da vazão de alimentação do módulo controlada pelo  $R_3$ . Pelo balanço de massa é possível calcular a composição de alimentação, o fluxo de permeado e a permeabilidade do vapor de hexano na membrana. A composição molar da alimentação foi calculada pela razão entre o volume de hexano recolhido pelos cristalizadores do permeado e do não-permeado e o volume de vapor que alimentou o módulo durante o ensaio (vazão medida em  $R_3$  multiplicada pelo tempo do experimento). O volume de hexano foi calculado convertendo em moles a massa obtida nos cristalizadores e através da lei dos gases ideais.

Os experimentos foram realizados investigando-se três principais variáveis operacionais: composição de alimentação, número de Reynolds e pressão do permeado. Com exceção dos experimentos em que a pressão do permeado foi alterada deliberadamente, a mesma sempre foi mantida constante sob elevado vácuo ( $< 1$  mmHg), de modo a ser considerada, para efeito prático, igual a zero.

### 3.4.2) Procedimento de cálculo dos parâmetros de avaliação do sistema

O fluxo molar de permeado foi calculado dividindo o número de moles de hexano retido no cristalizador do permeado, pela área da membrana e pelo tempo de corrida do experimento. Cabe ressaltar que esse valor calculado representa uma média, já que a composição de hexano no lado da alimentação e do lado do permeado variam ao longo do módulo. Quanto maior é a recuperação alcançada maior será a variação de composição e do fluxo ao longo do módulo.

O coeficiente de transferência de massa  $k_i$  ( $\Lambda_i/\gamma$ ) é calculado utilizando-se a Equação 2.8 que define  $k_i$  como sendo a razão entre o fluxo de permeado e a força motriz da permeação. A força-motriz da permeação de vapor é a diferença da pressão parcial através da membrana. A pressão parcial de um determinado componente pode ser calculada pela lei de Dalton, como o produto da pressão total pela fração molar do componente. Como o lado do permeado, na maioria dos ensaios, estava submetido a elevado vácuo, admite-se que a pressão do permeado sob estas condições seja igual a

zero. Quando alimentação é realizada por dentro das fibras, por causa da perda de carga que ocorre ao longo do módulo, a pressão parcial não pode ser calculada utilizando-se a pressão de alimentação.

A variação da composição ao longo do módulo também modifica a pressão parcial independentemente do tipo de configuração de alimentação. Dessa forma, torna-se necessário calcular uma força-motriz média para o cálculo do coeficiente de transferência de massa médio ( $K_h$ ). Neste caso, utilizou-se o procedimento descrito por RIBEIRO *et al.* 2004, na pervaporação de aromas em fibras ocas de PDMS, que consiste em definir a fração molar como função do comprimento das fibras ( $z$ ), utilizar a equação de Hagen-Poiseuille (Equação 3.2) para descrever a perda de carga e integrá-las no sentido axial das fibras (coordenada  $z$ ). Com base no comportamento descrito na literatura, admite-se que a variação da fração molar ao longo do módulo possa ser descrita por um decaimento exponencial, com utilizado por RIBEIRO JR. *et al.* 2004, representado pela Equação 3.3.

$$\frac{dP^A}{dz} = \frac{-128\mu w F^A}{\pi \rho n_f d_f^4} \quad (3.2)$$

$$y(z) = y_{in} e^{-uz} \quad (3.3)$$

Definindo a pressão parcial média como a integral da pressão parcial ao longo das fibras (Equação 3.4), substituindo as Equações 3.2 em 3.4 e integrando, obtém-se a Equação 3.5, que define a pressão parcial média do módulo.

$$\overline{yP} = \frac{\int_0^L y(z)P(z)dz}{L} \quad (3.4)$$

$$\overline{yP} = \frac{y_{in} \Delta P}{\ln(1-RD)} \left\{ 1 + RD \left[ \frac{P_{out}}{\Delta P} + \frac{1}{\ln(1-RD)} \right] \right\} \quad (3.5)$$

onde,  $y_{in}$  é a fração molar na alimentação do módulo, RD é o grau de recuperação do componente de interesse,  $\Delta P$  e  $P_{out}$  são a queda de pressão e a pressão na saída do módulo, respectivamente. O grau de recuperação é um importante critério de avaliação do desempenho do processo e foi definido como sendo a razão entre a quantidade de hexano contida na vazão de permeado e a quantidade obtida na alimentação.

Se o módulo possuir comprimento pequeno e a alimentação for realizada pelo lado do casco, a perda de carga é mínima e, freqüentemente, não precisa ser considerada, dispensando a utilização da equação de Hagen-Poiseuille na integração da força-motriz média, resultando na Equação 3.6.

$$\overline{yP} = \frac{-P_{in} y_{in} RD}{\ln(1 - RD)} \quad (3.6)$$

### 3.5) Ensaios com pentano e heptano

Os ensaios com pentano e heptano foram realizados para investigar o efeito da volatilidade do hidrocarboneto na permeação de vapor. Os solventes utilizados foram adquiridos da Vetec como mistura de isômeros (P.A.).

O procedimento experimental foi idêntico ao realizado com o hexano, porém por possuírem volatilidades muito distintas entre si as vazões dos rotâmetros  $R_1$  e  $R_2$  foram diferentes para cada solvente. O pentano, por ser muito volátil, necessitava de uma baixa vazão de nitrogênio em  $R_1$  e alta em  $R_2$ , aumentando a diluição para compensar a concentração elevada na saturação (cerca de 80% a 30°C). Já o heptano, por possuir baixa volatilidade e, conseqüentemente, concentração baixa na saturação (cerca de 7% a 30°C), requeria vazão elevada em  $R_1$  e vazão baixa em  $R_2$ .

A metodologia de cálculo dos parâmetros de avaliação do desempenho foi a mesma utilizada na permeação de vapor de hexano. Os ensaios foram realizados somente no módulo de 80 fibras com alimentação por dentro das fibras.

### 3.6) Ensaaios com gasolina

Os ensaios com a gasolina foram realizados para avaliar a eficiência da membrana de PDMS em recuperar misturas multicomponentes de hidrocarbonetos, em comparação com misturas binárias de hidrocarbonetos/N<sub>2</sub>. Foi utilizada gasolina do tipo C adquirida em um posto de distribuição da PETROBRAS.

O procedimento experimental foi semelhante ao utilizado para o hexano, porém por se tratar de uma mistura de vários hidrocarbonetos, que possuem volatilidades diferentes, a composição da fase vapor nunca atinge o estado estacionário. Para minimizar este efeito a gasolina no frasco lavador de gás foi trocada a cada dois experimentos. A temperatura do banho térmico e a da estufa que contém o módulo foram as mesmas utilizadas nos ensaios com hexano, (30 °C).

Devido ao caráter multicomponente da gasolina e à não utilização de análises cromatográficas, todas as análises e comparações feitas com os resultados da permeação dos vapores de componentes puros (hexano, pentano e heptano) foram realizadas em base mássica. Assim sendo, o grau de recuperação foi o principal parâmetro de avaliação dos ensaios com gasolina, pois é o mesmo em base mássica e molar. Para calcular a composição mássica da gasolina na corrente de vapor foi utilizado um cristalizador (C<sub>4</sub>) na linha de descarte, possibilitando fechar o balanço de massa. Como nos ensaios com o pentano e o heptano, os experimentos se restringiram ao módulo de 80 fibras com alimentação por dentro das fibras.

### 3.7) Simulação do processo de permeação de vapor

Para simular o processo, foram utilizadas duas abordagens para resolver o sistema de equações do modelo matemático que descreve o processo de permeação de vapor (Equações 2.15 a 2.19). A primeira abordagem foi a discretização das equações diferenciais pelo método das diferenças finitas. A segunda foi a resolução pelo método Runge-Kutta, utilizando o código computacional Mathcad<sup>®</sup>.

A discretização foi realizada dividindo o módulo em incrementos, como ilustra a Figura 5, possibilitando transformar as equações diferenciais (Equações 3.8 a 3.12) em equações algébricas (dz por Δz, por exemplo). Através desta metodologia foi possível o cálculo seqüencial dos incrementos e a obtenção dos perfis de concentrações e vazões.

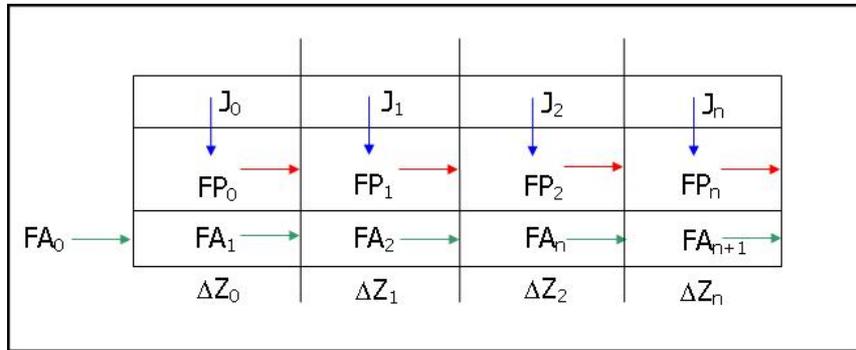


Figura 3.5 – Esquema de discretização das equações do balanço diferencial.

$$J_i^n = K_i (p_i^A - p_i^P) \tag{3.8}$$

$$F^{An} = F^{An-1} - J^{n-1} \tag{3.9}$$

$$F^{Pn} = F^{Pn-1} + J^n \tag{3.10}$$

$$y_i^{An} = \frac{(y_i^{An-1} F^{An-1} - J_i^{n-1} \pi n_f d_f \Delta z)}{F^{An}} \tag{3.11}$$

$$y_i^{Pn} = \frac{(y_i^{Pn-1} F^{Pn-1} + J_i^n \pi n_f d_f \Delta z)}{F^{Pn}} \tag{3.12}$$

As equações discretizadas foram resolvidas utilizando-se o software comercial Excel® e um passo para a coordenada axial da ordem de 10<sup>-4</sup> m. As condições iniciais foram:

- ❖  $F^A = F^0$  em  $Z = 0$
- ❖  $y_i^A = y_i^0$  em  $Z = 0$
- ❖  $P^A = P^0$  em  $Z = 0$
- ❖  $F^P = 0$  em  $Z = 0$

A concentração inicial do permeado foi calculada pela razão entre os fluxos, dada pela Equação 3.12, como descrito por RIBEIRO. *et al.* 2005. A condição simplificadora do modelo foi considerar vácuo absoluto do lado do permeado, ou seja,  $P^P = 0$ , condição sob a qual foi realizada a maioria dos experimentos.

$$y_i^{P0} = \frac{J_i^0}{\sum_{k=1}^{np} J_k^0} \quad (3.12)$$

Na abordagem utilizando o método do Runge-Kutta as condições iniciais utilizadas foram diferentes das utilizadas no método das diferenças finitas, pois a condição de  $F^P = 0$  implica uma indeterminação no ponto inicial. A indeterminação surge no cálculo da composição inicial do permeado  $y_i^P$  como mostra a Equação 3.13.

$$y_i^P = \frac{F_i^P}{F^P} \quad (3.13)$$

A alternativa foi calcular as composições iniciais de COVs e  $N_2$ , com base na razão entre os fluxos (Equação 3.12), e em seguida calcular a vazão inicial do permeado a partir da Equação 3.14, utilizando a equação do fluxo (Equação 2.8) com as condições iniciais.

$$F_0^P = \pi d_f n_f \Delta z \sum_{k=1}^{np} J_k \quad (3.14)$$

Na Equação 3.14  $\Delta Z$  é definido pela razão entre o comprimento das fibras e o número de interações utilizadas no método Runge-Kutta. As vazões iniciais do lado da alimentação foram as vazões totais e parciais de alimentação do módulo.

Os resultados da simulação calculados pelo Runge-Kutta foram equivalentes ao do método das diferenças finitas, e também ficaram de acordo com os valores experimentais. A comparação entre os valores experimentais e os valores simulados pelas duas metodologias foi realizada pelos valores de recuperação.

## 4. - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de permeação de vapor de hexano, heptano, pentano e gasolina, discutindo os efeitos das variáveis operacionais sobre o coeficiente global de transferência de massa na membrana ( $K_G$ ) e a recuperação. Os resultados obtidos com os diferentes hidrocarbonetos serão comparados e discutidos. Também serão mostrados os resultados da simulação, a validação do modelo, e discutindo aspectos importantes da aplicação em escala industrial.

### 4.1) Ensaios com hexano

Os ensaios iniciais de permeação de vapor com o hexano foram realizados antes da instalação da linha de descarte. Nessa condição, cada experimento realizado com composição diferente corresponde a uma vazão diferente, dificultando a análise dos efeitos das variáveis operacionais. Desta forma, alguns ensaios foram realizados em duplicata e em triplicata para avaliar o erro experimental, através da determinação do coeficiente global de transferência de massa ( $K_G$ ) e da recuperação de hexano. Os valores médios obtidos nesses experimentos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados preliminares da permeação de vapores de hexano.

Vazão de Alimentação (mL/min)	Composição (%)	Reynolds	$K_G$ (mol/m <sup>2</sup> s Pa)	Recuperação (%)
510,5	11,1	80,1	$6,76 \times 10^{-8}$	8,34
443,6	11,4	69,6	$6,71 \times 10^{-8}$	9,48
390,0	13,6	61,2	$7,39 \times 10^{-8}$	11,72
334,7	16,4	52,5	$7,33 \times 10^{-8}$	13,42
230,2	23,6	36,1	$7,38 \times 10^{-8}$	19,03

Como pode ser observado nos resultados da Tabela 4.1, o valor do  $K_G$  para o vapor de hexano na membrana de PDMS pode ser considerado elevado, porém um

pouco abaixo de alguns dos valores relatados na literatura (Tabela 2.2) para outros COVs. Essa diferença é explicada pela elevada espessura de membrana utilizada, (400 $\mu\text{m}$ ), em comparação com os valores da tabela (50 a 160  $\mu\text{m}$ ) O  $K_G$  aumentou com a concentração de alimentação, mesmo com redução da vazão de alimentação, o que pode ser atribuído a um aumento da permeabilidade da membrana ao hexano, sugerindo efeito de plastificação.

Os erros experimentais desses ensaios ficaram em torno de 10% para os valores do coeficiente global de transferência de massa. Os valores pontuais, os valores médios e os intervalos de confiança, calculados para 95% de probabilidade, estão listados na Tabelas 1, 2, 3 do Apêndice A. As principais fontes de erro dos ensaios são provenientes de variações de vazão durante o ensaio e do erro inerente aos rotâmetros.

Todas as fontes dos erros experimentais foram mais significativas em valores de vazão baixos, isto se deve a intensa polarização de concentração, nesta condição, tornando o  $K_G$  muito sensível à variação de vazão.

Os baixos valores de recuperação obtidos nos ensaios preliminares são conseqüências da pequena área de permeação do módulo utilizado nestes experimentos (43,7  $\text{cm}^2$ ). A Tabela 4.2 compara, nas mesmas condições operacionais, os resultados obtidos com os dois módulos utilizados nesta tese, ambos com alimentação pelo casco.

**Tabela 4.2 - Comparação dos resultados obtidos com módulos de permeação com áreas diferentes.**

<b>Módulo</b>	<b>Área de permeação (<math>\text{cm}^2</math>)</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Reynolds</b>	<b><math>K_G</math> (<math>\text{mol/m}^2 \text{ s Pa}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
10 Fibras	43,7	13,6	61,2	$7,39 \times 10^{-8}$	11,72
80 Fibras	456,2	11,2	61,8	$5,54 \times 10^{-8}$	37,80

A recuperação de hexano foi maior para o módulo com maior área, o que pode ser atribuído ao maior tempo de residência. A diferença entre os dois módulos no valor  $K_G$  pode ser conseqüência do efeito de plastificação, pois, com a menor recuperação, a concentração média a que as fibras estão expostas aumenta. Tanto o efeito de

plastificação quanto o efeito do tempo de residência serão mais detalhados nas análises das influências das variáveis operacionais cujos ensaios foram realizados no módulo com maior área de permeação.

#### 4.1.1) Influência das variáveis operacionais

##### 4.1.1.1) Efeito da hidrodinâmica

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados obtidos com a alimentação do módulo sendo realizada pela carcaça e por dentro das fibras, respectivamente. Os gráficos mostram a variação da recuperação de hexano em função do número de Reynolds, mantendo-se a composição de alimentação constante.

