

PURIFICAÇÃO DE GÁS NATURAL A BAIXAS PRESSÕES ATRAVÉS DE  
PERMEAÇÃO GASOSA EM FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS

Ana Carolina Trindade de Sá

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 Claudio Habert, Ph.D.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.

---

Prof. Marcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

---

Prof. Ronaldo Nóbrega, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

SÁ, ANA CAROLINA TRINDADE DE  
Purificação de Gás Natural a baixas  
pressões através de permeação gasosa em  
fibras ocas poliméricas [Rio de Janeiro]  
2007

VIII, 98 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
M.Sc., Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal  
Do Rio de Janeiro, COPPE

1. Permeação Gasosa
2. Purificação de Gás Natural

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Dedico este trabalho aos meus pais, Ana Lúcia e Wagner, por todo seu amor e paciência.

Ao Daniel por seu carinho e incentivo constante.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

## *Agradecimentos*

Aos meus professores orientadores Claudio Habert e Cristiano Borges pela atenção e competência dedicados ao longo do trabalho.

Aos meus pais e minha irmã pelo carinho, incentivo e compreensão nos momentos mais difíceis. Agradeço por estarem sempre presentes em todas as etapas da minha vida.

A toda minha família pelos momentos felizes. São esses momentos que nos fazem seguir em frente...

Ao Daniel por todo carinho. Por estar do meu lado em todos os momentos, mesmo nos piores, me apoiando e incentivando a nunca desistir dos meus sonhos.

A todos os amigos que fiz no PAM durante esses dois anos, em especial Carol, Luzia, Fred, Walter, Márcia, Beth, Avani, Catarine e Priscila, pela ajuda no laboratório e pela convivência diária. Ao Roberto Bob por toda sua ajuda, disponibilidade e paciência na montagem da unidade experimental.

Ao pessoal do LMSCP, em especial Eduardo Lima, por toda a ajuda dada na etapa de programação do modelo matemático.

Ao Cláudio Patrício por toda sua ajuda, dedicação e paciência no desenvolvimento e programação do modelo.

Ao CNPq pela concessão da 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.)

PURIFICAÇÃO DE GÁS NATURAL A BAIXAS PRESSÕES ATRAVÉS DE  
PERMEAÇÃO GASOSA EM FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS

Ana Carolina Trindade de Sá

Março/2007

Orientadores: Alberto Claudio Habert  
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

Os processos de separação por membranas, PSM, têm se mostrado uma alternativa em crescimento na purificação do Gás Natural (GN) por apresentar vantagens que os permitem competir com os processos convencionais. O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo do processo de permeação gasosa para remoção de hidrocarbonetos pesados e CO<sub>2</sub> do GN a baixas pressões. A estratégia consiste no emprego de dois estágios utilizando membranas distintas: de poli(dimetil siloxano), PDMS, e poli(eter sulfona), PES.

Fibras ocas isotrópicas densas de PDMS e anisotrópicas compostas de PES/PDMS foram utilizadas para a confecção de módulos de permeação, utilizados num sistema de permeação em escala de bancada. As permeabilidades dos gases puros presentes no GN foram determinadas a diferentes pressões para a alimentação e permeado, possibilitando a identificação de efeitos de plastificação. Um modelo matemático foi desenvolvido e utilizado na simulação do processo de permeação, possibilitando a análise da área de permeação requerida e perdas de CH<sub>4</sub>, em função das variáveis operacionais do processo.

A partir dos resultados das simulações foi realizada uma avaliação econômica preliminar do processo proposto e os resultados mostraram que o empreendimento é economicamente viável na faixa de vazões e parâmetros econômicos analisados.

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

NATURAL GAS PURIFICATION AT LOW PRESSURES BY PERMEATION  
THROUGH POLYMERIC HOLLOW FIBER

Ana Carolina Trindade de Sá

March/2007

Advisors: Alberto Claudio Habert  
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

The membrane separation processes, MSP, have been pointed out as a growing alternative for Natural Gas (NG) purification, mainly due to its advantages that allows them to compete with conventional processes. The main objective of this work was the study of gas permeation process at low pressure for heavy hydrocarbons and CO<sub>2</sub> removal from NG. The strategy consists in applying two permeation stages combining two different membranes: polydimethylsiloxane, PDMS, and polyethersulphone, PES.

Dense isotropic PDMS and composite anisotropic PES/PDMS hollow fibers were used to prepare permeation modules for permeation experiments in a batch scale set-up. Pure gas permeabilities of NG components were determined at different feed and permeate pressures, allowing identification of plasticization effects. A mathematical model was developed and used to simulate the permeation process, verifying the area demand and CH<sub>4</sub> losses as a function of process variables. The simulation results were used for a preliminary economical evaluation of the proposed process, indicating its viability in the investigated range of feed flow rates and economical parameters.

## *Lista de siglas*

GN	Gás Natural
PDMS	Poli(dimetil siloxano)
PES	Poli(éter sulfona)
PSM	Processos de Separação por Membranas
UPGN	Unidade de Processamento do Gás Natural

## *Lista de símbolos*

A	área de permeação, m <sup>2</sup>
C	concentração, mol m <sup>-3</sup>
d <sub>e</sub>	diâmetro externo das fibras, m
d <sub>em</sub>	densidade de empacotamento, m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>
d <sub>i</sub>	diâmetro interno da fibra, m
d <sub>h</sub>	diâmetro hidráulico, m
d <sub>t</sub>	diâmetro do permeador, m
D	coeficiente de difusão, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
E	potencial elétrico
F	vazão, mol s <sup>-1</sup>
J	fluxo molar de permeado, mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
K	coeficiente de sorção, mol m <sup>-3</sup> Pa <sup>-1</sup>
n <sub>f</sub>	número total de fibras
n <sub>c</sub>	número de componentes permeáveis na alimentação
p	pressão parcial, Pa
P	pressão, Pa
R	constante universal dos gases, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Re	número de Reynolds
T	temperatura, K
W	massa molar, kg mol <sup>-1</sup>
y	fração molar da fase vapor

### *Letras Gregas*

α	seletividade
ε	espessura da membrana, m
η	viscosidade dinâmica, Pa s
ρ	densidade, kg m <sup>-3</sup>
Λ	permeabilidade, mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>



*Subscritos*

t	total
i	componente
M	mistura
0	início do permeador
L	final do permeador

*Sobrescritos*

A	alimentação
P	permeado

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
1.1. INTRODUÇÃO .....	3
1.2. OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	9
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>12</b>
2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	12
2.2. PERMEAÇÃO GASOSA .....	17
2.2.1. Transporte de gases em membranas densas .....	20
2.3. PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL .....	23
2.3.1. Aplicações e vantagens .....	23
2.3.2. Purificação convencional e com membranas .....	25
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
3.1. CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS .....	32
3.1.1. Formação de membranas por inversão de fases .....	33
3.1.2. Preparação da membrana de PES .....	35
3.1.2.1. Materiais empregados .....	35
3.1.2.2. Preparo da solução polimérica .....	35
3.1.2.3. Preparo de fibras ocas .....	36
3.1.3. Caracterização das fibras .....	38
3.2. CONFECÇÃO DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO .....	38
3.2.1. Caracterização dos módulos .....	39
3.3. PREPARO DE MEMBRANAS COMPOSTAS .....	41
3.4. SISTEMA DE PERMEAÇÃO .....	42
3.4.1. Testes de permeação com gases puros .....	44
<b>4. MODELAGEM MATEMÁTICA</b> .....	<b>46</b>
4.1. EQUAÇÕES BÁSICAS DA PERMEAÇÃO GASOSA .....	46
4.2. MODELO MATEMÁTICO DO PERMEADOR DE FIBRA OCA .....	47
4.2.1. Determinação das propriedades do GN .....	50
4.3. IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL .....	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>55</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS E MÓDULOS DE PERMEAÇÃO .....	55
5.2. PERMEAÇÃO DOS GASES PUROS .....	57
5.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROCESSO .....	63
<b>6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR</b> .....	<b>79</b>
6.1. METODOLOGIA .....	79
6.2. RESULTADOS .....	85
<b>7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>91</b>
7.1. CONCLUSÕES .....	91
7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	93
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>94</b>