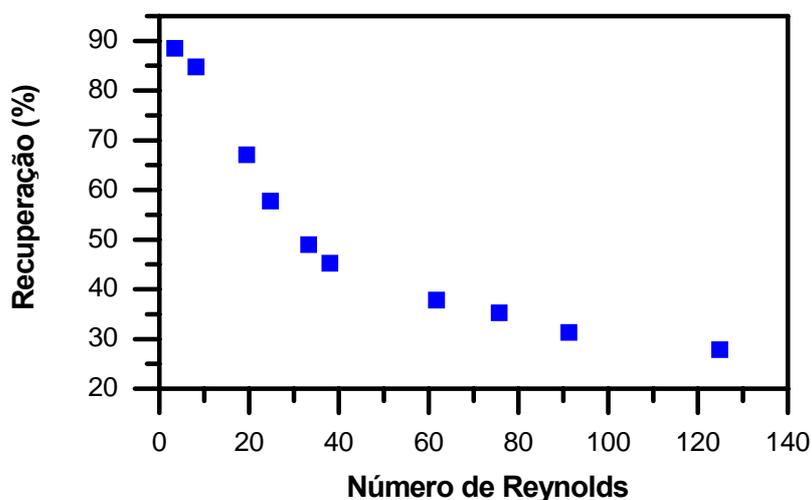
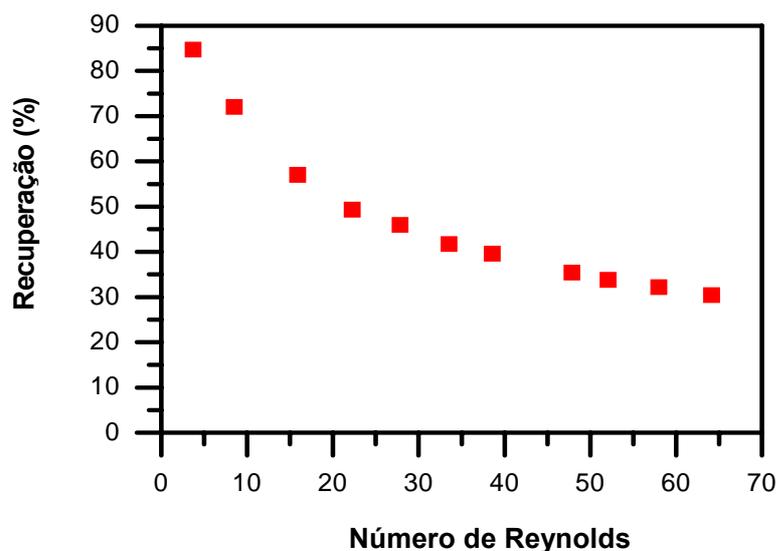


Figura 4.1 - Variação da recuperação de hexano em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita pela carcaça, com composição média de 10,5 %.



**Figura 4.2 - Variação da recuperação de hexano em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita por dentro das fibras, com composição média de 8,0 %.**

Na alimentação pelo lado do casco a recuperação variou de 88,5 a 27,8 % para Reynolds entre 3,5 e 124,8, para uma corrente com composição de 10,5 % (v/v) de hexano. No modo de alimentação por dentro das fibras a recuperação ficou entre 84,7 e 30,5 % com Reynolds entre 3,7 e 64,1.

Como pode ser observando nas Figuras 4.1 e 4.2, o aumento do número de Reynolds, ou seja, da vazão de alimentação, leva à diminuição da recuperação independentemente da forma de alimentação das fibras. Esse efeito é consequência do menor tempo de residência da corrente de alimentação dentro do módulo.

Comparando-se entre o modo de alimentação pelo lado do casco e por dentro das fibras, para um mesmo valor de número de Reynolds, a alimentação pelo casco obteve recuperação um pouco maior, como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Comparação entre os modos de alimentação.

<b>Tipo de Alimentação</b>	<b>Reynolds</b>	<b>Composição (%)</b>	<b><math>K_G</math> (mol/m<sup>2</sup> s Pa)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>Casco</b>	8,3	11,5	$2,61 \times 10^{-8}$	82,3
<b>Fibras</b>	8,3	11,4	$6,65 \times 10^{-8}$	79,9

A diferença entre a recuperação obtida pelo lado da fibra e pelo lado do casco pode ser explicada considerando que, para o mesmo número de Reynolds, o tempo de residência não é o mesmo se, na comparação realizada, os diâmetros das seções transversais ao escoamento forem diferentes entre si. É justamente o que ocorre na comparação entre os modos de alimentação pelo casco e pelas fibras, onde o diâmetro hidráulico do lado do casco é maior que o diâmetro interno das fibras.

Outra evidencia da diferença dos tempos de residência provém da comparação dos valores de  $K_G$  entre os dois modos operação. O coeficiente global de transferência de massa foi menor quando a alimentação foi realizada pelo lado do casco, o que pode significar que ocorreu má distribuição da corrente de alimentação neste modo de alimentação. A má distribuição ocasiona subutilização da área de permeação. Porém, os resultados indicam que a diferença entre o tempo de residência compensou a má distribuição, garantindo elevados valores de recuperação.

Os ensaios variando a vazão de alimentação e mantendo-se a composição constante também mostraram que a permeação de vapores de hidrocarbonetos sofre influencia da polarização de concentração, especialmente em número. de Reynolds baixos. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram, para alimentação pelo casco ou por dentro das fibras, respectivamente, a variação do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds.

À medida que o número de Reynolds aumenta, a camada limite diminui de espessura, diminuindo o gradiente de concentração e aumentando o fluxo de permeado e, conseqüentemente, o  $K_G$ . Esse comportamento foi observado tanto na alimentação pelo lado do casco quanto pelo lado das fibras.

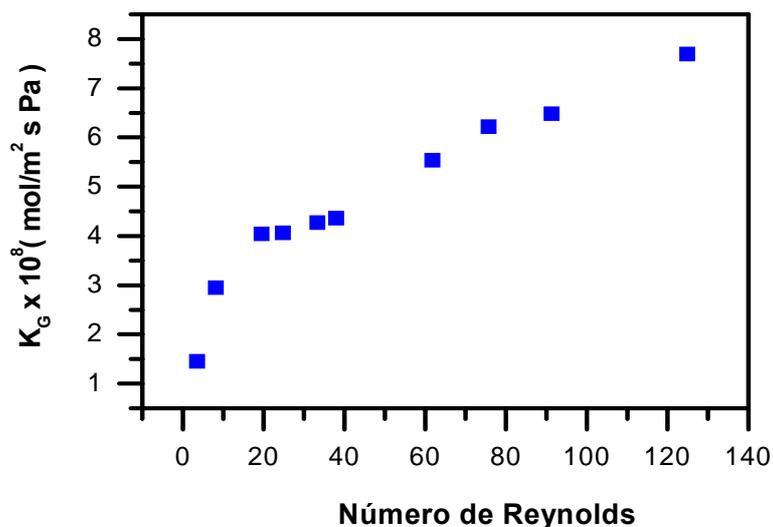


Figura 4.3 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita pelo casco, com composição média de 10,5 %.

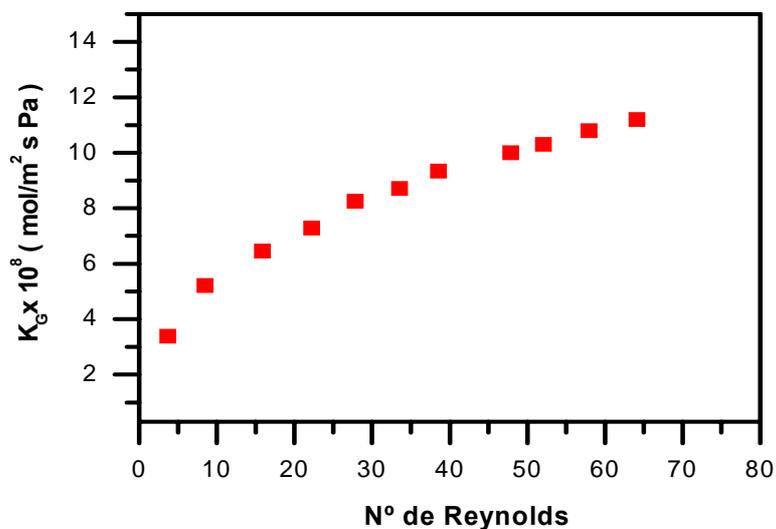


Figura 4.4 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds, com alimentação do módulo sendo feita por dentro das fibras, com composição média de 8,0 %

A permeação de vapor geralmente é pouco suscetível à polarização de concentração, a qual é mais freqüente em membranas com elevada seletividade e fluxo de permeado. Por diminuir a seletividade e o fluxo de permeado a polarização é um

efeito indesejável, mas que deve ser levado em conta no dimensionamento de unidades de recuperação de vapores por membrana.

A elevada recuperação observada em baixos números de Reynolds indica que a operação nessa condição é mais eficiente. Sendo assim, para uma determinada corrente de alimentação seria mais vantajoso colocar módulos em paralelo de maneira a dividir a corrente e reduzir o número de Reynolds. No entanto, a presença da polarização indica que a operação em Reynolds elevado é mais eficiente. Como o tempo de residência e a polarização possuem influências antagônicas, esses efeitos devem ser considerados detalhadamente para se obter a melhor condição de operação.

#### **4.1.1.2) Efeito da composição de alimentação**

A composição da corrente de alimentação possui influência direta na permeação de vapor, já que faz parte da força-motriz do processo. Mantendo a pressão do permeado constante e aumentando a composição da alimentação, a diferença da pressão parcial através da membrana também aumenta e, conseqüentemente, o fluxo de permeado aumenta, como mostram a Figura 4.5, para alimentação pelo lado do casco, e a Figura 4.6, para alimentação pelo lado das fibras.

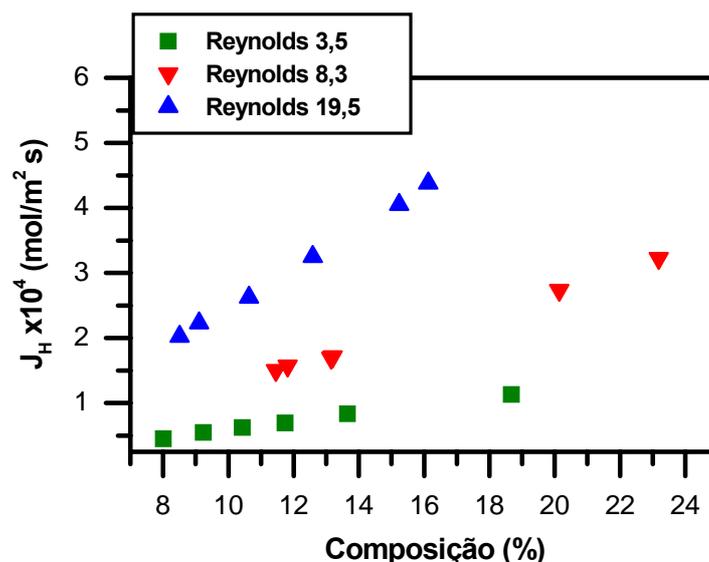


Figura 4.5 - Variação do fluxo de permeado com a composição de hexano na alimentação do módulo feita pelo casco.

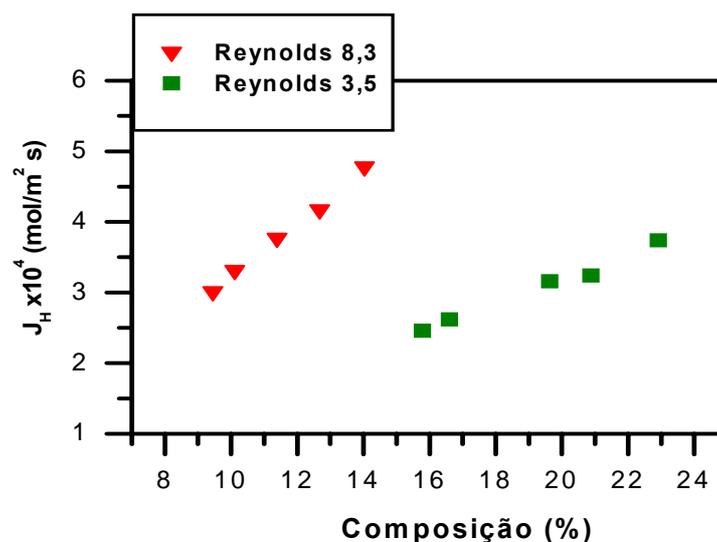


Figura 4.6 - Variação do fluxo de permeado com a composição de hexano na alimentação do módulo feita por dentro das fibras.

É possível notar nas Figuras 4.5 e 4.6 que a polarização de concentração interfere no efeito da composição da alimentação, atenuando-o. A inclinação da reta que relaciona o fluxo de permeado com a composição diminui sensivelmente com a redução do N° de Reynolds de 19,5 para 3,5. Cabe mencionar que o coeficiente angular dessa reta representa o coeficiente global de transferência de massa.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram, para a alimentação pelo casco e por dentro das fibras, respectivamente, a variação do coeficiente global de transferência de massa em função da composição de alimentação.

Como mencionado anteriormente, membranas com características elastoméricas geralmente sofrem plastificação quando submetidas aos compostos orgânicos. O grau de plastificação aumenta com a concentração dos componentes orgânicos na corrente de alimentação e, no caso de polímeros reticulados, até que se atinja o nível máximo de inchamento. O inchamento é caracterizado pela interposição das moléculas que permeam a membrana entre as moléculas da matriz polimérica, enfraquecendo as interações entre as cadeias poliméricas e resultando no aumento da mobilidade segmental e, conseqüentemente, facilitando a difusão das moléculas permeantes.

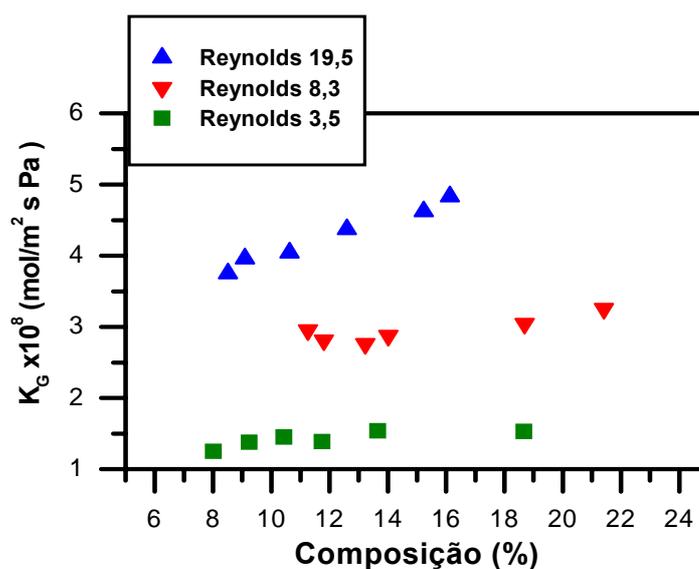


Figura 4.7 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função da composição de hexano na alimentação do módulo, feita pelo casco.

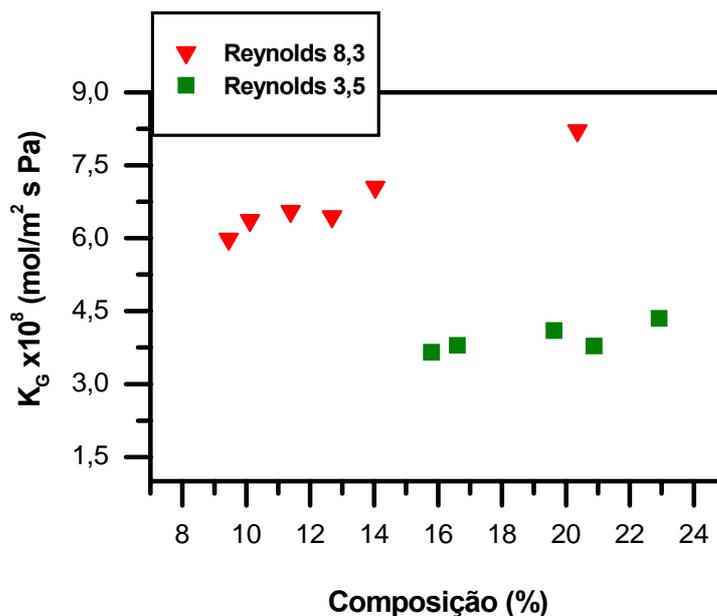


Figura 4.8 - Variação do coeficiente global de transferência de massa em função da composição de hexano na alimentação do módulo, feita por dentro das fibras.

O modelo sorção-difusão define a permeabilidade como o produto entre o coeficiente de sorção e o coeficiente de difusão (Equação 2.7). Se a plastificação promove o aumento do coeficiente de difusão, ela também irá promover o aumento da permeabilidade. A membrana de PMDS é uma membrana elastomérica e apresentou efeito de plastificação na permeação de vapor de hexano, como indicado pela variação de  $K_G$  em função da composição.

É interessante observar que os fenômenos de plastificação e polarização de concentração são interdependentes, ou seja, em número de Reynolds muito baixo a polarização de concentração atenua o efeito de plastificação. As figuras 4.7 e 4.8 indicam claramente essa relação, em número de Reynolds mais elevados, o efeito da plastificação é mais intenso, tornando-se mais brando em número de Reynolds reduzidos.

Como a plastificação aumenta o valor da permeabilidade, a recuperação também aumenta com a composição da alimentação. As Figuras 4.9 e 4.10 mostram a dependência da recuperação com a composição para os dois modos de alimentação.

Como o aumento da permeabilidade foi intensificado para número de Reynolds maiores, a recuperação também apresentou esse comportamento. Se a plastificação aumenta o fluxo de permeado do hexano, certamente irá aumentar o fluxo permeado de nitrogênio, podendo acarretar uma diminuição da seletividade. Para avaliar se houve alteração da seletividade com a plastificação, foram realizados experimentos de permeação de nitrogênio, após a permeação de correntes de vapor hexano com valores distintos de composição. A Tabela 4.4 mostra os resultados.

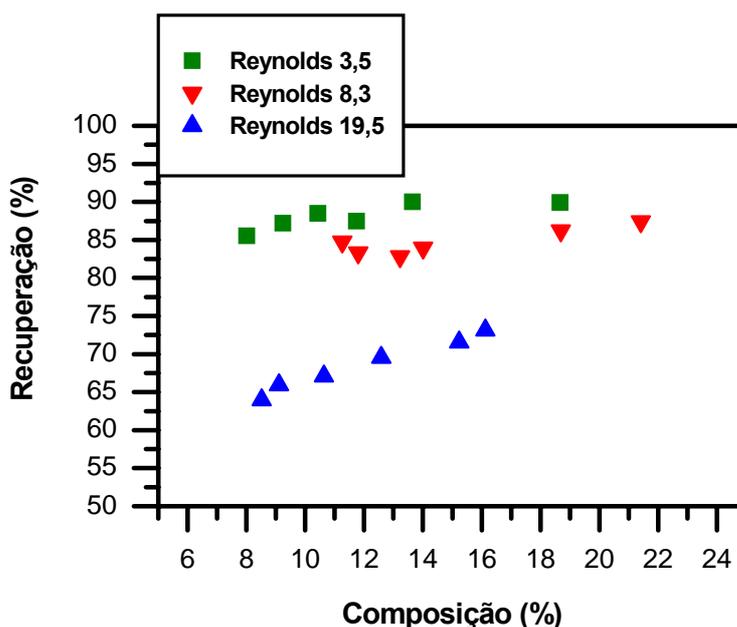


Figura 4.9 - Variação da recuperação de hexano em função da composição de alimentação do módulo, sendo feita pela carcaça.

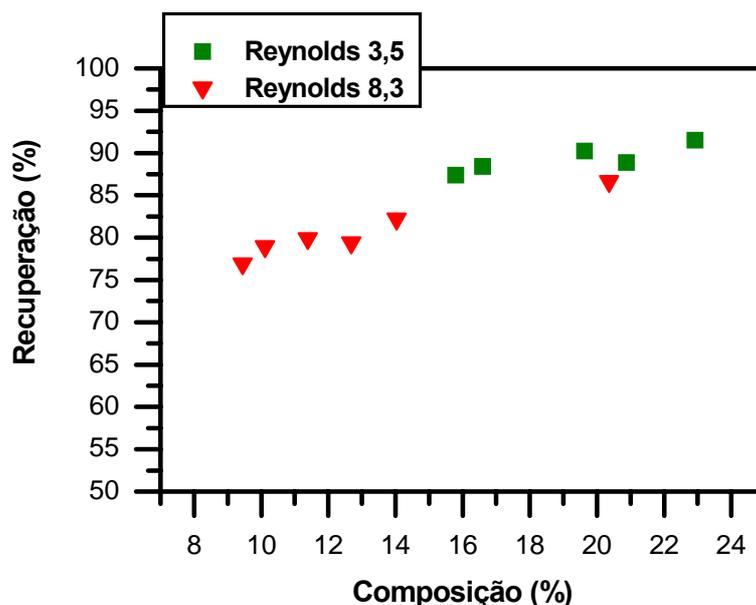


Figura 4.10 - Variação da recuperação de hexano em função da composição de alimentação do módulo, sendo feita por dentro das fibras.

Tabela 4.4 Ensaio de avaliação da alteração da seletividade com o inchamento da membrana de PDMS.

Composição de hexano na alimentação ( % mol/mol)	0	7,7	17,4
$K_G$ do Hexano ( $\text{mol/m}^2 \text{ s Pa}$ )	–	$7,21 \times 10^{-8}$	$1,15 \times 10^{-7}$
$K_G$ do Nitrogênio ( $\text{mol/m}^2 \text{ s Pa}$ )	$2,99 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-10}$	$5,07 \times 10^{-10}$
Seletividade ideal $\alpha$	-	218	227

Os resultados na Tabela 4.4 apontam para aumento no coeficiente global da membrana, refletindo o aumento da permeabilidade induzido pela plastificação, mas observa-se também que a seletividade ideal praticamente permaneceu constante. Entretanto, deve ser salientado que esta comparação foi feita considerando a permeação do nitrogênio puro, não considerando a possibilidade de existência de acoplamento de fluxos. O acoplamento dos fluxos de permeado é a interação entre os fluxos de dois ou mais componentes que permeiam simultaneamente a membrana, quando ocorre, as permeabilidades dos componentes puros diferem das permeabilidades dos componentes

na mistura. Este fenômeno pode fazer que o comportamento da seletividade seja diferente da seletividade ideal.

Os efeitos da composição de alimentação (aumento da força-motriz e plastificação) ocasionam o aumento do fluxo de permeado e da recuperação, o que é favorável ao processo, porém a plastificação tende a diminuir a resistência mecânica da membrana. A membrana de PDMS utilizada nos ensaios não foi avaliada quanto à diminuição da resistência mecânica provocado pelo inchamento. Entretanto a membrana utilizada possui espessura de 0,4 mm, o que a torna muito resistente a rupturas.

#### 4.1.1.3) Efeito da pressão do permeado

A pressão do permeado é uma das principais variáveis do processo de permeação de vapor por ser um dos componentes da força-motriz. Quando a membrana é submetida a elevado vácuo, a força-motriz é maximizada de maneira a proporcionar elevados valores de fluxo de permeado. À medida que se aumenta a pressão do permeado, a força-motriz diminui, reduzindo o fluxo de permeado. Este comportamento foi observado na permeação de vapor de hexano como mostra a Figura 4.11.

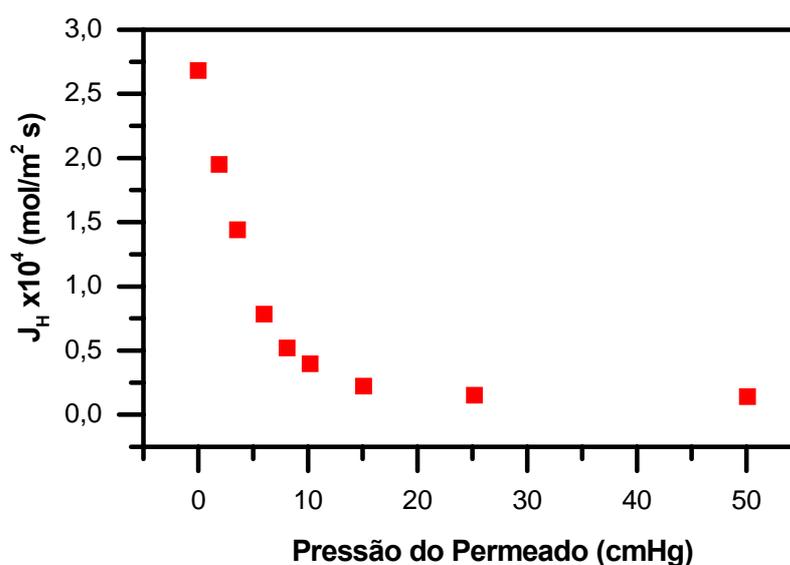


Figura 4.11 - Variação do fluxo permeado em função da pressão do permeado.

A pressão de vapor do componente permeante representa o limite na qual a etapa de dessorção torna-se a resistência dominante no processo de transferência de massa. O hexano possui pressão de vapor de 18,7 cmHg a 30°C, em torno da qual observa-se o fluxo de permeado atingir seu valor mínimo. A consequência imediata da redução do fluxo de permeado é a redução da recuperação, como indica a Figura 4.12.

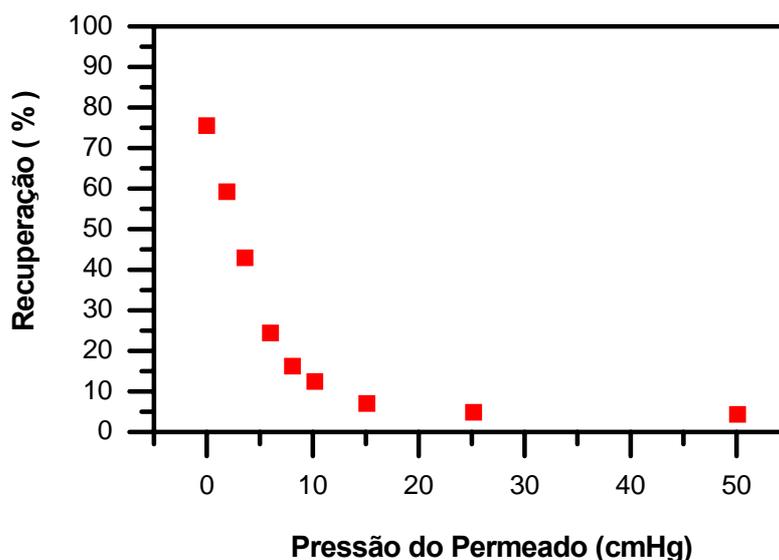


Figura 4.12 - Variação da recuperação de hexano em função da pressão do permeado.

Como pode ser observado na Figura 4.12, a recuperação caiu vertiginosamente com o aumento da pressão do permeado, estabilizando em torno de 4%, a partir da pressão de 25 cmHg. Entretanto, pode-se observar também que a operação em valores industrialmente viáveis, como 20 mmHg, conduzem a uma redução da recuperação inferior a 20%, ou seja, em nível ainda elevados.

#### 4.1.1.4) Efeito da temperatura

Como discutido no capítulo 2, a influência da temperatura na permeação de vapores orgânicos depende da relação entre a temperatura crítica do componente

orgânico e a temperatura de operação do processo. Se a temperatura de operação for menor que a temperatura crítica, o componente está no estado vapor e possui facilidade de se condensar. Desta forma, o aumento da temperatura proporciona diminuição da fugacidade, resultando na diminuição da força motriz e do fluxo de permeado. Por outro lado, o aumento de temperatura produz maior mobilidade segmental do polímero e aumento do fluxo de permeado.

O efeito da temperatura sobre o fluxo permeado, o coeficiente global de transferência de massa e a recuperação de hexano, é apresentado nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente. Os ensaios foram realizados com composição média de hexano na alimentação de 9,7 % e Reynolds de 8,5.

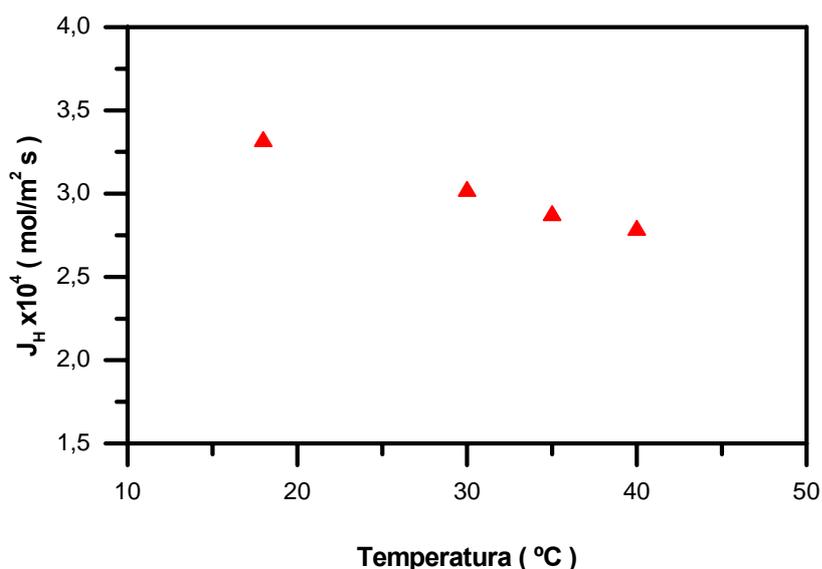


Figura 4.13 - Variação do fluxo de permeado com a temperatura de operação.

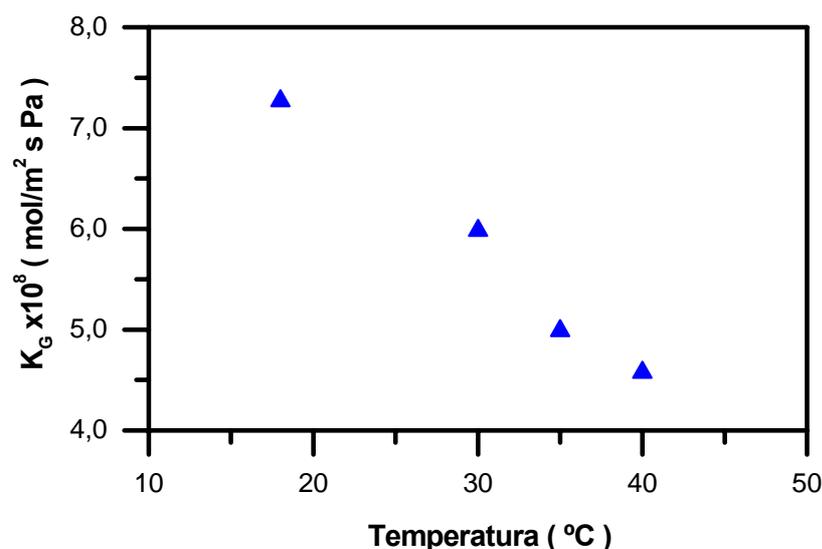


Figura 4.14 - Variação do coeficiente global de transferência de massa com a temperatura de operação.

A diminuição do fluxo de permeado foi pequena dentro da variação de temperatura de 18 até 40 °C. Entretanto, a diminuição do coeficiente global de transferência de massa, cujo valor isola a dependência da força-motriz, foi mais acentuada, como mostra a Figura 4.14. O efeito sobre a recuperação de hexano reflete diretamente a redução do fluxo permeado, conforme apresenta a Figura 4.15, que mostra que a recuperação teve uma redução de 81,9 para 68,6%. Em geral, os componentes orgânicos possuem temperaturas críticas elevadas (a do hexano, por exemplo, é 234°C) e o comportamento observado na Figura 4.13 para a permeação de vapor de hexano era esperado.

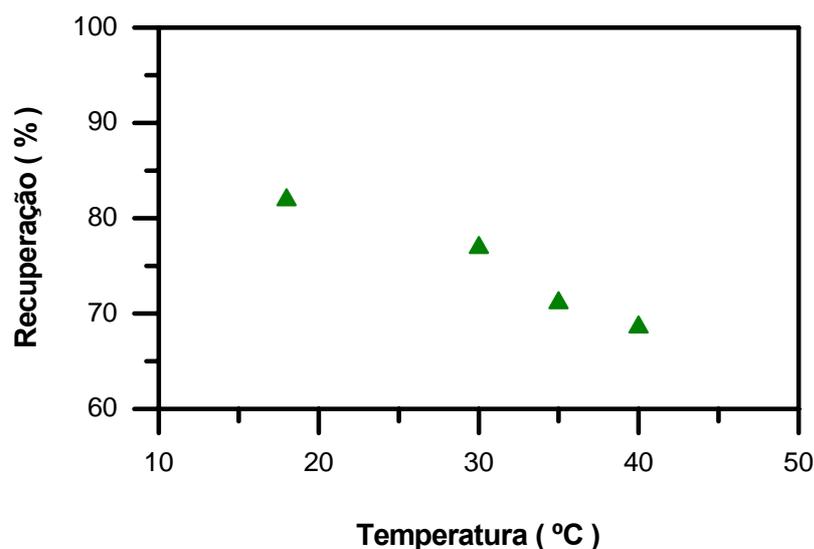


Figura 4.15 - Variação da recuperação de hexano em função da temperatura de operação.

A temperatura crítica do nitrogênio é de  $-147\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bem inferior às temperaturas de operação utilizadas nos ensaios. Portanto, o efeito esperado da temperatura sobre a permeabilidade do nitrogênio está diretamente relacionado com o aumento da mobilidade segmental, como constatado em vários trabalhos da literatura. Dessa forma, o aumento da permeabilidade do nitrogênio e redução do  $K_G$  do hexano certamente leva a redução da seletividade do processo, o que também colabora para a redução da recuperação.

#### 4.1.2) Comparação entre os resultados dos ensaios com pentano, hexano, heptano e gasolina.

A volatilidade dos hidrocarbonetos diminui quando o número de carbonos aumenta dentro da série homóloga. Sendo assim, nas mesmas condições operacionais, os diferentes hidrocarbonetos apresentarão forças-motrizes distintas, influenciando o fluxo de permeado. A gasolina, por se tratar de uma mistura de hidrocarbonetos, possui a volatilidade dependente da composição. A composição da gasolina abrange hidrocarbonetos de  $C_3$  a  $C_{13}$ , mas a maior influência sobre a volatilidade é realizada

pelos hidrocarbonetos de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, que corresponde em média a 29% da composição da gasolina (SOUZA, 2004). Por causa da grande variedade de componentes com volatilidades diferentes, a composição do vapor de gasolina irá diferir da composição da gasolina. O vapor de gasolina emitido durante o carregamento num caminhão tanque nas condições atmosféricas possui a composição mais rica nos componentes mais leves, como destaca a Figura 4.16.