# *Capítulo 1*

## *INTRODUÇÃO E OBJETIVOS*

## ***1. Introdução e Objetivos***

### ***1.1. Introdução***

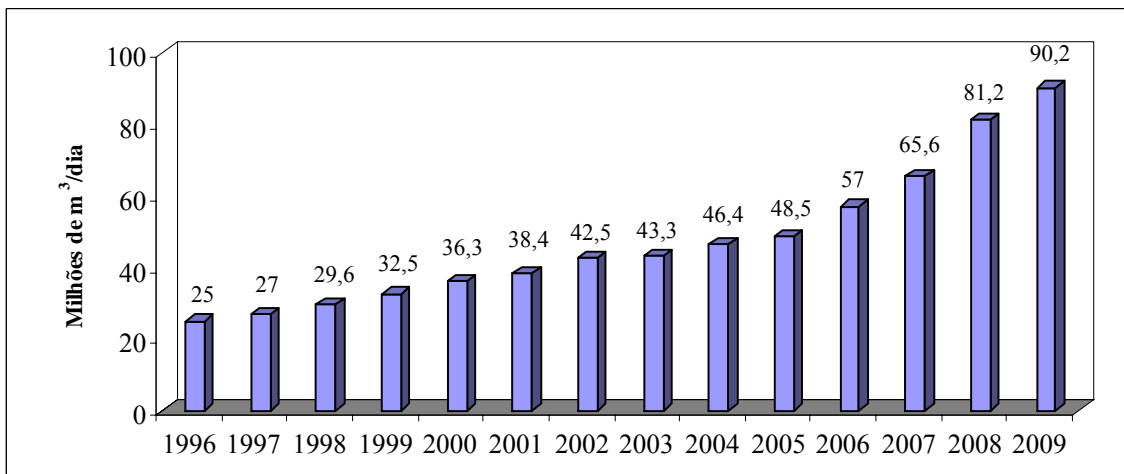
A indústria química é, fundamentalmente, uma indústria de transformação, e para se chegar aos produtos finais, com as especificações desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformações (HABERT *et al.*, 2006).

A partir do início da década de 70 surge uma nova classe de processos de separações industriais que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva, ocorrendo separação devido à habilidade da membrana em transportar mais facilmente um ou mais componentes da mistura.

Os processos de separação com membranas (PSM) vêm se desenvolvendo rapidamente nos últimos anos e são utilizados nas mais diversas áreas: química, biotecnologia, farmacêutica, alimentícia e bebidas, tratamento de águas, além da área médica. Os principais motivos deste crescimento são as vantagens apresentadas por estes processos, como economia de energia, alta seletividade e simplicidade operacional, que os permitem competir com tecnologias tradicionais utilizadas no mercado.

A separação de gases tem sido considerada uma área prioritária na tecnologia de membranas. A permeação gasosa compete com as técnicas clássicas de separação como destilação criogênica, absorção e adsorção, sendo sua aplicação dependente de análise econômica e viabilidade técnica. Entretanto, devem ser levadas em consideração algumas vantagens adicionais dos processos com membranas, tais como: alta flexibilidade das unidades de permeação, equipamentos compactos sem partes móveis e possibilidade de mudança do tipo de membrana sem mudanças no equipamento. Em outras aplicações, as vantagens desses processos podem não ser tão evidentes e um dos fatores apontados como fundamentais para sua melhor competitividade é a melhoria das propriedades intrínsecas do material (polímero) na qual a membrana é formada (HABERT *et al.*, 2006).

Uma aplicação em potencial para o processo de permeação gasosa é a purificação do Gás Natural (GN), em virtude do grande crescimento deste na matriz energética mundial e brasileira. A produção brasileira de GN gira em torno de 48 milhões  $\text{m}^3/\text{dia}$  (Boletim Mensal do Gás Natural, ANP, Maio/2006) e todo este volume requer tratamento antes de ser destinado à distribuição e consumo. Numa época em que as atenções estão cada vez mais direcionadas para o meio ambiente, o GN se apresenta como uma alternativa energética: um combustível versátil, econômico, limpo e que será disponibilizado em escala compatível com a demanda nacional. A Figura 1.1 apresenta a evolução na produção de GN no Brasil e estimativa para os próximos anos.



**Figura 1.1:** Evolução da produção de Gás Natural no Brasil (Boletim Mensal do Gás Natural, ANP, Maio/2006).

A composição do GN varia substancialmente dependendo da sua origem. Metano ( $\text{CH}_4$ ) é sempre o componente prioritário e tipicamente corresponde a 75-90% do total. Apresenta parcelas significativas de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), além de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), e cerca de 1-3% de outros hidrocarbonetos de maior cadeia. Apresenta baixos teores de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e compostos de enxofre (BAKER, 2002).

Alguns dos componentes presentes na composição do GN podem causar problemas durante sua produção e transporte, assim como na utilização do produto final. A condensação de quantidades razoáveis de vapor d'água presente no gás pode acarretar em perdas de pressão e corrosão nas tubulações e válvulas do processo, além de possíveis entupimentos devido à formação de hidratos sólidos. O problema dos hidrocarbonetos pesados consiste na possível condensação destes componentes nas tubulações, além do aumento da formação de coque durante a combustão. O CO<sub>2</sub> apresenta o efeito de diluir o GN, reduzindo assim seu poder calorífico, além de também gerar problemas de corrosão. O H<sub>2</sub>S e outros compostos de enxofre são nocivos ao meio ambiente. Com isso, as concentrações destes componentes devem ser reduzidas segundo limites especificados por órgãos reguladores.

A composição do GN comercial é variada e depende da composição do GN bruto, do mercado atendido, do uso final e do produto gás que se deseja. Apesar desta variabilidade da composição, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do GN o seu teor de enxofre total, o teor de H<sub>2</sub>S, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água e o poder calorífico ([www.gasnet.com.br](http://www.gasnet.com.br)). As especificações do GN a ser comercializado no país atendem à Portaria N° 104, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), emitida em 8 de Julho de 2002 (Tabela 1.1).

**Tabela 1.1:** Especificações do GN, de origem nacional ou importado, a ser comercializado no país (ANP, Portaria N° 104).

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
Poder Calorífico Superior (PCS) a 20°C e 1 atm	KWh/m <sup>3</sup>	9,72 a 11,67
Índice de Wobbe	KJ/m <sup>3</sup>	46,5 a 52,5
Metano, mín.	%vol.	86,0
Etano, máx.	%vol.	10,0
Propano, máx.	%vol.	3,0
Butano e mais pesados, máx	%vol.	1,5
Oxigênio, máx.	%vol.	0,5
Inertes (N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ), máx.	%vol.	5,0

N <sub>2</sub> , máx.	%vol.	2,0
Enxofre total, máx.	mg/m <sup>3</sup>	70,0
H <sub>2</sub> S, máx.	mg/m <sup>3</sup>	15,0
Ponto de orvalho da água a 1atm, máx.	°C	-45,0

O método clássico utilizado na remoção de CO<sub>2</sub> é absorção com aminas. Já para remoção dos hidrocarbonetos pesados é utilizado um processo dividido em três etapas: compressão, absorção com glicol e refrigeração por propano. Embora estes processos sejam amplamente usados e comercialmente consolidados, apresentam uma série de problemas como altos custos e operação complexa. Os processos com membranas destacam-se como alternativa viável face seus custos operacionais mais baixos.