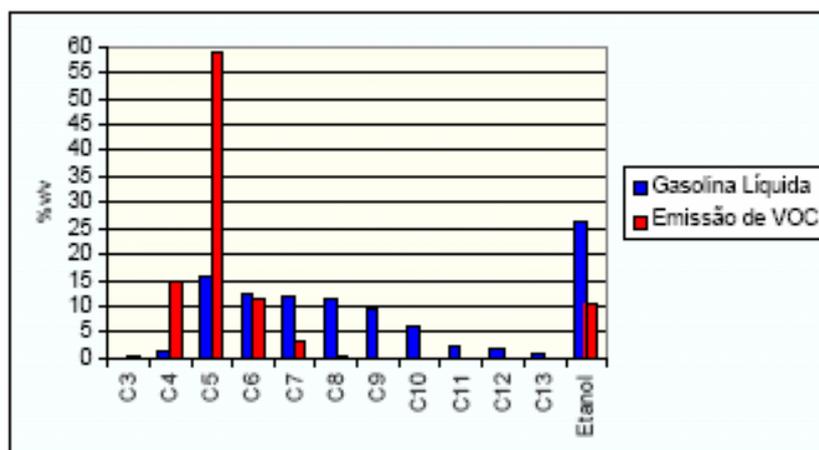


Figura 4.16 Perfil de composição da emissão de VOC e da gasolina líquida (SOUZA, 2004).

Neste sentido, os ensaios realizados com o pentano e como heptano tiveram como finalidade elucidar, através da comparação com os resultados do hexano, os efeitos relacionados à força-motriz e difusão dos componentes na matriz polimérica. Os experimentos com os hidrocarbonetos individuais, também visam à melhor compreensão dos resultados obtidos com a gasolina.

A Tabela 4.5 mostra os resultados da permeação de vapor de gasolina em diferentes composições mássicas e as respectivas recuperações, operando-se no modo de alimentação por dentro das fibras.

Tabela 4.5 - Resultados da permeação de vapor de gasolina.

<b>Gasolina</b>			
<b>Ensaio N°</b>	<b>Concentração de alimentação (% m/m)</b>	<b>Reynolds</b>	<b>Recuperação (%)</b>
1	37,26	8,5	50,04
2	35,73	8,5	52,77
3	42,39	8,5	53,74
4	43,53	8,5	56,55
5	41,34	8,5	57,58
6	43,07	8,5	60,37

Nos ensaios com a gasolina a composição do vapor não atinge o estado estacionário. A composição varia porque os leves são arrastados preferencialmente pelo nitrogênio que borbulha no frasco lavador de gás do sistema. Este fenômeno produz dois desdobramentos: primeiro, a composição total de orgânicos no vapor tende a diminuir na medida em que a gasolina fica esgotada em leves, segundo, o vapor se enriquece em componentes mais pesados com o passar do tempo. Para tentar minimizar esses efeitos, a gasolina foi trocada a cada dois ensaios, porém devido ao pequeno volume do frasco lavador de gás essa medida não surtiu o efeito desejado.

Se compararmos os ensaios 1 e 2, observa-se que a recuperação foi maior para o ensaio 2 que para o ensaio 1, mesmo este possuindo maior composição mássica. O mesmo surge na comparação entre os ensaios 4 e 5. Essas comparações indicam que efeitos relacionados a diferenças na composição do vapor podem estar presentes. A alimentação de vapor com composição enriquecida em compostos mais voláteis deve apresentar uma menor recuperação. A Tabela 4.6 mostra a comparação entre os resultados da permeação de gasolina, hexano e pentano na mesma composição mássica, reforçando esta hipótese.

Tabela 4.6 - Comparação dos resultados dos ensaios com hexano, gasolina e pentano.

Componente	Concentração de alimentação (%w/w)	Recuperação (%)
Hexano	41,6	84,6
Gasolina	41,3	57,6
Pentano	41,6	47,7

Fixar a composição mássica não é maneira mais correta de realizar a comparação, isto porque, a composição molar do pentano é maior do que a do hexano resultando em forças-motrizas diferentes. Mesmo assim a recuperação do hexano foi expressivamente maior que a do pentano. A recuperação da gasolina ficou mais próxima do valor obtido para o pentano, devido a maior concentração desse composto no vapor de gasolina.

A Tabela 4.7 apresenta os valores do coeficiente global de transferência de massa e da recuperação obtidos nos experimentos com cada hidrocarboneto, procurando-se manter a mesma condição de escoamento (Reynolds) e composição de alimentação.

Tabela 4.7 - Comparação entre os resultados da permeação de diferentes hidrocarbonetos.

Componente	Concentração (% mol/mol)	$K_G$ (mol/m <sup>2</sup> s Pa)	Recuperação (%)	Reynolds
Pentano	9,7	$2,23 \times 10^{-8}$	42,1	8,5
Hexano	7,3	$5,21 \times 10^{-8}$	72,1	8,5
Heptano	6,7	$9,08 \times 10^{-8}$	89,2	8,5

O pentano foi o componente que apresentou os menores valores de  $K_G$  e de recuperação por ser o mais volátil, ou seja, possui pouca propensão em se solubilizar na membrana, ao contrário do heptano que pelo motivo oposto obteve a maior permeabilidade e recuperação.

Os componentes mais voláteis possuem elevada concentração de saturação, no ar ou em outro gás, ao contrário dos menos voláteis. Quanto mais perto da saturação a concentração de um componente estiver, maior será a fugacidade e, portanto a força motriz para a sorção. A concentração de saturação do pentano em nitrogênio a 30 °C é de cerca de 80 %, a do hexano de 24% e do heptano de 7 %. Desta forma, mesmo em concentração menor que os outros, o heptano apresenta uma força-motriz mais elevada, levando a um maior fluxo e  $K_G$ .

Os experimentos com os outros hidrocarbonetos mostraram que eles também levam a efeitos de plastificação e polarização de concentração, seguindo a mesma análise do hexano. A Tabela 4.8 mostra os resultados que indicam a polarização de concentração para o heptano, e os resultados para o pentano na Tabela 4.9, além da polarização, indicam a presença do efeito de plastificação.

**Tabela 4.8 Resultados dos ensaios com heptano.**

<b>Concentração (% mol/mol)</b>	<b>Reynolds</b>	<b><math>K_G</math> (mol/m<sup>2</sup> s Pa)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
6,7	8,5	$9,08 \times 10^{-8}$	89,2
6,8	29,4	$1,37 \times 10^{-7}$	62,0

**Tabela 4.9 Resultados dos ensaios com pentano.**

<b>Concentração (% mol/mol)</b>	<b>Reynolds</b>	<b><math>K_G</math> (mol/m<sup>2</sup> s Pa)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
24,8	8,5	$2,65 \times 10^{-8}$	47,7
9,7	8,5	$2,23 \times 10^{-8}$	42,1
10,2	61,4	$2,93 \times 10^{-8}$	9,5

Na comparação geral dos ensaios, fica evidente que a gasolina apresentou valores de recuperação menores do que a do hexano, devido à predominância de componentes mais leves na fase vapor, em especial do pentano, os quais possuem menores valores de permeabilidade na membrana de PDMS. Entretanto, a análise

detalhada realizada para o hexano sobre os efeitos das variáveis operacionais é válida para todos outros componentes. Em termos do processo de recuperação de COVs, para atingir a mesma recuperação obtida para uma determinada composição de hexano, uma área de membrana maior deverá ser utilizada para a gasolina, ou para outro componente mais leve.

#### **4.2) Validação do modelo matemático**

A modelagem e a simulação da permeação de vapor são ferramentas importantes, pois permitem que se façam análises que extrapolam os testes em escala de bancada. Porém, antes da simulação, é necessário validar o modelo com base nos dados obtidos experimentalmente. Os valores do coeficiente global de transferência de massa obtidos nos ensaios foram utilizados na simulação do processo.

A validação foi realizada comparando os valores de recuperação experimental com os valores preditos pelo modelo, utilizando-se as permeabilidades próprias de cada ensaio. Os pontos experimentais utilizados na validação foram os dos ensaios realizados para comprovar o efeito de polarização de concentração, em que a composição média da alimentação foi: 10,5 % para alimentação pelo casco e 8,1 % para alimentação por dentro das fibras. Como o sistema de equações foi resolvido utilizando dois métodos distintos, por diferenças finitas e pelo Runge-Kutta, a validação também serviu para comparar os métodos. As Figuras 4.17 (alimentação por dentro das fibras) e 4.18 (alimentação pelo casco) mostram a validação do modelo.

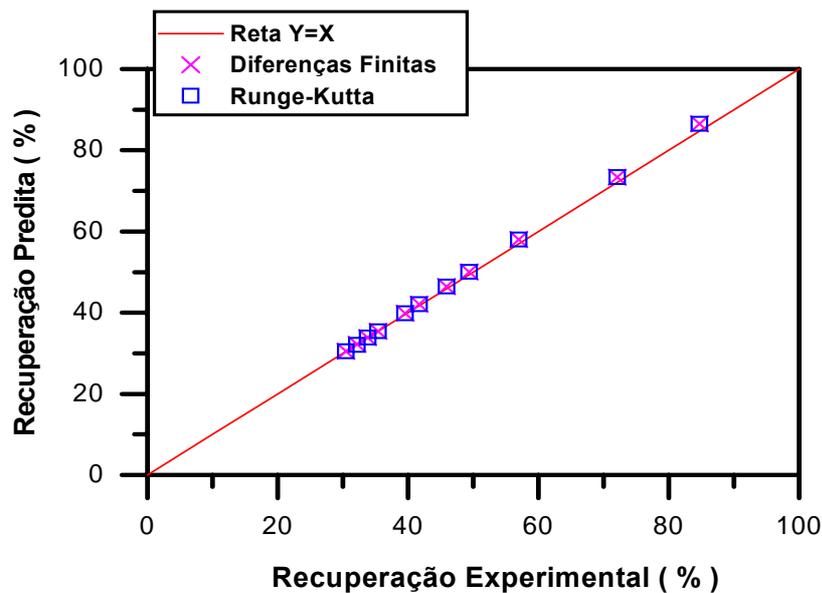


Figura 4.17 - Comparação dos dados experimentais e calculados para a recuperação de hexano com a alimentação ocorrendo por dentro das fibras.

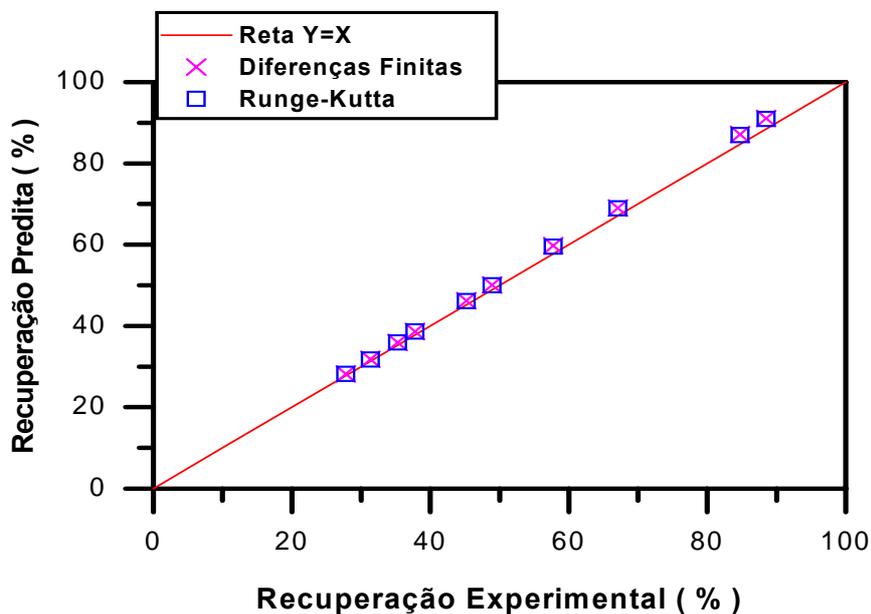


Figura 4.18 - Comparação dos dados experimentais e calculados para a recuperação de hexano com a alimentação ocorrendo pelo casco.

Como pode ser observado nas Figuras 4.17 e 4.18, os pontos relativos aos dados experimentais e aos dados preditos pelo modelo, ficaram muito próximos da reta

$Y=X$ . Além disso, observa-se também que os dois métodos empregados na resolução do modelo apresentaram, praticamente, os mesmos valores de recuperação. Os maiores valores de recuperação foram obtidos em baixos  $N^{\circ}$  de Reynolds, ou seja, sob intensa polarização de concentração. Foram justamente esses pontos que apresentaram os maiores desvios, como mostram as Tabelas 4.10 e 4.11.

**Tabela 4.10 Comparação entre a recuperação experimental e a recuperação simulada, para alimentação por dentro das fibras.**

<b>Reynolds</b>	<b>Recuperação Experimental (%)</b>	<b>Recuperação Simulada (%)</b>	<b>Desvio Percentual (%)</b>
3,7	84,70	86,54	-2,17
27,8	45,92	46,46	-1,16
47,8	35,38	35,42	-0,12
64,1	30,45	30,51	-0,18

**Tabela 4.11 Comparação entre a recuperação experimental e a recuperação simulada, para alimentação pelo casco.**

<b>Reynolds</b>	<b>Recuperação Experimental (%)</b>	<b>Recuperação Simulada (%)</b>	<b>Desvio Percentual (%)</b>
3,5	88,50	91,01	-2,83
33,3	48,95	50,04	-2,22
75,7	35,29	35,94	-1,83
124,9	27,82	28,20	-1,36

Na comparação entre os modos de alimentação, a alimentação pelo lado casco apresentou um desvio um pouco maior que o obtido pela alimentação por dentro das fibras, a provável explicação é que o escoamento pelo casco apresenta um maior desvio da hipótese de escoamento empistonado, o que não ocorre no escoamento dentro das fibras.

Na validação do modo de alimentação pelo casco não foi utilizada a equação de Hagen-Poiseuille no modelo porque experimentalmente os valores de perda de carga são muito reduzidos. No modo de alimentação por dentro das fibras, devido ao pequeno diâmetro interno destas, os ensaios apresentaram uma perda de carga mensurável, e a equação de Hagen-Poiseuille foi utilizada no modelo. A Tabela 4.12 mostra a comparação entre a perda de carga experimental e a perda de carga calculada pelo modelo.

**Tabela 4.12 Comparação entre a perda de carga experimental e a simulada.**

<b>Reynolds</b>	<b><math>\Delta P</math> Experimental cmH<sub>2</sub>O</b>	<b><math>\Delta P</math> Simulado cmH<sub>2</sub>O</b>	<b>Desvio Percentual (%)</b>
64,1	16,7	6,8	59,3
47,9	12,2	5,1	58,2
15,9	5,4	1,7	68,5
3,7	1,3	0,38	70,7

Os valores de queda de pressão apresentados na Tabela 4.12 mostram que houve uma grande diferença entre a perda de carga simulada e a experimental. Essa diferença é explicada pela existência de efeito de entrada da vazão de alimentação no módulo. Entretanto, devido aos baixos valores de perda de carga apresentados nos ensaios, a diferença entre a perda de carga experimental e simulada não afetou a validação do modelo.

A equação de Hagen-Poiseuille é plenamente utilizada na literatura (RIBEIRO *et al.* 2004) para incluir a perda de carga na simulação de permeação de gases e vapores, porém para que os valores calculados fiquem de acordo com os valores experimentais, as tomadas de pressão devem ser posicionadas em locais em que o escoamento seja plenamente desenvolvido.

Novamente, as duas técnicas de resolução empregadas se mostraram igualmente satisfatórias, já que ambas apresentaram os mesmos resultados, que ficaram de acordo com os resultados obtidos experimentalmente.

Ficou demonstrado anteriormente que a permeabilidade de vapores orgânicos na membrana de PDMS é dependente da concentração de alimentação (plastificação) e do número de Reynolds (polarização de concentração). Para incorporar essa dependência no modelo, o coeficiente de transferência de massa na membrana ( $K_G$ ) foi correlacionado com a concentração da alimentação e com o número de Reynolds através de uma correlação que expressa o  $K_G$  como uma série de resistências, em que a resistência da camada limite, que é função da velocidade de escoamento, é somada a resistência da membrana, que é função da concentração de alimentação, como mostra a Equação 4.1.

$$\frac{1}{K_G} = \left[ \frac{1}{K_0 + cX^d} + \frac{if}{a Re^b} + \frac{ic}{g Re^h} \right] \quad (4.1)$$

Na equação 4.1,  $K_0$  é o coeficiente de transferência na diluição infinita,  $X$  é a fração molar da concentração de hexano na alimentação  $c$  e  $d$  são os parâmetros que relacionam o efeito de plastificação;  $Re$  é o número de Reynolds,  $a$  e  $b$  são os parâmetros que relacionam a polarização de concentração para alimentação por dentro das fibras e  $g$  e  $h$  são os parâmetros para a alimentação pelo casco. Os parâmetros foram estimados de forma conjunta, mas são utilizados independentes, na simulação. Durante a estimação dos parâmetros os dados pertinentes a alimentação por dentro das fibras foram classificados com  $if=1$  e  $ic=0$ , enquanto os dados relativos a alimentação pelo casco tiveram a classificação inversa,  $if=0$  e  $ic=1$ . A mesma classificação é utilizada para discriminar, a parcela da resistência a ser utilizada na simulação. Essa metodologia foi empregada para garantir que o  $K_0$  seja igual para ambas as configurações. Os parâmetros foram estimados empregando a rotina computacional STATISTICA 6.0, selecionando o método Quase-Newton. Para evitar erros numéricos, os valores de  $K_i$  foram divididos por  $10^{-7}$ . Os parâmetros estão listados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Parâmetros estimados do modelo de resistência em série.

Parâmetros	Valores
$K_0 \times 10^{-7}$	1,0956
a	0,1204
b	0,9985
c	$2,0895 \times 10^4$
d	5,0860
g	0,0761
h	0,6621

Os valores dos coeficientes de transferência de massa estimados pelo modelo de resistência em série apresentaram coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,97 para todos os dados utilizados na estimação. A Figura 4.19 apresenta a comparação entre os valores de  $K_i/10^{-7}$  experimental e o predito pelo modelo.

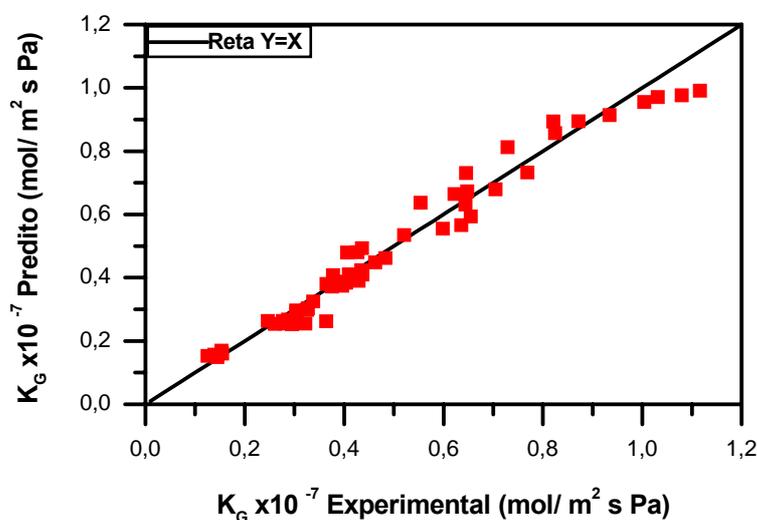


Figura 4.19 Comparação entre os dados experimentais de  $K_G$  e aqueles estimados pelo modelo de resistência em série modificado (Equação 4.1).

Em geral, o modelo de resistência em série modificado apresentou boa estimativa dos valores de  $K_i$ , embora tenha apresentado um pequeno desvio para alguns dos valores estimados, na faixa de 0,05 a 27,80 % de desvios mínimo e máximo, respectivamente. Esses desvios foram em virtude dos erros experimentais.

Utilizando a correlação obtida para  $K_G$  no modelo de permeação de vapor, a simulação foi repetida para as mesmas condições experimentais utilizadas para obtenção dos dados experimentais apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11. A comparação entre os valores experimentais e simulados está apresentada nas Tabelas 4.14 (alimentação por dentro das fibras) e 4.15 (alimentação pelo casco).

**Tabela 4.14 Comparação entre a recuperação experimental e simulada utilizando a correlação obtida para  $K_G$ , com alimentação por dentro das fibras.**

<b>Reynolds</b>	<b>Recuperação Experimental (%)</b>	<b>Recuperação Simulada (%)</b>	<b>Desvio Percentual (%)</b>
3,7	84,70	85,37	-0,79
27,8	45,92	47,72	-3,92
47,8	35,38	34,12	3,56
64,1	30,45	27,51	9,65

**Tabela 4.15 Comparação entre a recuperação experimental e simulada utilizando a correlação obtida para  $K_G$ , com alimentação pelo casco.**

<b>Reynolds</b>	<b>Recuperação Experimental (%)</b>	<b>Recuperação Simulada (%)</b>	<b>Desvio Percentual (%)</b>
3,5	88,50	92,36	-4,36
33,3	48,95	54,42	-11,17
75,7	35,29	37,85	-7,25
124,9	27,82	27,02	2,88

A simulação utilizando a correlação de resistências em série apresentou um desvio maior que a simulação que utilizou os valores dos  $K_G^i$  individuais de cada experimento. O aumento do desvio da simulação ocorreu porque pequenas variações dos valores dos  $K_i$  estimados pela correlação, provocam alterações significativas nos valores de recuperação. Mesmo assim os desvios permaneceram dentro de um limite inferior a 12%, que é perfeitamente aceitável.

### 4.3) Simulação da permeação de vapor

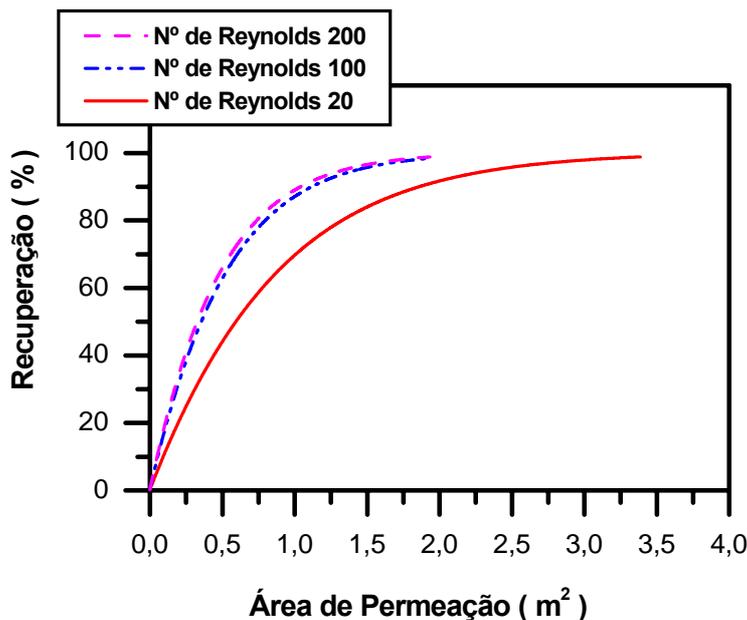
Este tópico pretende investigar as influências de algumas das variáveis operacionais sobre a demanda de área de membrana e a recuperação de COVs, ampliando as discussões iniciadas na etapa experimental.

#### 4.3.1) Estudo da influência das variáveis operacionais

Na configuração de sistemas de permeação de vapor por membrana, o objetivo principal é projetar um sistema que obtenha máxima recuperação e minimize a área de membrana instalada. Portanto, deve-se investigar a melhor faixa de número de Reynolds em que o sistema deve operar.

Para uma determinada aplicação, as informações disponíveis previamente à instalação de um sistema de membrana são: vazão, faixa de composição e pressão da corrente gasosa. Com essas variáveis fixas, é possível escolher o número de Reynolds, através da especificação do número de fibras do módulo, no caso de alimentação por dentro das fibras. Se a alimentação for pelo casco o número de Reynolds é função do diâmetro hidráulico do módulo, que por sua vez é dependente do diâmetro da carcaça e do número de fibras.

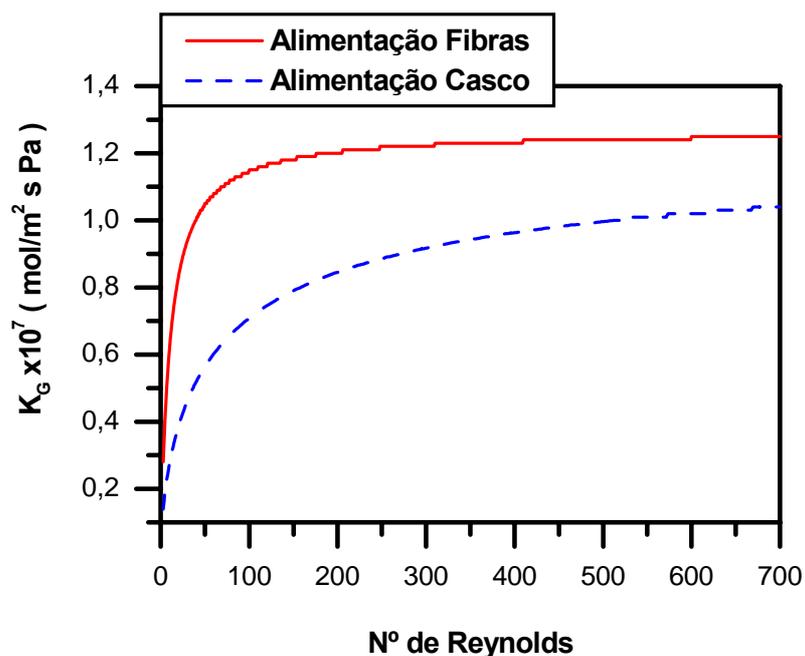
Como discutido anteriormente, a membrana de PDMS apresenta polarização de concentração em baixos número de Reynolds que diminui o  $K_G$ . Na permeação de vapores esse fenômeno não é levado em consideração, porém quando presente, para manter recuperação constante, aumenta significativamente a área de permeação. A Figura 4.20 mostra, para diferentes números de Reynolds e mantendo-se vazão, pressão e composição de alimentação constantes, os resultados obtidos na simulação da recuperação de hexano com o aumento da área de permeação. Nesta simulação o número de Reynolds foi modificado pela variação do número de fibras no módulo, e a recuperação foi ajustada pelo comprimento das fibras.



**Figura 4.20 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento da área de permeação, em diferentes números de Reynolds. Alimentação por dentro das fibras nas seguintes condições: Vazão = 2 m³/h, Concentração = 15% molar, Pressão = 1 atm.**

Os resultados obtidos pela simulação, Figura 4.20, para as três configurações utilizadas (4.000, 800 e 400 fibras) mostram que, devido ao efeito de polarização de concentração, a área necessária para manter a recuperação em 98,5 % aumentou de 1,94 para 3,39 m², quando o N° de Reynolds diminuiu de 100 para 20. Entretanto, para a redução de Reynolds de 200 para 100, praticamente não se observou aumento da demanda de área, indicando que, nesta condição de escoamento, o efeito de polarização de concentração não afeta significativamente o transporte do hexano. Considerando que a perda de carga aumenta com o número de Reynolds, deve-se operar o sistema próximo de Reynolds igual a 100, para minimizar, simultaneamente, a perda e carga e a polarização de concentração.

O modelo de resistências em série, que descreve o  $K_G$  em função dos efeitos de plastificação e de polarização, foi utilizado para simular o permeador e obter a condição limite do número de Reynolds, na qual a polarização é pouco importante. A Figura 4.21 mostra o  $K_G$  em função do número de Reynolds para a alimentação pelo casco e pelo interior das fibras.

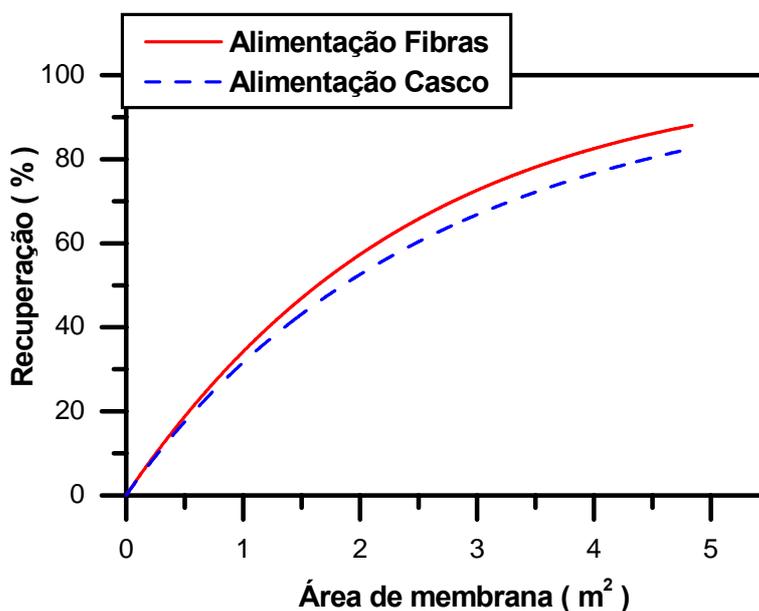


**Figura 4.21 - Simulação da coeficiente global de transferência de massa para o hexano com o aumento do números de Reynolds, para alimentação por dentro das fibras e pelo casco. Alimentação: Vazão = 2 m<sup>3</sup>/h, Concentração = 15% molar, Pressões: alimentação = 1 atm permeado= 0 cmHg**

A diferença entre os perfis de  $K_G$  da Figura 4.21 comprova que houve má distribuição na alimentação pelo casco, porque o  $K_G$  nessa configuração é menor que na configuração de alimentação pelas fibras, ou seja, a permeação não ocorreu uniformemente em toda área disponível da membrana. Essa diferença é mais significativa em  $N^\circ$  de Reynolds mais baixos, condição mais favorável à má distribuição.

O aumento do  $K_G$  com o número de Reynolds para a alimentação pelo casco, mostrado na Figura 4.21, não chega a estabilizar completamente, provavelmente por que os dados experimentais só foram realizados até número de Reynolds de 124, condição em que o efeito da polarização de concentração ainda contribuiu significativamente para o transporte total. Entretanto, pelos resultados da simulação, a partir de número de Reynolds de 600 o aumento do  $K_G$  é bem pequeno e pode-se considerar alcançado o valor limite.

Na comparação entre o modo de alimentação pelo casco e pelo interior das fibras, para uma vazão e composição de alimentação constantes, a melhor configuração será aquela em que a recuperação for maior para uma mesma área de membrana. A figura 4.22 mostra uma simulação com os dois modos de alimentação, para uma vazão de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  com composição de 15% e 1 atm de pressão de alimentação (manométrica), em um módulo com 2000 fibras,  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  de densidade de empacotamento e 1 m de comprimento de fibras.



**Figura 4.22 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento do comprimento do módulo, utilizando diferentes modos de alimentação. Alimentação nas seguintes condições: Vazão =  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , Concentração = 15% molar, Pressões: Alimentação = 1 atm Permeado=0 cmHg**

Na comparação apresentada na Figura 4.22, para uma mesma área de permeação, a alimentação pelo interior das fibras obteve maior valor de recuperação (88%), que a alimentação pelo casco (82%). O número de Reynolds do modo de alimentação pelo casco foi de 3.334, enquanto na alimentação pelas fibras, foi de 200. Nessa faixa de operação de Reynolds, em ambas as configurações, a polarização de concentração é considerada pouco importante.

Na Tabela 4.3 a comparação entre os dados experimentais, nos dois modos de alimentação, para o mesmo número de Reynolds (igual a 8,3), mostra que a recuperação

foi maior para a alimentação pelo casco. A diferença observada nos resultados pode ser explicada pela relação entre os tempos de residência nos dois modos de alimentação. Nas condições experimentais, a vazão de alimentação, nas duas configurações, foi diferente para igualar o número de Reynolds, resultando numa diferença de 35 vezes entre o tempo de residência na alimentação pelo casco, em comparação com a alimentação pelas fibras. A grande diferença entre os tempos de residência compensou o menor valor de  $K_G$  da alimentação pelo casco, porém, na simulação, a vazão foi igual para ambos os casos, propiciando números de Reynolds diferentes e diminuindo a diferença entre os tempos de residência para 7, o que acaba não compensando a diferença entre os  $K_G$ .

Desta forma, se a comparação for feita fixando o número de Reynolds, a alimentação casco é mais favorável, porém, se a vazão de alimentação for constante, o modo de alimentação pelo interior das fibras recupera mais. Em geral o projeto e a instalação de unidades de recuperação por membranas são destinados a tratar uma determinada vazão, portanto, a alimentação pelo interior das fibras é a mais indicada, a não ser se a perda de carga imposta nessa configuração for um problema perante as variáveis operacionais. Nesse caso, a alimentação pelo casco pode ser a solução mais indicada por produzir menor perda de carga.

A pressão do permeado é uma importante variável operacional porque influencia diretamente a recuperação, já que é um dos componentes da força-motriz. Além disso, o custo energético e de equipamentos no lado do permeado aumenta na medida da necessidade de baixas pressões. Os resultados experimentais mostraram (Figura 4.12) que a recuperação foi muito sensível ao aumento da pressão do permeado, mas todos os testes foram realizados com pressão da alimentação em torno da pressão atmosférica. A Figura 4.23 apresenta os resultados obtidos na simulação do processo, investigando-se o efeito das pressões de alimentação e permeado.