Os processos atuais para remoção de CO<sub>2</sub> do GN utilizam, na sua maioria, membranas poliméricas vítreas de acetato de celulose, que permeiam preferencialmente o CO<sub>2</sub>, com seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em torno de 12 a 15 em condições operacionais usuais, sendo esses valores menores do que os reportados para seletividades calculadas a partir de experimentos com gases puros (seletividade ideal), refletindo os efeitos de plastificação da membrana causados pela presença do CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados. A utilização de poli(imidas) ou poli(aramidas) com seletividades entre 20 e 25 pode aumentar bastante a participação dos processos com membranas neste mercado. Se membranas estáveis com seletividade de 40 durante a operação do processo puderem ser feitas comercialmente, a tecnologia de membranas substituirá a maioria das plantas de absorção com aminas. Materiais com esta seletividade já foram verificados em estudos laboratoriais, mas não são capazes de manter suas propriedades quando testados em condições reais de operação (BAKER, 2002).

A remoção de hidrocarbonetos pesados consiste numa aplicação dos PSM atingindo o estágio comercial e tende a crescer significativamente, particularmente em aplicações “offshore” e em pequenas plantas, onde a tecnologia por membranas oferece vantagens especiais. Esta separação é realizada com membranas poliméricas elastoméricas, que permeiam os hidrocarbonetos pesados preferencialmente ao CH<sub>4</sub> e, a julgar pela

performance atual, esta tecnologia será bastante competitiva em relação à refrigeração por propano para plantas acima de 20 a 30 milhões de SCFD ( $\text{ft}^3_{\text{CNTP}}/\text{dia}$ ) (BAKER, 2002).

O grande passo a ser dado na consolidação dos PSM nessas separações do GN, além da produção de membranas mais seletivas em escala industrial, consiste no desenvolvimento de membranas e módulos mais resistentes ao processo de plastificação, no qual a sorção de certos componentes no material polimérico aumenta em demasia o espaço intermolecular, acarretando em perdas na seletividade da membrana. Nas separações do GN, o  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos pesados atuam como agentes plastificantes, acelerando a permeação do  $\text{CH}_4$  e provocando queda na seletividade.

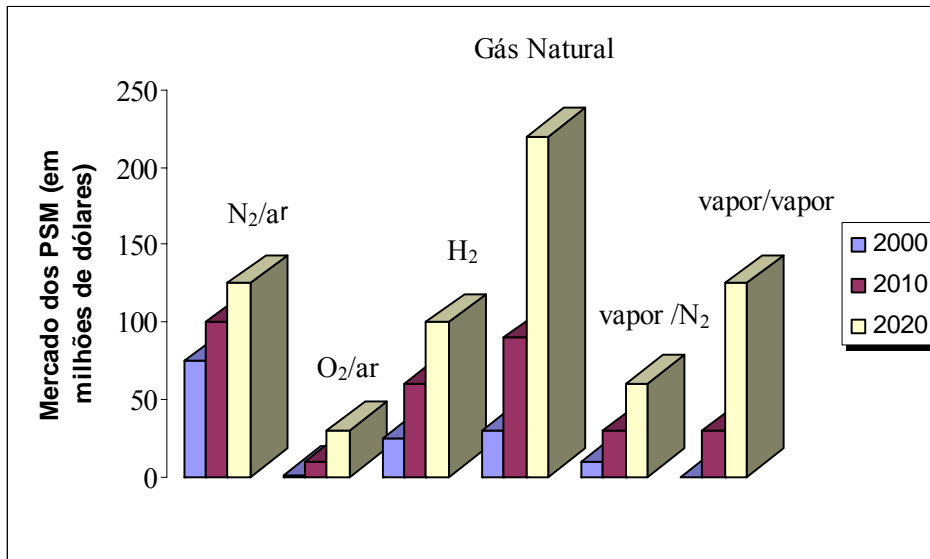
Estudos recentes têm investigado o uso dos processos com membranas no seqüestro de  $\text{CO}_2$  em estações geradoras de gases que participam do efeito estufa. A questão atual sobre o aquecimento global do planeta vem sendo identificada como a maior preocupação ambiental dos especialistas, podendo acarretar diversas conseqüências desastrosas para o planeta e sua população: elevação do nível do mar, mudanças nos ecossistemas, perda da biodiversidade, entre outros (POWELL *et al.*, 2006). O que se observa atualmente é uma crescente consciência global sobre a questão da emissão dos gases que podem promover o efeito estufa e busca de medidas que reduzam essas emissões e seus impactos no meio ambiente. Diversas medidas vêm sendo estudadas, mas a utilização de fontes de energia não fósseis e captura de  $\text{CO}_2$  apresentam-se como as mais urgentes e impactantes.

Neste contexto, as membranas aparecem como solução em potencial na captura de  $\text{CO}_2$ , podendo brevemente aumentar sua participação no mercado das separações gasosas através do seu uso no seqüestro de carbono em diversas fontes de emissões gasosas, principalmente no GN, realizando a separação  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  com eficiência.

Com base nos materiais existentes e nas perspectivas e crescimento do mercado, Baker (2002) traçou um panorama do futuro das membranas para separação de gases, resumido na Figura 1.2. Segundo este autor, o futuro dos PSM estará muito concentrado no setor de GN e para se atingir esse nível é necessário o desenvolvimento de membranas e módulos mais robustos dos que os utilizados atualmente. Estas aplicações podem envolver



altas pressões parciais de hidrocarbonetos e outros gases plastificantes, devendo as membranas ser capazes de manterem suas propriedades durante o processo e operar a temperaturas entre 70 e 100°C. Além disso, polímeros e outros materiais altamente seletivos e de alto custo tendem a substituir os utilizados atualmente, principalmente na remoção de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.2:** Perspectivas para o mercado de membranas no campo de separação de gases (BAKER, 2002).

## ***1.2. Objetivos e organização da dissertação***

Neste contexto, o objetivo principal do trabalho é o estudo da aplicação do processo de permeação gasosa na remoção de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados do GN a baixas pressões. Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa do Laboratório de Processos com Membranas, PAM, da COPPE/UFRJ, voltada às separações de misturas gasosas por membranas poliméricas.

A estratégia consiste no emprego de dois estágios, também chamados permeadores ou módulos, seqüenciais, combinando membranas elastoméricas e vítreas, na geometria de fibra oca. As primeiras são mais seletivas aos hidrocarbonetos pesados do que ao CH<sub>4</sub>; já as vítreas são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub>. O objetivo específico da dissertação consiste em realizar uma análise de sensibilidade do processo, investigando a influência de parâmetros operacionais do processo de permeação, como diferencial de pressão aplicado, N<sup>o</sup> de Reynolds na alimentação, espessura das fibras, seqüência dos permeadores e concentração de CO<sub>2</sub> na alimentação, na área de permeação requerida e nas perdas de CH<sub>4</sub> na corrente permeada para ambos os permeadores. Para este fim procedeu-se ao desenvolvimento e implementação de um modelo matemático descritivo dos permeadores. O modelo em questão, adaptado de Ribeiro (2005), necessita dos valores de permeabilidade dos componentes puros e representativos do GN.

Através da análise de sensibilidade do processo foi possível realizar uma avaliação econômica preliminar do processo de separação proposto em aplicações específicas de baixa pressão, ou seja, nos consumidores finais do GN. Cabe ressaltar, que tais consumidores, refere-se a empresas que necessitam utilizar nos seus processos o metano com elevado grau de pureza, para a obtenção de produtos como o óxido e etileno e seus derivados. O método de análise utilizado foi o da taxa interna de retorno (TIR), buscando-se avaliar a viabilidade do processo e sua dependência com parâmetros econômicos impactantes, como o custo com área de membrana e preço do CH<sub>4</sub>.