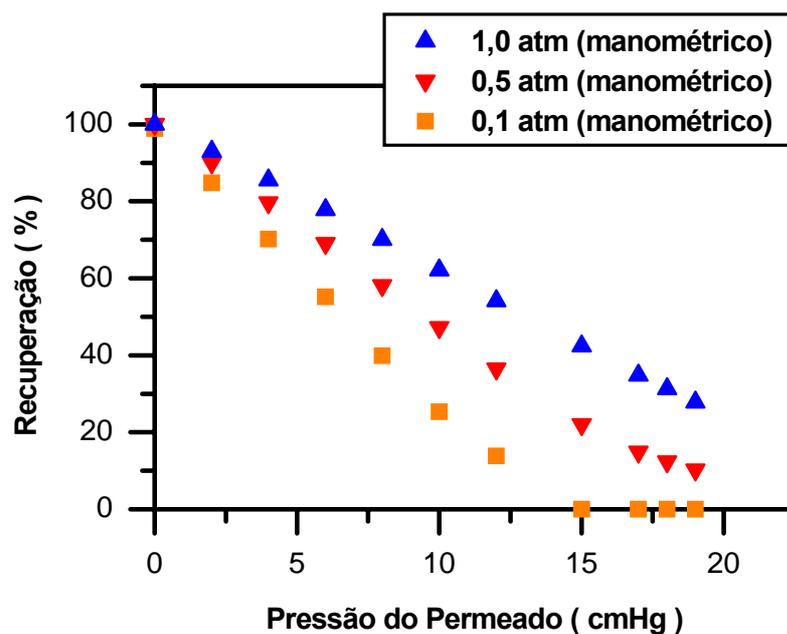
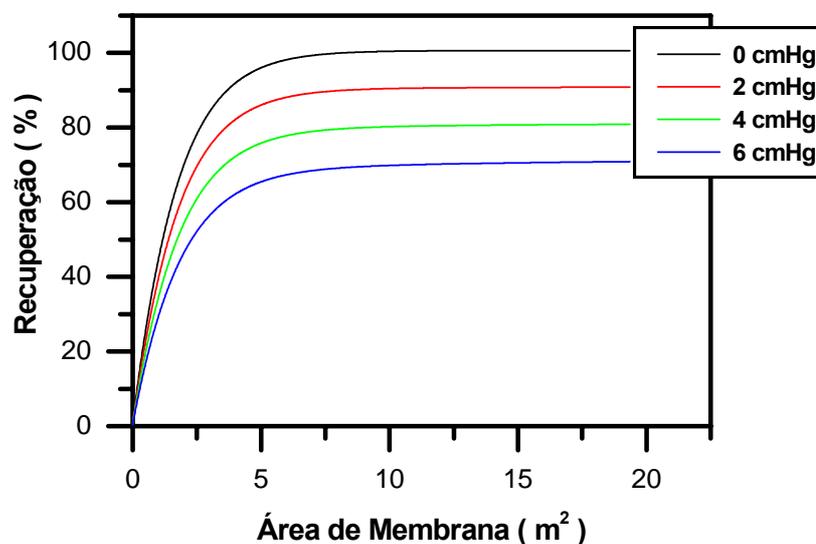


Figura 4.23 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento da pressão do permeado, utilizando diferentes pressões para a alimentação. Alimentação nas seguintes condições: Vazão = 5 m<sup>3</sup>/h, Concentração = 15% molar, Re = 100, Ap= 4,35 m<sup>2</sup>

Em instalações industriais será necessário pressurizar a alimentação por causa da perda de carga imposta pelo módulo de membranas, o que aumenta a força motriz para a permeação e diminui a dependência da recuperação com a pressão do permeado. A Figura 4.23 mostra que o aumento da pressão da alimentação, com esperado, melhora a recuperação de hexano. Este efeito é mais pronunciado nos maiores valores de pressão de permeado. Quanto menor é a pressão da alimentação, menor será o limite da pressão do permeado em que o sistema pode operar. Na simulação, considerando a pressão de alimentação de 0,1 atm, a recuperação aproxima-se de zero para valores de pressão do permeado superiores a 15 cmHg.

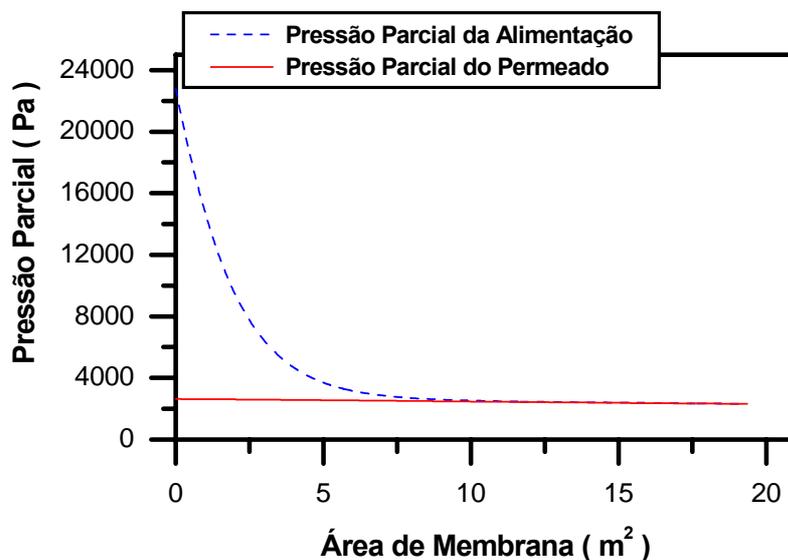
A Figura 4.24 apresenta os resultados obtidos na simulação para a variação da recuperação de hexano em função da área disponível de membrana, em diversas pressões de permeado, mantendo a pressão de alimentação em 0,5 atm manométrico. Pode ser observado nesta figura que existe um limite máximo para a recuperação, ou seja, a diminuição da recuperação provocada pelo aumento da pressão do permeado não pode ser totalmente restaurada pelo aumento da área de permeação, impondo um valor máximo de recuperação menor que 100 % e independente da área disponível.



**Figura 4.24 - Simulação da recuperação de hexano com o aumento da área de membrana, utilizando diferentes pressões no lado permeado. Alimentação: Vazão = 5m³/h, Concentração = 15% molar, Pressão da alimentação = 0,5 atm, Re = 100**

A comparação entre os perfis de recuperação, em pressões de permeado de 0, 2, 4 e 6 cmHg, mostra uma redução no valor limite da recuperação com aumento da pressão do permeado. Somente na pressão de permeado próximo de zero é possível atingir 100% de recuperação do hexano.

A existência desse limite decorre do fato que a força-motriz para a permeação de vapor é função da diferença entre as pressões parciais da alimentação e do permeado. Na condição de pressão do permeado próxima de zero, haverá diferença de pressão parcial enquanto houver hexano na corrente de alimentação, forçando o completo esgotamento da alimentação. Entretanto, quando a pressão do permeado é diferente de zero, a força-motriz cessará quando a pressão parcial da alimentação se igualar à pressão parcial do permeado. Dessa forma, quanto maior for a pressão do permeado, menor será o esgotamento do hexano na corrente de alimentação. A Figura 4.25 mostra os resultados obtidos na simulação do efeito de diminuição da pressão parcial ao longo do módulo de permeação, utilizando-se as pressões de alimentação em 0,5 atm e de permeado em 2 cmHg.



**Figura 4.25 - Simulação da variação na pressão parcial de hexano na alimentação e no permeado com o aumento da área de membrana. Condições de operação: Vazão= 5m<sup>3</sup>/h, Concentração= 15% molar, Re= 100, Pressões: alimentação= 0,5 atm permeado= 2 cmHg.**

A Figura 4.25 mostra que pressão parcial da alimentação diminui ao longo do escoamento no módulo de permeação, atingindo o valor da pressão parcial do permeado. A partir desse ponto, o fluxo de permeado é nulo, mantendo a recuperação constante. A relação de custo-benefício dos equipamentos e dos gastos energéticos definirá a relação entre a pressão da alimentação e a pressão do permeado.

A membrana de PDMS utilizada nos ensaios possuía a espessura de 0,4 mm, que é muito elevada, considerando a espessura das membranas comerciais, que, em média, apresentam espessura da camada seletiva em torno de 10  $\mu\text{m}$ , sobre uma estrutura porosa. A espessura da membrana interfere diretamente no fluxo de permeado, quanto maior a espessura da membrana menor é o fluxo de permeado. O aumento do fluxo de permeado, provocado pela diminuição da espessura, modifica a relação entre a recuperação e as variáveis operacionais. As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam os resultados obtidos na simulação do fluxo permeado e da recuperação de hexano, respectivamente, utilizando a membrana empregada nessa tese e uma membrana

hipotética com 10  $\mu\text{m}$  de espessura e com suporte poroso que não apresenta resistência significativa ao transporte.

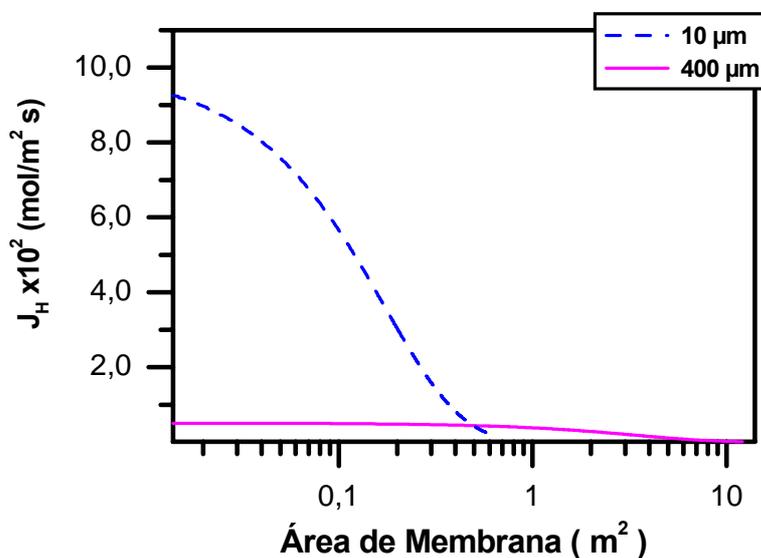


Figura 4.26 - 16 Simulação da variação do fluxo permeado de hexano com o aumento da área de permeação, utilizando membranas com diferentes espessuras (400 e 10  $\mu\text{m}$ ). Condições de operação: Vazão= 5  $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 15% molar,  $\text{Re}= 100$ , Pressões: alimentação= 1 atm permeado= 0 cmHg.

Na Figura 4.26 pode ser observado que o fluxo de permeado é bem maior para a membrana hipotética que para a membrana utilizada, resultado do aumento do coeficiente de transferência de massa da membrana ( $K_m$ ), provocado pela diminuição da espessura. O aumento do fluxo de permeado proporciona a redução da área de membrana para uma mesma recuperação, como se vê na Figura 4.27.

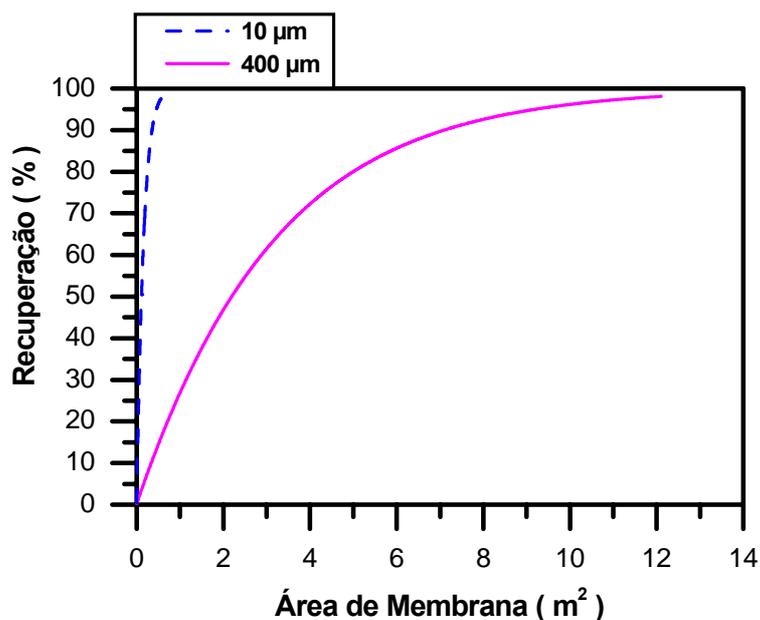


Figura 4.27 - Simulação da variação da recuperação de hexano com o aumento da área de permeação, utilizado membranas com diferentes espessuras (400 e 10  $\mu\text{m}$ ). Condições de operação: Vazão= 10  $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 15% molar,  $\text{Re}= 200$ , Pressões: alimentação= 1 atm permeado= 0 cmHg

Como pode ser observado na Figura 4.27, com a diminuição da espessura da membrana, a área necessária para recuperar 98% do hexano caiu quase 20 vezes, o que certamente implicará em uma redução do custo de implantação do sistema. Os resultados da simulação do efeito da espessura da membrana sobre o desempenho do sistema em diferentes pressões de permeado são apresentados na Figura 4.28.

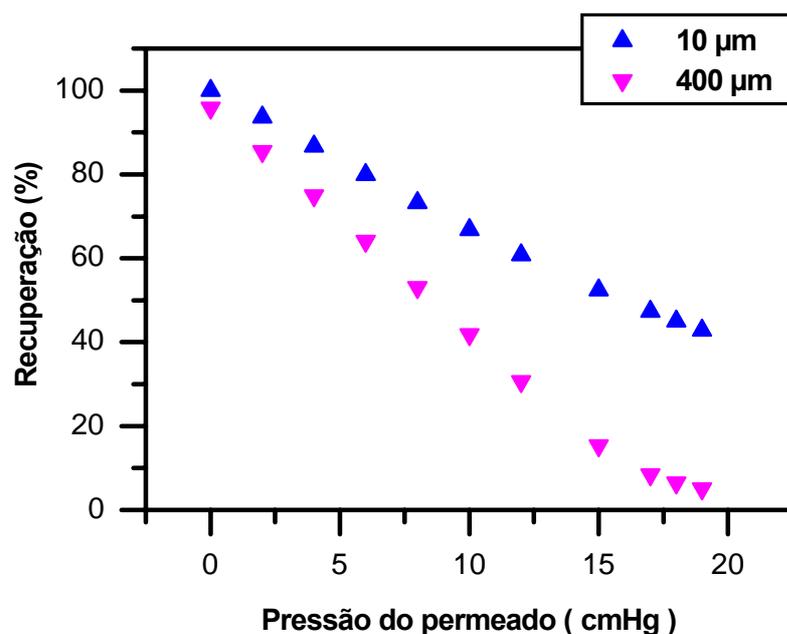


Figura 4.28 - Simulação da variação da recuperação de hexano com o aumento da pressão de permeado, utilizado membranas com diferentes espessuras (400 e 10  $\mu\text{m}$ ). Condições de operação: Vazão= 10  $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 15% molar,  $\text{Re}= 200$ , Pressões: alimentação= 0,5 atm,  $A_p=3,87 \text{ m}^2$

A diminuição da espessura da membrana também a torna a recuperação de hexano menos sensível ao aumento da pressão do permeado, como exibido na Figura 4.28. Em pressões do permeado reduzidas, as recuperações nas duas membranas não se diferenciam muito porque a força-motriz é elevada, mas com o aumento da pressão do permeado e redução da força-motriz, a menor resistência à transferência de massa da membrana hipotética garante recuperações mais elevadas.  $\mu$

Cabe salientar que as simulações foram efetuadas considerando a relação obtida para  $K_G$  a partir dos resultados experimentais com a membrana com maior espessura. No caso de uma membrana com 10  $\mu\text{m}$  de espessura, o efeito de polarização de concentração é mais pronunciado, aumentando a resistência ao transporte na camada limite adjacente à superfície da membrana. Entretanto, os ganhos proporcionados pela diminuição da espessura da membrana são muito relevantes e nas discussões apresentadas nos próximos itens serão consideradas as duas membranas, a utilizada e a hipotética.

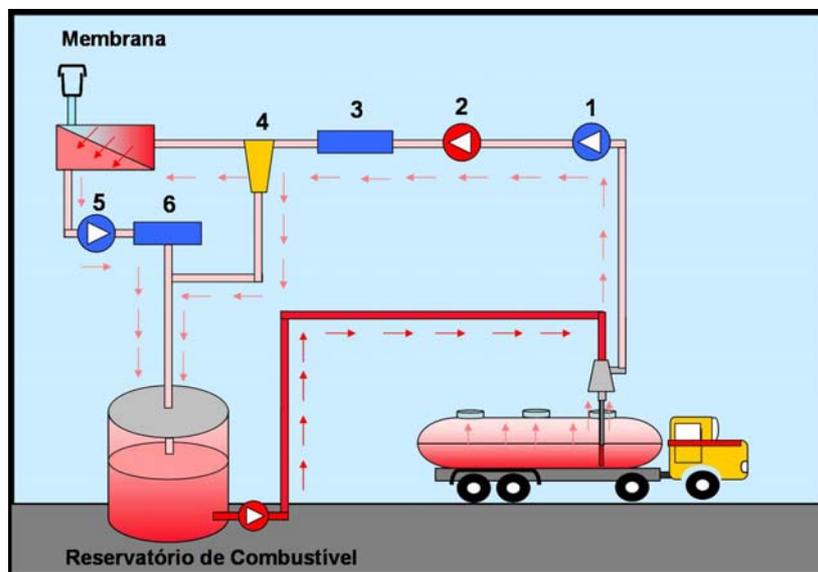
### 4.3.2) Contextualização do sistema de permeação de vapor em aplicações

O sistema de recuperação de vapores orgânicos por permeação de vapor pode ser utilizado em diversas aplicações para recuperação de diferentes tipos de componentes orgânicos capazes de agredir o meio ambiente. A membrana de PMDS apresenta elevada permeabilidade para vários dos componentes orgânicos emitidos pelas indústrias, como relatado na literatura. Para cada caso particular, a área de membrana e a pressão do permeado terão que ser definidos para se atingir uma recuperação determinada, segundo as variáveis operacionais pertinentes a cada aplicação, tais como: vazão, composição e pressão de alimentação.