A primeira parte do trabalho consiste na confecção de membranas e módulos de permeação, além da montagem do sistema de permeação gasosa. Este sistema foi utilizado no levantamento de dados experimentais que descrevam a influência das pressões de operação na permeabilidade dos gases componentes do GN, objetivando-se tanto a identificação de processos de plastificação quanto a determinação dos valores das permeabilidades para sua utilização no modelo matemático. O enfoque da segunda parte do trabalho foi a implementação do modelo, realização do estudo de sensibilidade e da avaliação econômica preliminar.

O trabalho desenvolvido encontra-se relatado da seguinte forma: o Capítulo 2 ressalta os principais fundamentos relacionados aos PSM e à permeação gasosa, sendo ainda feita uma revisão bibliográfica sobre aplicação de membranas nas separações do GN.

No Capítulo 3 são apresentados os principais procedimentos experimentais realizados ao longo da tese, como fabricação de membranas e módulos, caracterização dos mesmos, construção do sistema de permeação e testes de permeabilidade com gases puros.

No Capítulo 4 apresenta-se o desenvolvimento do modelo matemático utilizado.

No Capítulo 5 encontram-se primeiramente os resultados e discussões obtidas da caracterização de fibras e módulos e dos testes de permeabilidade com os gases puros. Em seguida são expostos e comentados os resultados do estudo de sensibilidade do processo.

O Capítulo 6 apresenta a metodologia seguida na avaliação econômica preliminar do processo proposto e os resultados obtidos nessa etapa.

No Capítulo 7, encontram-se as conclusões obtidas seguidas de sugestões para futuros trabalhos.

# *Capítulo 2*

## *FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA*

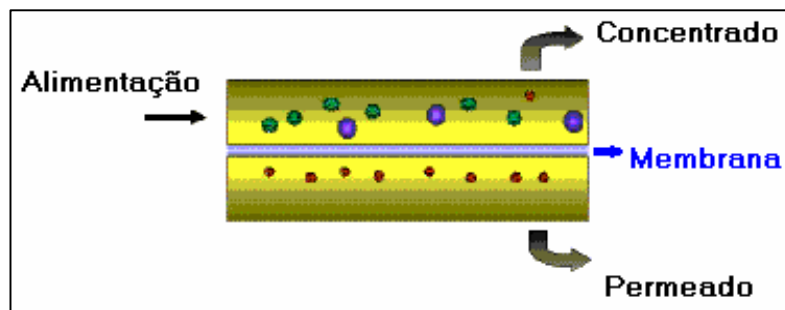
Neste capítulo serão apresentados os processos de separação por membranas (PSM) através de conceitos básicos, suas classificações e aplicações. Em seguida será dada ênfase ao processo de permeação gasosa e o transporte de gases através de membranas densas. O próximo tópico abordado será a produção de Gás Natural (GN), enfatizando suas aplicações, vantagens, os processos de purificação convencionais e os que utilizam membranas.

## 2. Fundamentação Teórica

### 2.1. Processos de Separação por Membranas

A partir do início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação por membrana (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas possuem a habilidade de transportar mais facilmente um ou mais componentes de uma mistura devido às diferenças nas propriedades físicas e/ou químicas entre os permeantes e a membrana. O transporte através das membranas é promovido pela ação de uma força motriz agindo sobre a mesma (MULDER, 1991). A fração que permeia através da membrana é denominada de permeado e a fração retida de concentrado (Figura 2.1).



**Figura 2.1:** Representação esquemática da separação por membranas.

Atualmente, os PSM são utilizados nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamento de águas industriais e municipais. Estes processos atingiram o *status* de processos comerciais por apresentarem uma série de vantagens que os permitem competir com as técnicas convencionais de separação como (HABERT *et al.*, 2006):

- *Baixa demanda energética*, já que em geral, tais processos promovem a separação sem que ocorra mudança de fases;
- *Seletividade*;
- *Simplicidade de operação e escalonamento*, uma vez que os sistemas empregados são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta industrial podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente.

Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo (Tabela 2.1). A técnica mais comercializada é a que utiliza o gradiente de pressão como força motriz. Dentro desta classificação estão a osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Os processos que utilizam como força motriz o gradiente de concentração, elétrico ou pressão parcial são, respectivamente, a diálise, eletrodialise e a pervaporação. A permeação de gases e vapores também utiliza o gradiente de pressão parcial e têm sido progressivamente aplicados na solução de problemas de separações industriais (SERGINA, 2005).

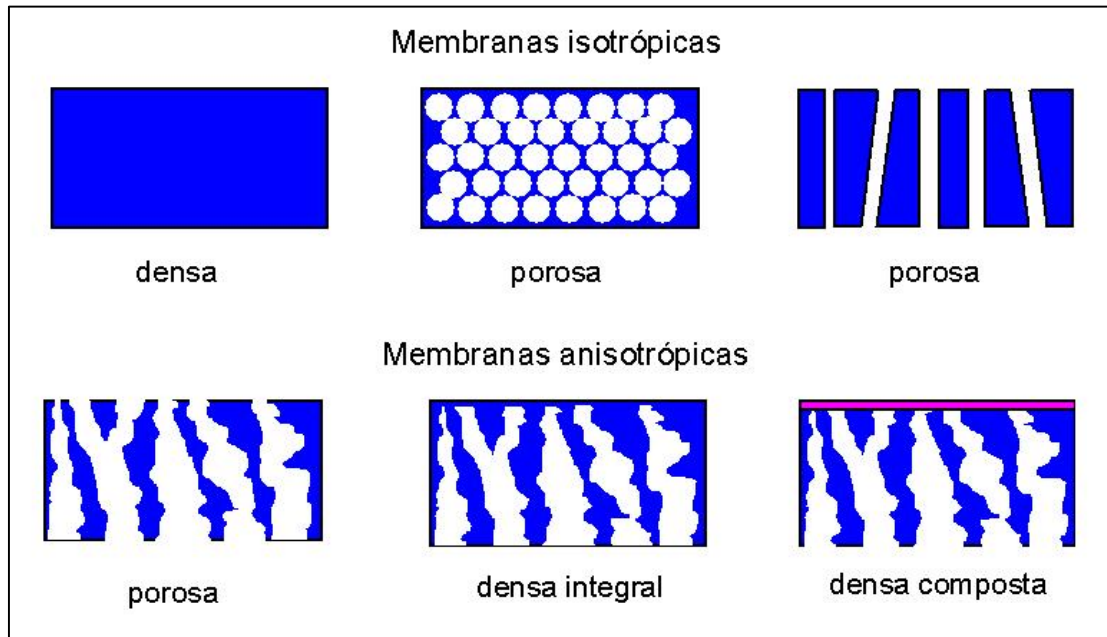
As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas as mais variadas. Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começaram a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam vida útil maior e facilidade de limpeza, mas são bem mais caras que as poliméricas (HABERT *et al.*, 2006).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas podem apresentar diferentes morfologias. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem apresentar ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (SERGINA, 2005).

**Tabela 2.1:** Processos de separação por membranas, força motriz e aplicações (HABERT *et al.*, 2006).

<b>Processo</b>	<b>Força Motriz</b>	<b>Aplicações</b>
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5 – 2 atm)	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1 – 7 atm)	Fracionamento e concentração de proteínas; recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5 – 25 atm)	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana.
Osmose inversa (OI)	$\Delta P$ (15 – 80 atm)	Dessalinização de águas; concentração de sucos de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (D)	$\Delta C$	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	$\Delta E$	Concentrações de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	$\Delta p_i = \Delta C_i$	Recuperação de hidrogênio; separação $CO_2/CH_4$ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	$\Delta p_i = \Delta C_i$	Desidratação de álcoois; eliminação de compostos orgânicos voláteis da água.
Permeação de vapor (VP)	$\Delta p_i = \Delta C_i$	Remoção de hidrocarbonetos pesados; recuperação de aromas desidratação de gases.

As membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior mais fechada e fina, denominada “pele”. Neste caso, a membrana pode ser constituída de um único material (integral), ou a pele pode ser de outro material (composta), onde a função da camada porosa é de fornecer resistência mecânica à camada seletiva (SERGINA, 2005). A Figura 2.2 apresenta um esquema das diferentes morfologias. O desenvolvimento deste tipo de membrana permitiu a consolidação dos PSM em aplicações a nível industrial, pois combina a alta seletividade apresentada pela pele com os altos fluxos permeados proporcionados pela estrutura porosa (MULDER, 1991).



**Figura 2.2:** Representação esquemática das seções transversais das diferentes morfologias de membranas. A região escura representa a matriz sólida da membrana e as partes claras representam os poros.

As membranas podem ser preparadas em configurações diversas, como tubular, planas (placa ou espiral) e fibras ocas, dependendo do processo de separação a que se destinam. Membranas na forma de fibra oca têm recebido grande atenção durante os últimos anos devido às vantagens oferecidas por esta geometria. Uma de suas principais vantagens é o fato de que a relação entre a área de permeação e o volume do módulo é muito superior à das demais geometrias. Uma relação elevada entre área de permeação e volume do módulo representa uma melhor utilização do espaço e uma redução no custo do equipamento (HABERT *et al.*, 2006). A Tabela 2.2 compara os diferentes tipos de módulo em termos da densidade de empacotamento, ou seja, a relação entre a área da membrana disponível para permeação e o volume do módulo.



**Tabela 2.2:** Comparação da densidade de empacotamento dos diferentes tipos de módulos  
(HABERT *et al.*, 2006).

<b>Tipo de módulo</b>	<b>m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup></b>
Tubular	30
Placa /quadro	500
Espiral	900
Capilar	1.000
Fibra oca	10.000

Independente do tipo de membrana utilizada, propriedades de transporte como permeabilidade e seletividade são utilizadas como parâmetros característicos dos processos. O primeiro é calculado pela razão entre o fluxo de permeado e a força motriz aplicada e se caracteriza pela capacidade de uma membrana no transporte de determinado componente. O segundo é obtido pela razão entre as permeabilidades de dois componentes e mede a habilidade da membrana em separar os mesmos.

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies a serem separadas e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D). No caso de processos que empregam membranas densas, como osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação gasosa (PG), essa capacidade depende da afinidade das espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética) (HABERT *et al.*, 2006).

## ***2.2. Permeação Gasosa***

Membranas para separação de gases foram empregadas industrialmente pela primeira vez em 1980, em uma planta para separação de hidrogênio instalada pela empresa *Permea* (EUA). Embora o potencial das membranas na separação de misturas gasosas fosse conhecido há muitos anos, a dificuldade residia na fabricação de membranas e módulos com desempenho elevado, adequados para utilização comercial. A solução encontrada pela *Permea* foi adaptar a tecnologia de formação de membranas desenvolvidas em 1961 por Loeb e Sourirajan, a qual possibilitava a obtenção de membranas anisotrópicas, constituídas por uma camada superior densa e um suporte poroso, além do desenvolvimento de módulos com alta área superficial (BAKER, 2002).

Atualmente, as membranas poliméricas têm sido utilizadas em vários processos para separação de gases, destacados na Tabela 2.3. Cerca de dois terços deste mercado envolve a separação de gases não-condensáveis: nitrogênio e água do ar; dióxido de carbono do metano e hidrogênio do gás de purga da síntese de amônia, embora um grande mercado potencial para as separações por membranas resida na separação de misturas contendo gases condensáveis como hidrocarbonetos ( $C_3^+$ ) do metano e hidrogênio, propeno de propano e n-butano do isobutano, além de outras aplicações em refinarias e plantas petroquímicas (BAKER, 2002).

As propriedades para a separação de gases em uma membrana polimérica são controladas pelo material (polímero) e, também, pela estrutura da membrana. A viabilidade econômica para uma certa aplicação depende, basicamente, de três propriedades. A primeira é a seletividade aos gases a serem separados, que tem impacto direto sobre a capacidade de recuperação de um certo componente e indireto sobre a área de membrana requerida e a vazão de alimentação necessária. Quanto maior este valor, maior a eficiência do processo e menor a força motriz requerida, tornando os custos operacionais envolvidos menores. A segunda é a permeabilidade, que determina a quantidade de membrana necessária. Quanto maior a permeabilidade do material da membrana, maior o fluxo de gás

e menor a área de membrana requerida, implicando um menor custo capital (FERRAZ, 2003, HABERT, *et al.*, 2006).

**Tabela 2.3:** Principais aplicações dos processos de separação de gases por membranas (DUARTE, 2003).

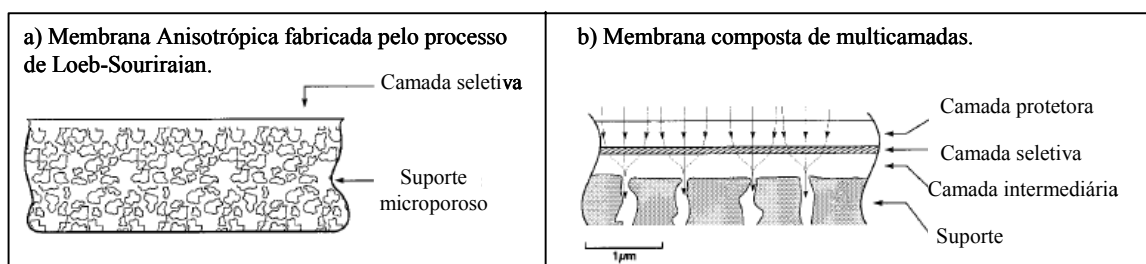
<b>Processo</b>	<b>Aplicação</b>
Separação de hidrogênio	Recuperação de hidrogênio do gás de purga
	Ajuste da concentração do gás de síntese
	Recuperação de hidrogênio em refinarias
Separação do ar	Produção de ar enriquecido em oxigênio
	Obtenção de gás inerte
Separação de gás ácido	Remoção de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S do GN
Remoção de vapores orgânicos	Recuperação de hidrocarbonetos e solventes do gás de purga nas plantas petroquímicas
Desidratação de gases	Desidratação do GN
	Desidratação do ar

Novos materiais poliméricos para utilização em permeação gasosa vêm sendo reportados nos últimos anos, sendo que muitos deles apresentam valores de permeabilidade e seletividade superiores aos dos polímeros comumente usados nas separações gasosas (BAKER, 2002). Entretanto, a permeabilidade e seletividade são apenas dois dos critérios que devem ser seguidos para a fabricação comercial de uma membrana: a terceira propriedade crucial consiste na habilidade em formar membranas estáveis, com resistência mecânica nas condições de operação e com tempo de vida útil elevado, o que influencia os custos de manutenção.

O desenvolvimento de polímeros e de técnicas de preparo de membrana conduziu a uma tecnologia baseada em membranas densas. Tendo em vista que o fluxo através de uma membrana é inversamente proporcional à sua espessura, técnicas para o desenvolvimento de membranas com uma camada densa o mais fina possível são de grande interesse (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas densas anisotrópicas, integrais ou compostas, são mais adequadas para separação de gases, sendo muitas fabricadas através de uma variação do processo de formação desenvolvido por Loeb e Sourirajan (Figura 2.3(a)). Estas membranas apresentam uma camada superior extremamente fina (pele), a fim de fornecer altos fluxos permeados, e densa, responsável pela seletividade. A região abaixo desta, chamada suporte ou substrato, apresenta uma estrutura porosa que provê resistência mecânica ao processo de separação.

Essas membranas também podem ser formadas como estruturas compostas (Figura 2.3(b)), devido ao fato de novas aplicações estarem exigindo polímeros altamente seletivos e caros, tornando o processo de Loeb-Sourirajan desfavorável economicamente na sua fabricação. As membranas compostas apresentam um suporte, fabricado pelo processo de Loeb-Sourirajan, com uma pele levemente microporosa, com tamanho de poros variando entre 100 e 200Å. Esta camada tem características que não permitem a separação de gases e pode ser fabricada a partir de diversos polímeros de baixo custo. A camada seletiva, então, é depositada diretamente sobre a estrutura microporosa ou sobre uma camada intermediária feito de um material altamente permeável, mas de baixa seletividade, que serve para bloquear poros maiores e como condutor do gás permeante aos poros. Finalmente, uma outra camada de material altamente permeável pode ser depositada sobre a camada seletiva a fim de proteger esta de ataques químicos ou abrasão mecânica (BAKER, 2002).



**Figura 2.3:** Membranas para separações gasosas feitas pelo método de inversão de fases de Loeb-Sourirajan ou como membranas compostas pelo processo de deposição de camadas.

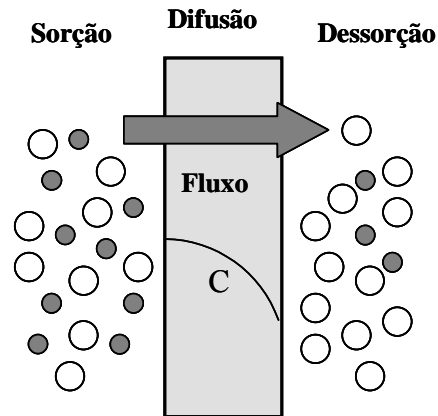
Os módulos para permeação gasosa são geralmente fabricados na forma espiral ou de fibra-oça, caracterizados por alta densidade de empacotamento. A escolha do módulo é usualmente avaliada pelo custo e fluxo característico para a aplicação de interesse. As fibras ocas utilizadas nas permeações gasosas são muito finas, com diâmetro na ordem de 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Contudo, o diferencial de pressão requerido por estas fibras pode se tornar suficiente grande e afetar a estabilidade mecânica da membrana. As desvantagens apresentadas pelo módulo de fibra oça podem ser parcialmente compensadas pelo baixo custo da membrana por  $\text{m}^2$  (BAKER, 2004).

### **2.2.1. Transporte de gases em membranas densas**

Dependendo da morfologia empregada, a separação de gases pode se dar por três mecanismos de transporte: difusão do tipo Knudsen, exclusão de tamanho (peneira molecular) ou sorção-difusão. O primeiro ocorre em membranas que possuem poros menores ou iguais ao livre percurso médio das moléculas. Nesta situação, as moléculas de gás interagem (colidem) mais freqüentemente com as paredes dos poros do que umas com as outras, fazendo com que moléculas de baixa massa molar sejam capazes de difundir mais facilmente. Devido às baixas seletividades atingidas, estas membranas não são atrativas do ponto de vista comercial. Por outro lado, a separação por exclusão baseia-se nas diferenças de tamanho entre os permeantes, sendo que o permeante menor possui uma taxa de difusão maior. Nesse caso, as membranas utilizadas apresentam poros da ordem de 5 a 20 $\text{\AA}$ , não sendo muito viáveis economicamente em função da possibilidade de entupimento dos poros por condensação dos permeantes (DUARTE, 2003).

Praticamente, toda a aplicação comercial na separação de gases baseia-se em membranas poliméricas densas, cuja separação ocorre através de um mecanismo sorção-difusão, proposto por Graham em 1866. Nesse mecanismo a separação dos permeantes decorre de dois fatores: a solubilidade (fator termodinâmico) e a mobilidade dos permeantes na matriz polimérica (fator cinético) (DUARTE, 2003). A permeação é dividida em três etapas: sorção das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão através da

membrana e dessorção no lado permeado. A esquematização das etapas encontra-se na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão. O fluxo permeado ocorre através da seção transversal da membrana.

Independentemente da estrutura da membrana, a força motriz para a permeação gasosa é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (HABERT *et al.*, 2006). Desta forma, a difusão de um componente  $i$  através de uma matriz polimérica pode ser descrita pela seguinte expressão derivada da lei de Fick:

$$J_i = \frac{D_i K_i (p_{i0} - p_{iL})}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

Onde  $J_i$  é o fluxo do componente  $i$ ,  $p_{i0}$  e  $p_{iL}$  são as pressões parciais de  $i$  em ambos os lados da membrana,  $\varepsilon$  é a espessura da membrana,  $D_i$  e  $K_i$  são, respectivamente, os coeficientes de difusão e sorção do componente. O desenvolvimento desta equação se encontra no capítulo relativo a modelagem do processo.

O produto ( $D_i K_i$ ) pode ser escrito como  $\Lambda_i$ , que consiste na permeabilidade do componente  $i$ , que expressa a facilidade para o transporte do componente através da membrana. A medida da habilidade da membrana em separar dois gases,  $i$  e  $j$ , é a razão de suas permeabilidades,  $\alpha_{ij}$ , chamada seletividade ideal da membrana:

$$\alpha_{ij} = \frac{\Lambda_i}{\Lambda_j} \quad (2.2)$$

A permeabilidade, como visto, pode ser expressa como um produto de dois termos. O coeficiente de difusão  $D_i$  reflete a mobilidade de moléculas individuais no material da membrana. O coeficiente de sorção do gás  $K_i$  reflete o número de moléculas dissolvidas no material. Logo, a fórmula da seletividade pode ser reescrita como:

$$\alpha_{ij} = \left[ \frac{D_i}{D_j} \right] \cdot \left[ \frac{K_i}{K_j} \right] \quad (2.3)$$

A razão  $D_i/D_j$  é a razão dos coeficientes de difusão dos gases e pode ser entendida como a seletividade devido à mobilidade dos permeantes na matriz polimérica, refletindo os diferentes tamanhos das moléculas e a distribuição de volume livre no polímero. Já a razão  $K_i/K_j$  é a razão dos coeficientes de solubilidade dos gases e representa uma seletividade relativa a solubilidade dos permeantes no material polimérico, refletindo a afinidade físico-química com os grupos funcionais do polímero e a condensabilidade relativa dos gases. Em todos os materiais poliméricos, o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho da molécula, já que as moléculas maiores interagem com mais segmentos das cadeias poliméricas do que as pequenas. Entretanto, a mobilidade depende se o material polimérico está abaixo ou acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ): se estiver abaixo, o polímero é vítreo e os coeficientes de difusão diminuem muito mais acentuadamente com o aumento do tamanho dos permeantes; se o material for

elastomérico, ou seja, acima da  $T_g$ , observa-se um material caracterizado por maior mobilidade segmental (BAKER, 2004).

O coeficiente de sorção está relacionado com a energia requerida para o permeante ser sorvido pelo polímero e aumenta com um acréscimo da condensabilidade do permeante. Esta dependência significa que o coeficiente de sorção aumenta com o diâmetro molecular, já que moléculas maiores são normalmente mais condensáveis que as pequenas. Neste caso, a diferença dos coeficientes de solubilidade dos permeantes em polímeros vítreos ou elastoméricos é menos evidente do que no caso dos coeficientes de difusão (BAKER, 2004).

Segue da discussão acima que o balanço entre a seletividade relativa a mobilidade e a solubilidade é diferente para polímeros vítreos ou elastoméricos. Nos polímeros vítreos, o termo da mobilidade é usualmente dominante, a permeabilidade decresce com o aumento do tamanho da molécula, permeando preferencialmente, então, moléculas pequenas. Em polímeros elastoméricos, a sorção é dominante, logo a permeabilidade aumenta com o tamanho das moléculas (BAKER, 2004).