Dentro das diversas possíveis aplicações dessa tecnologia, a recuperação de vapores de gasolina emitidos na produção, transporte e comercialização se destaca pelo elevado volume consumido e, conseqüentemente, emitidos para a atmosfera. Das fontes de emissões de vapores de gasolina as mais importantes são: a etapa de carregamento nas refinarias e nas bases de distribuição, o descarregamento nos postos de serviço e as emissões regulares providas pelos respiros (“vents”) dos reservatórios subterrâneos dos postos de serviço. A seguir, serão analisados e discutidos sistemas para recuperar a gasolina proveniente dessas principais fontes de emissões, em duas escalas distintas, refinarias e bases de distribuição e postos de serviços.

A Figura 4.29 apresenta um esquema simplificado do sistema de recuperação de vapores de gasolina que poderia ser instalado no terminal de distribuição de uma refinaria, que consiste basicamente de um bocal instalado no braço de carregamento interligado a uma bomba de vácuo. O vácuo produzido succiona os vapores orgânicos que saem do caminhão, evitando que eles sejam lançados na atmosfera. A descarga da bomba de vácuo está conectada a um compressor que irá pressurizar a corrente da alimentação. A compressão de gases costuma levar ao aquecimento da corrente de gás. Para evitar que o aquecimento diminua o rendimento do processo a corrente é resfriada por um trocador de calor e a parcela de líquido condensado é separada antes de entrar no módulo de membrana. O módulo de permeação promove a separação dos vapores de gasolina, formando uma corrente de permeado, rica em hidrocarbonetos, que pode retornar ao reservatório, aumentando a concentração da fase vapor e deslocando o equilíbrio para a fase líquida, ou pode ser liquefeita por condensação antes de retornar

ao reservatório. A corrente de não-permeado com baixas concentrações de vapores de gasolina é descartada na atmosfera. Todos os equipamentos desse sistema devem ser a prova de explosão.



**Figura 4.29 - URV para bases de distribuição ou refinarias: 1 bomba de vácuo, 2 compressor, 3 trocador de calor, 4 separador líquido-gás, 5 bomba de vácuo, 6 condensador.**

Um sistema semelhante (Figura 4.30), porém em menor escala, pode ser utilizado para recuperar os vapores liberados pelos respiros (“vents”) dos reservatórios dos postos de serviços. Tal sistema seria utilizado durante o abastecimento de veículos e durante o descarregamento da gasolina, quando os vapores do reservatório são descartados para a atmosfera na mesma vazão volumétrica em que o reservatório é abastecido. A URV poderia operar da seguinte forma:

- a) Quando a gasolina é transferida para um automóvel o volume de gasolina transferido é preenchido pela mistura de vapores de gasolina e ar.
- b) Uma parcela da gasolina do reservatório evapora para aumentar a concentração de gasolina na fase vapor, aumentando a pressão do reservatório. O sensor de pressão detecta esse aumento e aciona o sistema de permeação.

- c) A mistura de ar e hidrocarboneto é enviada ao módulo de membrana onde uma bomba de vácuo cria um diferencial de pressão, fazendo com que as moléculas de hidrocarbonetos permeiem preferencialmente a membrana.
- d) O módulo de membrana é dimensionado para retirar quase todo o hidrocarboneto da corrente de alimentação, a qual é descartada na atmosfera com concentrações desprezíveis de hidrocarbonetos, enquanto a corrente de permeado, rica em hidrocarbonetos, retorna ao reservatório.
- e) Quando a pressão do reservatório diminuir a um nível pré-determinado o sistema de permeação é desativado.

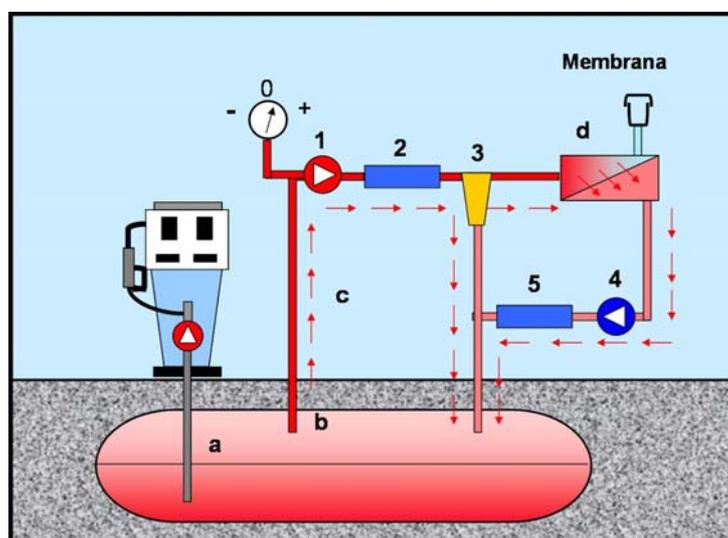


Figura 4.30 - URV para postos de serviços: 1 compressor, 2 trocador de calor, 3 separador líquido-gás, 4 bomba de vácuo, 5 condensador.

A diferença entre os sistemas propostos reside no fato de que os vapores que saem dos reservatórios subterrâneos se encontram saturados, ao passo que os vapores que saem do caminhão são captados na atmosfera e diluídos pelo ar das imediações do bocal de sucção.

Os ensaios experimentais mostraram que a recuperação dos vapores de gasolina deve ficar próxima da recuperação observada para o pentano, uma vez que a composição do vapor de gasolina possui cerca de 60 % de pentano. Para poder estimar a

área de membrana necessária para produzir uma efetiva recuperação de vapores de gasolina serão realizadas simulações, nas mesmas condições operacionais, utilizando-se os valores de  $K_G$  do hexano e do pentano.

As simulações da permeação de vapores de pentano foram realizadas utilizando o  $K_G$  obtido com número de Reynolds igual a 61 e concentração de alimentação de 10,2 %, como consta na Tabela 4.9. Considerou-se que, nesta condição, os efeitos polarização de concentração e plastificação são pouco relevantes, porém se essas hipóteses não forem válidas a área de permeação estará superestimada. Em todas as simulações, a alimentação foi considerada ocorrendo por dentro das fibras.

A pressão de vapor da gasolina a 30°C está em torno de 50 kPa (SOUZA, 2004), correspondendo a uma concentração de saturação de 49 %. No sistema para as bases de distribuição, como há diluição da concentração de vapor, será considerada uma concentração final de 20 %. Para a vazão de alimentação, admite-se que a vazão média de transferência de gasolina na base de distribuição seja 100 m<sup>3</sup>/h, e considera-se o fator de emissão de 200 g/m<sup>3</sup>, correspondendo a uma vazão mássica de vapor de gasolina de 20 kg/h. Considerando que a massa molar média do vapor condensado seja 70 Dalton e a massa específica seja 626 kg/m<sup>3</sup>, e convertendo para a concentração de 20%, a vazão de alimentação do sistema de permeação será de cerca de 35 m<sup>3</sup>/h. Com base nesta estimativa, a área de membrana será estimada para uma vazão de 40 m<sup>3</sup>/h.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram, para as membranas com 400 e 10 µm, respectivamente, os perfis de recuperação dos vapores de hexano e pentano em função da área da membrana, considerando as condições estimadas anteriormente, ou seja, vazão de 40 m<sup>3</sup>/h e concentração de 20%.

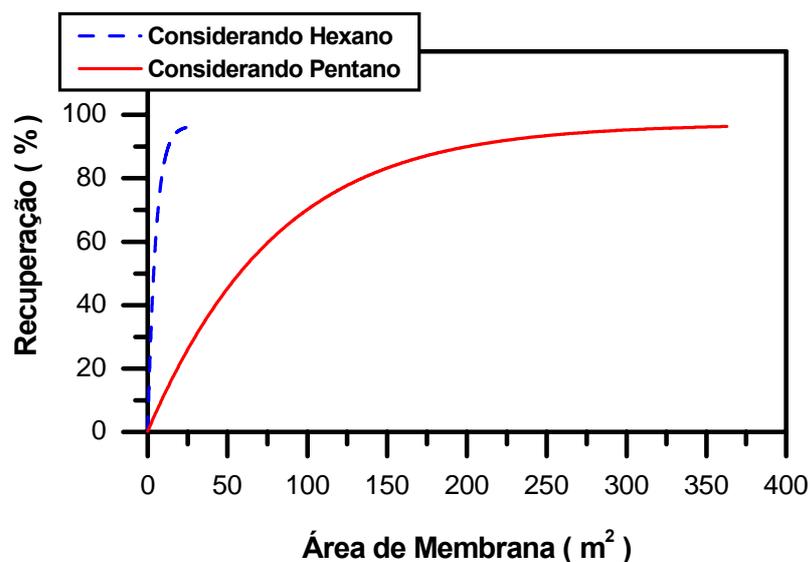


Figura 4.31 - Simulação da variação da recuperação de hexano e de pentano com o aumento da área de permeação para a membrana com espessura de 400  $\mu\text{m}$ . Condições de operação: Vazão= 40  $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 20% molar,  $\text{Re}= 200$  (Hexano), 107 (Pentano), Pressões: alimentação (manométrica) = 0,5 atm,(Hexano), 0,8 atm (Pentano), permeado= 1 cmHg

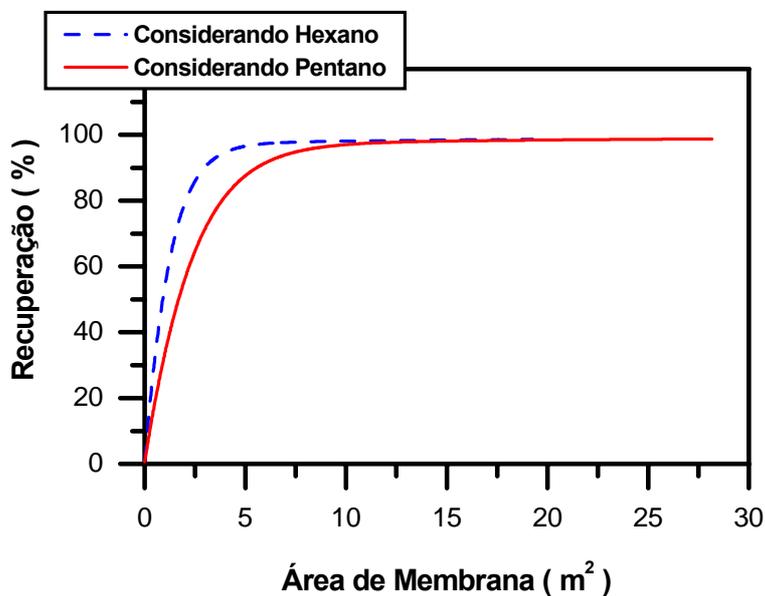


Figura: 4.22 Simulação da variação da recuperação de hexano e de pentano com o aumento da área de permeação para a membrana com espessura de 10  $\mu\text{m}$ . Condições de operação: Vazão= 40 $\text{m}^3/\text{h}$ , Concentração= 20% molar,  $\text{Re}= 200$  (Hexano), 200 (Pentano), Pressões: alimentação (manométrica) = 0,5 atm,(Hexano), 0,5 atm (Pentano), permeado= 1 cmHg

Os resultados das simulações mostram, como era de se esperar, que a área de membrana necessária para recuperar os vapores de gasolina, considerando o  $K_G$  do pentano foi maior que a do hexano, e deve ser próxima da área necessária tendo em vista o elevado teor de pentano no vapor de gasolina. Comparando os resultados entre a membrana utilizada e a membrana hipotética, além da considerável redução da área de membrana, proporcionada pela membrana hipotética, ela também permitiu operar em condições mais brandas de pressão de alimentação e obter recuperação mais elevada. As características dos sistemas simulados estão listadas nas Tabelas 4.16 e 4.17.

**Tabela 4.16 Características operacionais do sistema de recuperação vapores de gasolina, empregando a membrana com espessura de 400  $\mu\text{m}$ , dimensionado para bases de distribuição.**

<b>Características Operacionais</b>	<b>Considerando Hexano</b>	<b>Considerando Pentano</b>
Vazão ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	40	40
Composição (%)	20	20
Reynolds	200	107
Pressão de Alimentação (atm) (manométrica)	0,5	0,8
Pressão do Permeado (cmHg) (absoluta)	1	1
Recuperação (%)	96,4	96,3
Número total de fibras	8.000	15.000
Comprimento total das fibras (m)	1,7	10
Área total ( $\text{m}^2$ )	32,90	362,8

**Tabela 4.17 Características operacionais do sistema de recuperação vapores de gasolina, empregando a membrana com espessura de 10  $\mu\text{m}$ , dimensionado para bases de distribuição.**

<b>Características Operacionais</b>	<b>Considerando Hexano</b>	<b>Considerando Pentano</b>
Vazão ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	40	40
Composição (%)	20	20
Reynolds	200	200
Pressão de Alimentação (atm) (manométrica)	0,5	0,5
Pressão do Permeado (cmHg) (absoluta)	1	1
Recuperação (%)	98,6	98,7
Número total de fibras	8000	8000
Comprimento total das fibras (m)	1,3	1,9
Área total ( $\text{m}^2$ )	19,3	28,2

O dimensionamento da unidade de recuperação de vapores de gasolina para os postos de serviço deve contemplar a recuperação dos vapores descartados durante o descarregamento no posto e a recuperação dos vapores emitidos pelos respiros (“vents”), durante o abastecimento dos veículos. Em ambas emissões, os vapores estarão saturados, porém a vazão de vapor será maior no descarregamento da gasolina no posto.

O fator de emissão estimado pela modelagem da etapa de descarregamento foi de  $1,41 \text{ kg/m}^3$  de gasolina descarregada, enquanto o fator estimado para a emissão pelos respiros é de  $1,37 \text{ kg/m}^3$  de gasolina vendida. Considerando que um caminhão com  $30 \text{ m}^3$  descarregue em uma hora, a vazão de vapor emitida será de  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ . Um automóvel de pequeno porte com um tanque de combustível de 50 L leva em média 10 minutos para encher o tanque, sendo assim a vazão média para emissão de vapores relativos à gasolina vendida será de 5 L/min. Utilizando o fator de emissão e convertendo para condição de vapor saturado (49 %) a vazão de vapor será de  $0,298 \text{ m}^3/\text{h}$ , como um posto de gasolina possui, em geral, pelo menos duas bombas operando em paralelo, estas irão produzir uma vazão de vapor total de  $0,596 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Como a vazão da emissão ocasionada pelo descarregamento é muito maior que a vazão emitida pelos respiros, o sistema será dimensionado para a vazão de 30 m<sup>3</sup>/h de vapor saturado. Para garantir uma margem de segurança, o efeito de plastificação considerado na simulação será equivalente ao observado na concentração de 20% de hexano. As características do sistema considerando a membrana com espessura de 10µm estão listadas na Tabela 4.18

**Tabela 4.18 Características operacionais do sistema de recuperação vapores de gasolina, empregando a membrana com espessura de 10 µm, dimensionado para postos de combustíveis.**

<b>Características Operacionais</b>	<b>Considerando Hexano</b>	<b>Considerando Pentano</b>
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	30	30
Composição (%)	49	49
Reynolds	599	300
Pressão de Alimentação (atm) (manométrica)	0,2	0,2
Pressão do Permeado (cmHg) (absoluta)	1	1
Recuperação (%)	98,5	98,3
Número total de fibras	2.000	4.000
Comprimento total das fibras (m)	0,45	1
Área total (m <sup>2</sup> )	1,67	7,41

A maior concentração da corrente de alimentação aumentou a diferença da pressão parcial através da membrana e permitiu a obtenção de valores elevados de recuperação, operando com pressão de alimentação menor que a utilizada no sistema dimensionado para as bases de distribuição.