## ***2.3. Produção de Gás Natural***

### **2.3.1. Aplicações e vantagens**

As vantagens e aplicações do GN são inúmeras e têm sido constantemente mencionadas e discutidas no meio acadêmico e tecnológico. A Internet apresenta diversas páginas patrocinadas por Instituições públicas e empresas privadas, para divulgação de informações e discussões sobre aplicações. Por exemplo, a página na Internet denominada “Gasnet – o site do gás natural” ([www.gasnet.com.br](http://www.gasnet.com.br)) relaciona diversos aspectos interessantes que são, parcialmente, reproduzidos a seguir.



As principais utilizações do GN têm sido como combustível industrial, comercial, veicular e residencial, e na recuperação secundária de petróleo em campos petrolíferos, através de sua reinjeção. Também é utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (uréia, amônia e seus derivados), e para redução do minério de ferro na indústria siderúrgica.

Como combustível industrial, o GN proporciona uma combustão limpa, isenta de agentes poluidores, e ideal para processos que exigem a queima em contato direto com o produto final, como por exemplo, a indústria de cerâmica e a fabricação de vidro e cimento. No uso em automóveis, ônibus e caminhões recebe o nome de “Gás Natural Veicular” - GNV, oferecendo vantagem no custo por quilômetro rodado. Como é seco, o gás não provoca resíduos de carbono nas partes internas do motor, aumentando sua vida útil e o intervalo de troca de óleo, além de reduzir significativamente os custos de manutenção. Mais leve que o ar, em caso de vazamento se dissipa facilmente na atmosfera, reduzindo o risco de explosão e incêndio. Do ponto de vista ambiental, o GNV é considerado um combustível ecológico, pelo fato de emitir menos poluente que os demais concorrentes.

Na aplicação residencial representa um mercado em franca expansão, especialmente nos grandes centros urbanos de todo o país, podendo ser usado não só em aquecedores e fogões, mas também em saunas, aquecedores de piscina, lavadoras/secadoras de roupa, sistemas de refrigeração e aquecedores de ambientes. Seu uso tem a vantagem de substituir o GLP, que exige complexa infra-estrutura de transporte e armazenamento. Com aplicação semelhante ao setor residencial, o GN também encontra utilidade no setor comercial, podendo ser usado para climatização de ambientes, produção de água quente e cocção. Por isso, a variedade de usuários abrange desde hotéis e restaurantes, passando por hospitais, lavanderia e escolas.

Gasquímica é a produção de petroquímicos a partir do GN que se diferencia da produção tradicional a partir de derivados do petróleo pelo insumo básico e uma série de vantagens, em particular a redução de impactos ambientais. O GN também consiste na matéria-prima básica de processos de produção de combustíveis sintéticos como gasolina, nafta, querosene, gasóleo, óleos lubrificantes, óleo diesel, parafina e outros.

A partir dos anos 80, ocorreu uma grande transformação nos processos de geração de eletricidade. Grandes termelétricas operadas a GN foram construídas para adaptar o segmento a regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas e suprir a demanda nacional. O GN pode substituir o óleo, lenha, energia nuclear, entre outros, utilizando turbinas para gerar eletricidade. Em determinados casos, utiliza-se a geração simultânea de energia e calor, processo conhecido como co-geração. Menos poluente e mais eficiente que os demais combustíveis fósseis, o GN ganha cada vez mais espaço no setor elétrico.

São inúmeras as vantagens econômicas do uso do GN, como por exemplo, a diversificação da matriz energética, melhoria do rendimento energético, maior competitividade das indústrias, eliminação dos custos de estocagem, entre outros. Mas sua maior contribuição está ligada diretamente na melhoria dos padrões ambientais. Nos grandes centros, diminui consideravelmente a emissão de compostos de enxofre e particulados, sem gerar cinzas ou detritos poluentes oriundos da utilização de outros combustíveis, seja no uso industrial ou no automotivo. O uso do GN assegura a melhoria da qualidade do ar que se respira, baixando os índices de poluição e, conseqüentemente, de doenças respiratórias.

### **2.3.2. Purificação convencional e com membranas**

Como comentado na introdução do trabalho, o GN bruto apresenta na sua composição substâncias que podem causar uma série de problemas durante as etapas de produção, transporte e comercialização do GN comercial. Com isso, as concentrações destes devem ser reduzidas, segundo especificações definidas por órgãos reguladores, antes do gás ser liberado para as linhas de distribuição e conseqüente comercialização.

Após sua produção o gás passa por uma etapa de condicionamento, que consiste em um conjunto de processos, pertencentes a um sistema global de tratamento primário de óleo e gás, com o papel de transformar a matéria prima produzida nos campos de produção em correntes, especificada de acordo com padrões técnicos, possíveis de serem transportadas para as unidades de processamento do GN. Estas unidades, comumente chamadas de

UPGN's, apresentam o papel de especificar o GN para sua posterior venda, conforme a portaria N° 104 da ANP.

A tecnologia mais utilizada na remoção de CO<sub>2</sub> é a absorção com aminas, mas apresenta algumas desvantagens, como altos custos e complexidade de operação. Durante a década de 80 a instalação de plantas utilizando membranas de acetato de celulose para esta remoção foi intensificada (BAKER, 2002). As membranas utilizadas para este tipo de remoção são vítreas, já que permeiam preferencialmente moléculas pequenas ao CH<sub>4</sub>.

O mercado destinado a membranas na separação de CO<sub>2</sub> pode ser dividido da seguinte forma: (1) Sistemas muito pequenos (menos de 5 milhões SCFD). Nesta faixa de vazão as membranas são muito atrativas. Geralmente o permeado é queimado ou usado como combustível, logo, o sistema é um simples conjunto de módulos. (2) Sistemas pequenos (5 a 40 milhões SCFD). Nesta faixa de vazão os sistemas de membrana e amina competem e a escolha depende de fatores específicos. (3) Sistemas médios e grandes (mais de 40 milhões de SCFD). Geralmente, o custo do sistema de membrana é elevado para competir com a tecnologia baseada em absorção (BAKER, 2002).

A competição com o processo tradicional de purificação também apresenta forte dependência com a concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação. Se esta corrente também apresenta H<sub>2</sub>S, o custo de redução aumenta com a concentração de H<sub>2</sub>S. Se os PSM não são competitivos devido ao alto teor de H<sub>2</sub>S, o custo de separação pode ser reduzido significativamente utilizando-se um sistema híbrido, onde a corrente passa por “polimento” em um processo de absorção (DRIOLLI e ROMANO, 2001).

O GN também deve ser tratado a fim de reduzir a concentração de propano, butano e hidrocarbonetos pesados, pois estes condensam nas linhas de transmissão. Para evitar problemas originários da condensação, o ponto de orvalho do gás é usualmente reduzido até -20°C antes de ser liberado para as tubulações. No processo convencional, o gás é comprimido, seco através de uma absorção em glicol, e posteriormente resfriado, por refrigeração com propano ou expansão, até uma temperatura entre -20°C e -40°C.

Devido aos custos e grande utilização de energia, os processos com membrana vêm despertando muito interesse como uma alternativa nesta aplicação (BAKER, 2002). As membranas utilizadas para esta aplicação são do tipo elastoméricas, permeando mais facilmente as moléculas maiores ( $C_2^+$ ) e mais condensáveis do que o  $CH_4$ . A membrana mais comumente usada nessa remoção é a de Poli(dimetil siloxano), PDMS, tendo suas propriedades de permeação sido reportadas para diversos gases puros e vapores orgânicos, além de misturas binárias e multicomponentes (PINNAU e HE, 2004).

Após compressão e resfriamento até  $-30^\circ C$ , uma porção da água e hidrocarbonetos pesados são condensados e recuperados. O gás que sai do condensador passa então por uma membrana de PDMS, que permeia preferencialmente vapores condensáveis, como os hidrocarbonetos pesados, e retém o metano e etano. O permeado rico em água e hidrocarbonetos é recirculado para o compressor. A competitividade do processo é muito sensível à seletividade da membrana por propano, butano e outros hidrocarbonetos pesados. Se for muito seletiva, a corrente de permeado proveniente dos módulos será pequena e com alta concentração dos hidrocarbonetos, minimizando os custos com o compressor. (BAKER, 2002).