## 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

### 5.1) Conclusões

- ✓ O sistema de recuperação de hidrocarbonetos voláteis por permeação de vapor é altamente eficiente, podendo obter elevados valores de recuperação.
- ✓ A membrana de PMDS possui elevada permeabilidade aos hidrocarbonetos, porém a elevada espessura da membrana utilizada reduz o fluxo de permeado em comparação com as membranas comerciais.
- ✓ A membrana de PDMS apresentou elevada plastificação com os hidrocarbonetos, tornando a recuperação dependente da concentração de alimentação.
- ✓ O coeficiente de transferência de massa ( $K_G$ ) dos vapores de hidrocarbonetos através da membrana é dependente da hidrodinâmica, por causa do efeito de polarização de concentração em baixos números de Reynolds.
- ✓ A influência da vazão de alimentação na recuperação segue duas direções distintas: a recuperação aumenta com a diminuição da vazão por causa do aumento do tempo de residência, porém em baixos números de Reynolds a polarização diminui o  $K_G$ , o que, conseqüentemente, diminui a recuperação.
- ✓ A operação do sistema em número de Reynolds acima do qual a polarização de concentração é significativa é mais favorável porque reduz a área de membrana necessária a uma determinada recuperação, em comparação com a operação em condições de polarização.
- ✓ O aumento de temperatura reduz a recuperação porque aumenta a concentração de saturação do vapor, diminuindo a fugacidade e reduzindo a força-motriz da

- ✓ sorção, etapa preponderante no mecanismo de transferência de massa através da membrana.
- ✓ Quanto maior for a pressão da alimentação, menor será a dependência da recuperação com a pressão do permeado.
- ✓ O modo de alimentação pelo casco apresentou má distribuição da corrente de alimentação pelas fibras, que diminuiu o  $K_G$ .
- ✓ Os hidrocarbonetos com menor peso molar dentro de uma série homóloga possuem menores valores de permeabilidade, por serem mais voláteis, que os de maior massa molar.
- ✓ O vapor de gasolina, por apresentar elevado teor de pentano, obteve valores de recuperação mais próximos do pentano do que em relação ao hexano.
- ✓ O modelo de permeação de vapor foi resolvido satisfatoriamente através do método das diferenças finitas e pelo Runge-Kutta, de 4ª ordem que apresentaram os mesmos resultados. O modelo foi validado com os dados experimentais.
- ✓ Se a pressão do permeado for consideravelmente maior que zero, o sistema apresentará um valor de recuperação máximo abaixo do 100 %, que será menor quanto maior for a pressão do permeado.
- ✓ Se a espessura da membrana fosse da ordem de 10  $\mu\text{m}$  o aumento do fluxo de permeado proporcionaria uma redução considerável da área de membrana.

Se sistemas de recuperação de vapores de gasolina, tal como os projetados nesse trabalho, fossem implantados em toda a cadeia produtiva do petróleo, deixariam de ser emitidos anualmente no país, considerando uma recuperação de 98% , cerca de 68.521 t de COVs, que representa um enorme economia de uma commodities de elevado valor agregado, além de produzir imensuráveis benefícios ambientais ao promover a redução da formação de ozônio atmosférico.

## 5.2) Sugestões

Algumas sugestões para trabalhos futuros são relacionadas a seguir:

- ✓ Realização de experimentos e modelagem da configuração de alimentação contracorrente.
- ✓ Realização da análise econômica do sistema de permeação de vapor.
- ✓ Desenvolvimento de membrana de anisotrópica composta com camada seletiva de PDMS e espessura da ordem de 10  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Ensaios de recuperação de vapores de hidrocarbonetos utilizando membranas de outro tipo de material, tal como o EPDM (terpolímero de etileno, propeno e dienos).
- ✓ Ensaios utilizando gasolina e realizando análises cromatográficas para determinação da composição do permeado, que permitirá calcular a permeabilidade molar do vapor de gasolina.
- ✓ Modelagem multicomponente da permeação de vapores de gasolina.
- ✓ Implementação de sistema de controle na implantação de uma unidade piloto.
- ✓ Estudo de sorção de hidrocarbonetos e inchamento da membrana.
- ✓ Estratégia para minimizar polarização de concentração.
- ✓ Estudo da etapa de dessorção.

**6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BAKER R. W., 2004 *Membrane Technology and Applications. Second Edition*. John Wiley & Sons ISBN: 0-470-85445-6
- BAKER R. W., 2002 “Future directions of membrane gas separation technology” *Ind. Eng. Chem. Res.* V 41 pp 1393-1411.
- BAKER W. R., YOSHIOKA N., MOHR J. M. *et al*, 1987 “Separation of organic vapors from air” *Journal of Membrane Science* v 31 pp 259-271.
- BHAUMIK D., MAJUMDAR S., SIRKAR K. K., 2003 “Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers” *Journal of Membrane Science* v 167 pp 107-122.
- CETESB, “Manual para aplicação do decreto 20.753/06”, 2006 Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 Nov. 2006.
- CETESB, “Relatório de qualidade do Ar no Estado de São Paulo”, 2005 Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 Nov. 2006.
- CHA J.S., MLIK V., BHAUMIK, R. Li., *et al*, 1997. “Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator” *Journal of Membrane Science* v 128 pp195-211.
- CONCAWE. Best available techniques to reduce emissions from refineries. Report 99/01. Brussels, 1999. Disponível em: <<http://www.concawe.be>>. Acesso em: 23 Nov. 2006.
- CONCAWE. VOC emissions from loading gasoline onto sea-going tankers in EU 15: control technology and cost-effectiveness. Report No. 6/02. Brussels, 2002b. Disponível em: <<http://www.concawe.be>>. Acesso em: 23 Nov. 2006.

- EPA, 1999, *What You Need to Know About Ozone and Your Health*. Disponível em: <<http://www.epa.com>> acesso em: 13 Dezembro 2006.
- FENG X., SOURIRAJAN S., HANDAN T. F., 1993. “Separation of volatile organic compound/nitrogen mixtures by polymeric membranes” *Ind. Eng. Chem. Res.* V 32 pp 533-539.
- GALES L., MENDES A., COSTA C., 2002. “Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module” *Journal of Membrane Science* v 197 pp 211-222.
- HABERT, ALBERTO CLÁUDIO; BORGES, CRISTIANO PIACSEK; NOBREGA, RONALDO, 2006, *Processos de Separação por Membranas*. 1 ed Rio de Janeiro e-papers.
- JIANG X., KUMAR A., 2005. “Performance of silicone-coated polymeric membrane in separation of hydrocarbons and nitrogen mixtures” *Journal of Membrane Science* v 254 pp 179-188.
- KHAN F. I., GHOSHAL A. Kr., 2000. “Removal of volatile organic compounds from polluted air - Review” *Journal of Loss in the Process Industries* v 13 pp 527-545.
- LA ROVERE, E.L.; CAVALCANTI, P.M.P.S.; LOPES JR.,D.Q.; KRONENBERGER, G.; MENDES, F.E.; SZWAR CFITER, L. MONTEIRO, L.C., 2002, *Avaliação do Programa de Inspeção e Manutenção (I/M) dos Veículos em Uso do Rio de Janeiro*. Relatório de Pesquisa elaborado pelo Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente para o Ministério do meio Ambiente.COPPE/UFRJ,Rio de Janeiro.
- LEEMANN M., EIGENBERGER G., STRATHMANN H., 1996. “Vapour permeation for the recovery of organic solvents from waste air streams: separation capacities and process optimization” *Journal of Membrane Science* v 113 pp 313-322.

- LÜDTKE, O.; BEHLING, R. -D.; OHLROGGE, K., 1998. “Concentration polarization in gas permeation” *Journal of Membrane Science* v 146 pp 145-157.
- OBUSKOVIC G., MAJUMDAR S., SIRKAR K. K., 2003 “Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapor permeation” *Journal of Membrane Science* v 217 pp 99-116.
- OHLROGGE K., BROCKMOLLER J. WIND J. 1993 *et al*, “Engineering aspects of the plant design to separate volatile hydrocarbons by vapor permeation” *Separation Science and Technology* v 28 pp 227-240.
- PEZOLT, D.J.; COLLICK, S.J.; JOHNSON, H.A.; ROBBINS, L.A. Pressure swing adsorption for VOC recovery at gasoline loading terminals. *Environmental-Progress*. v.16, n.1, p. 16-19, spring 1997.
- PIRES, DILSON OJEDA, 2005, *Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- RAUTENBACH, R. e HELMUS, F. P., 1994. “Some considerations on mass-transfer resistances in solution-diffusion-type membrane processes” *Journal of Membrane Science* v 87 pp 171-181.
- RIBEIRO Jr. C. P., BORGES C. P., LAGE P. L.C., 2005 “A new route combining direct-contact evaporation and vapor permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part I: modeling and simulation” *Ind. Eng. Chem. Res.* v 44 pp 6888 – 6902.
- RIBEIRO Jr. C. P., BORGES C. P., LAGE P. L.C., 2005 “A new route combining direct-contact evaporation and vapor permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part II: modeling and simulation” *Ind. Eng. Chem. Res.* v 44 pp 6903 – 6915.

- SANDER U., JANSSEN H. 1991. "Industrial application of vapour permeation" *Journal of Membrane Science* v 61 pp 113-129.
- SHAH M. R., NOBLE R. D., CLOUGH D. E., 2006. "Analysis of transient permeation as a technique for determination of sorption and diffusion in supported membranes" *Journal of Membrane Science* v 280 pp 452-460.
- SOUZA A. M. 2004, Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões tanque. Tese de Mestrado, Escola Politécnica, Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.
- STRATHMANN H., BAUER B., KERRES J., 1990. "Polymer membranes with selective gas and vapor permeation properties" *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* V 33 pp 161-178.
- WIJMANS J. G., BAKER R. W., 1995. "The solution-diffusion model: a review" *Journal of Membrane Science* v 107 pp 1-21.
- WIJMANS, J. G.; ATHAYDE, A. L.; DANIELS, R.; LY, J. H.; KAMARUDDIN, H. D.; PINNAU, I., 1996. "The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation". *Journal of Membrane Science* v 109, pp. 135-146.
- YEOM C.K., LEE S.H., LEE J. M., 2002A. "A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOC/N<sub>2</sub> mixtures through PDMS membrane" *Journal of Membrane Science* v 205 pp 155-174.
- YEOM C.K., LEE S.H., LEE J. M., 2002B. "Modeling and evaluation of boundary layer resistance at feed in the permeation of VOC/N<sub>2</sub> mixtures through PDMS membrane" *Journal of Membrane Science* v 204 pp 303-322.

YEOM C.K., LEE S.H., SONG H. Y., *et al*, 2002C. “Vapor permeations of series of VOCs/N<sub>2</sub> mixtures through PDMS membrane” *Journal of Membrane Science* v 198 pp 129-143.

YUJING L., FENG X., DARREN L., 2005. “Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control” *Journal of Membrane Science* v 118 pp 104-115.

## APÊNDICE A - Resultados Preliminares

Este apêndice contém as tabelas com os resultados preliminares dos ensaios de permeação de vapor realizados no módulo de 10 fibras. Os parâmetros sublinhados correspondem ao valor médio dos ensaios realizados, e o intervalo de confiança foi calculado para 95% probabilidade.

**Tabela 0.1 Resultados dos ensaios realizados no módulo de 10 fibras**

Exp N°	Vazão de Alimentação (ml/min)	<u>Vazão de alimentação</u> (ml/min)	Intervalo de Confiança	Composição (%)	<u>Composição</u> (%)	Intervalo de Confiança
1	510,08	510,46	1,54	10,99	11,06	0,3
2	512,62			11,44		
3	511,61			11,26		
4	508,39			10,70		
5	509,88			10,96		
6	510,20			11,02		
7	442,66	443,59	2,26	11,22	11,41	0,5
8	444,47			11,58		
9	443,65			11,42		
10	389,11	389,97	1,96	13,39	13,58	0,4
11	390,15			13,62		
12	390,66			13,73		
13	334,71	334,74	0,11	16,35	16,35	0,1
14	334,78			16,36		
15	230,05	230,20	0,53	23,50	23,55	0,6
16	230,35			23,60		

Tabela 0.2 Resultados dos ensaios realizados no módulo de 10 fibra

Exp N°	Fluxo de Permeado (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> s)	Fluxo de Permeado (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> s)	Intervalo de Confiança	KG (mol/m <sup>2</sup> s Pa)	KG (mol/m <sup>2</sup> s Pa)	Intervalo de Confiança
1	1,595 x10 <sup>-3</sup>	1,644 x10 <sup>-3</sup>	1,80 x10 <sup>-4</sup>	6,60 x10 <sup>-8</sup>	6,756 x10 <sup>-8</sup>	6,0 x10 <sup>-9</sup>
2	1,900 x10 <sup>-3</sup>			7,60 x10 <sup>-8</sup>		
3	1,762 x10 <sup>-3</sup>			7,14 x10 <sup>-8</sup>		
4	1,393 x10 <sup>-3</sup>			5,90 x10 <sup>-8</sup>		
5	1,614 x10 <sup>-3</sup>			6,70 x10 <sup>-8</sup>		
6	1,598 x10 <sup>-3</sup>			6,60 x10 <sup>-8</sup>		
7	1,632 x10 <sup>-3</sup>	1,671 x10 <sup>-3</sup>	1,42 x10 <sup>-4</sup>	6,66 x10 <sup>-8</sup>	6,712 x10 <sup>-8</sup>	6,1 x10 <sup>-9</sup>
8	1,645 x10 <sup>-3</sup>			6,50 x10 <sup>-8</sup>		
9	1,737 x10 <sup>-3</sup>			6,98 x10 <sup>-8</sup>		
10	2,156 x10 <sup>-3</sup>	2,163 x10 <sup>-3</sup>	2,88 x10 <sup>-5</sup>	7,47 x10 <sup>-8</sup>	7,386 x10 <sup>-8</sup>	2,5 x10 <sup>-9</sup>
11	2,177 x10 <sup>-3</sup>			7,41 x10 <sup>-8</sup>		
12	2,157 x10 <sup>-3</sup>			7,28 x10 <sup>-8</sup>		
13	2,497 x10 <sup>-3</sup>	2,561 x10 <sup>-3</sup>	8,20 x10 <sup>-4</sup>	7,14 x10 <sup>-8</sup>	7,331 x10 <sup>-8</sup>	2,5 x10 <sup>-8</sup>
14	2,626 x10 <sup>-3</sup>			7,53 x10 <sup>-8</sup>		
15	3,628 x10 <sup>-3</sup>	3,595 x10 <sup>-3</sup>	4,18 x10 <sup>-4</sup>	7,48 x10 <sup>-8</sup>	7,384 x10 <sup>-8</sup>	1,2 x10 <sup>-8</sup>
16	3,562 x10 <sup>-3</sup>			7,29 x10 <sup>-8</sup>		

Tabela 0.3 - Resultados dos ensaios realizados no módulo de 10 fibra

Exp N°	Reynolds	<u>Reynolds</u>	Intervalo de Confiança	Recuperação (%)	<u>Recuperação (%)</u>	Intervalo de Confiança
1	80,02	80,08	0,24	8,16	8,34	0,69
2	80,42			9,30		
3	80,26			8,78		
4	79,76			7,35		
5	79,99			8,29		
6	80,04			8,16		
7	69,45	69,592	0,35	9,43	9,48	0,84
8	69,73			9,17		
9	69,60			9,84		
10	61,04	61,179	0,31	11,87	11,72	0,43
11	61,21			11,75		
12	61,29			11,54		
13	52,51	52,515	0,06	13,09	13,42	4,20
14	52,52			13,75		
15	36,09	36,115	0,30	19,26	19,03	2,89
16	36,14			18,80		

## APÊNDICE B

A caracterização do módulo de membrana utilizando o transdutor de pressão foi realizada através da Equação 3.1, cuja dedução será apresentada a seguir:

Escrevendo a equação dos gases ideais para o regime transiente no lado do permeado:

$$P(t)V = n_i(t)RT \quad (D.1)$$

o número de moles está diretamente relacionado com o fluxo de permeado, como mostra a Equação (D.2)

$$n_i = n_i^0 + J_i(t)At \quad (D.2)$$

sendo  $J_i(t)$  o fluxo de permeado no regime transiente,  $A$  a área de membrana e  $t$  o tempo de corrida do ensaio. Substituindo a Equação D.2 na Equação D.1, obtém-se a Equação D.3

$$P(t) = P^0 + J_i(t) \frac{tART}{V} \quad (D.3)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura e  $V$  é o volume do sistema. Derivando a Equação D.3 e rearranjando alguns termos obtém-se a Equação D.4

$$\frac{dP}{dt} = \frac{ART}{V} \left[ J_i + t \cdot \frac{dJ_i}{dt} \right] \quad (D.4)$$

O fluxo de permeado no regime transiente é descrito pela Equação D.5

$$J_i(t) = \frac{\Lambda_i}{\gamma} (P_A - P_p(t)) \quad (D.5)$$

onde  $\Lambda_i$  é a permeabilidade da membrana,  $\gamma$  a espessura da membrana,  $P_A$  e  $P_p$ , são respectivamente a pressão da alimentação e a pressão do permeado. Derivando a Equação D.5 e substituindo na Equação D.4, chega-se à Equação D.6

$$\frac{dP_p}{dt} = \frac{ART}{V} \frac{\Lambda_i}{\gamma} \left[ P_A - P_p - t \frac{dP_p}{dt} \right] \quad (D.6)$$

Explicitando o termo da permeabilidade na Equação D.6 obtém-se a Equação D.7 que é idêntica a Equação 3.1

$$\frac{\Lambda_i}{\gamma} = \frac{\left( \frac{dP_p}{dt} \right)}{\frac{ART}{V} \left[ P_A - P_p(t) - t \frac{dP_p}{dt} \right]} \quad (D.7)$$

Se a membrana possuir baixa permeabilidade, a pressão da alimentação será muito maior que a pressão do permeado ( $P_A \gg P_p(t) - t (dP/dt)$ ), assim a Equação D.7 pode ser simplificada na forma da Equação D.8

$$\frac{\Lambda_i}{\gamma} = \left( \frac{dP_p}{dt} \right) \frac{V}{ARTP_A} \quad (D.8)$$