Um grande desafio na aplicação da permeação gasosa para remoção de  $CO_2$  e hidrocarbonetos pesados do GN consiste no controle dos processos de plastificação nas membranas, pois estes componentes atuam como fortes agentes plastificantes. Como já comentado anteriormente, o processo de plastificação é originário de fortes interações entre um ou mais permeantes presentes na mistura e a matriz polimérica, sendo essa interação decorrente do extenso grau de sorção desses componentes no polímero em questão.

Nas separações  $CO_2/CH_4$ , o  $CO_2$  atua como um agente plastificante, especialmente em níveis de concentração elevados. Como resultado, a maioria das membranas vítreas comerciais utilizadas nessas separações acelera a permeação do  $CH_4$  em relação ao  $CO_2$ , causando redução no desempenho do processo de separação. Logo, é necessário o desenvolvimento de membranas capazes de manter suas propriedades de separação em processos que utilizem força motriz elevada (ISMAIL e LORNA, 2002). Os

hidrocarbonetos pesados também causam redução no desempenho das membranas vítreas e elastoméricas, mesmo em baixas concentrações (AL-JUAEID e KOROS, 2006).

De acordo com Ismail e Lorna (2002), um efeito típico do processo de plastificação em membranas é a redução das interações entre segmentos adjacentes das cadeias poliméricas. Este fenômeno caracteriza-se por redução do módulo de Young, aumento da flexibilidade, queda da Tg, aumento da mobilidade, do volume livre e da permeabilidade, mas queda na seletividade.

A curva de permeabilidade em função da pressão para membranas vítreas apresenta um mínimo e a pressão correspondente à mínima permeabilidade é chamada de pressão de plastificação (BOS *et al.*, 1998). Estudos anteriores observaram que grande parte dos polímeros vítreos apresenta, a baixas pressões de alimentação do gás, um comportamento típico de decréscimo da permeabilidade com aumento da pressão. Este comportamento é atribuído ao preenchimento de regiões rígidas por moléculas do permeante, descrito pelo modelo de dupla sorção. Mas a partir de uma certa pressão, o efeito de plastificação é predominante e este comportamento se inverte, ou seja, a permeabilidade aumenta com a pressão. Este aumento ocorre quando há sorção de uma quantidade elevada de CO<sub>2</sub> na matriz polimérica, causando as modificações já comentadas na estrutura do polímero, aumentando a permeabilidade do CO<sub>2</sub> e, a um maior grau de extensão, a do CH<sub>4</sub> (ISMAIL e LORNA, 2002).

Atualmente nas indústrias há um grande interesse em membranas altamente seletivas ao CO<sub>2</sub> e que mantenham suas propriedades de transporte a altas pressões de alimentação e na presença de hidrocarbonetos pesados. Membranas de poli(imidas), PI, vêm se mostrando boas candidatas para essas separações devido às suas melhores propriedades de permeabilidade e seletividade em relação aos polímeros convencionais, como acetato de celulose, poli(sulfona), PSF, e poli(éter sulfona), PES, mas ainda apresentam redução no seu desempenho devido ao efeito da plastificação (BOS *et al.*, 1998).

Segundo Schultz e Peinemann (1996), mais de 40 polímeros foram testados, entre eles, imidas, amidimidas, kaptons, silanos, siloxanos, fluorelastômeros, carbonatos, sulfocarbonatos, entre outros, além dos seus copolímeros. A maioria dos polímeros testados exibiu seletividades inferiores à do PDMS. Dois polímeros com melhores propriedades de transporte que o PDMS foram investigados pelos autores: poli(octimetil siloxano), POMS-SSM, e poli(trimetil silil propano), PTMSP. O uso destes polímeros ainda é pouco difundido devido ao preço, disponibilidade e conhecimentos sobre suas propriedades em condições de operação mais severas. Entretanto, caso mantenham suas propriedades estabilizadas, podem se tornar uma importante alternativa para membranas destinadas a purificação do GN.

Mesmo a busca de materiais mais seletivos e resistentes sendo vista como uma etapa primordial na amplificação dos PSM nas separações do GN citadas, a análise da viabilidade técnica e econômica destes processos com as membranas disponíveis no mercado são extensivamente abordadas na literatura, mais comumente em termos da separação binária  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

No trabalho de Lee *et al.* (1995) foram utilizadas membranas de acetato de celulose para o estudo da remoção de  $\text{CO}_2$  do GN. Os testes piloto foram realizados com três níveis de concentração de  $\text{CO}_2$  e os resultados mostraram que mesmo na situação de maior concentração deste (24%) foi possível se obter um concentrado dentro das especificações para este componente (2%). A análise da remoção de  $\text{CO}_2$  em função da pressão de alimentação e vazão alimentada para os níveis de concentração estudados também foi realizada e se obteve uma consistência quanto à tendência observada: a remoção aumenta com a pressão, já que ocorre um aumento da força motriz ao processo de permeação, e decresce com o aumento da vazão de alimentação devido à redução do tempo de residência do GN no módulo de permeação. O efeito da área de permeação também foi analisado e concluiu-se que a remoção do componente de interesse apresentou um comportamento crescente com o aumento da área disponível para vazões constantes. Apesar das maiores remoções de  $\text{CO}_2$  há também maiores perdas de  $\text{CH}_4$  e hidrocarbonetos pesados no lado permeado. A Tabela 2.4 apresenta os principais trabalhos encontrados na literatura

relacionados ao estudo da eficiência de separação de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados do GN e seus respectivos resultados utilizando-se membranas comerciais.

**Tabela 2.4:** Principais trabalhos referentes ao estudo da eficiência de separação de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados do GN.

Referência	Membrana	Separação	Parâmetros	Resultados
Thundyil <i>et al.</i> (1999)	Polimida	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Pressão do permeado	O aumento da pressão do permeado decresce a seletividade
Pinnau e He (2004)	PDMS	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CH <sub>4</sub>	Temperatura e composição de alimentação	A eficiência de separação aumenta com a concentração de C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> na alimentação e decréscimo na temperatura
Visser <i>et al.</i> (2005)	PES/PI	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Composição de alimentação	A plastificação é contrabalançada pelo efeito da sorção competitiva
Ettouney <i>et al.</i> , 1995	Acetato de celulose	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (mistura binária e quaternária: CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> )	Número de componentes	A remoção de CO <sub>2</sub> predita pelo modelo em uma mistura quaternária é menor do que em binária

# *Capítulo 3*

## *METODOLOGIA EXPERIMENTAL*

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados no decorrer da pesquisa. Primeiramente serão abordados, de forma introdutória, alguns conceitos envolvidos no processo de formação de membranas para separação de gases, principalmente referentes à técnica de inversão de fases por precipitação-imersão. Em seguida são descritas as etapas referentes à confecção das membranas para permeação gasosa, na geometria de fibra oca, desenvolvidas no Laboratório de Processos com Membranas – PAM/PEQ/COPPE. Em seguida são descritos os métodos de confecção dos módulos de permeação, caracterização das membranas e módulos em questão, preparação de fibras compostas, montagem do sistema de permeação e testes de permeação com gases puros.



### ***3. Metodologia Experimental***

#### ***3.1. Confeção das membranas***

Como comentado anteriormente, membranas densas anisotrópicas, integrais ou compostas, são mais adequadas para separação de gases que outros tipos de morfologia. Este tipo de membrana deve apresentar as seguintes características: (i) a pele densa, ou camada seletiva, não deve possuir defeitos, de forma que o transporte de gás ocorra exclusivamente pelo mecanismo de sorção-difusão; (ii) a camada seletiva deve ter uma espessura mínima a fim de permitir altos fluxos permeados; (iii) o suporte poroso não deve oferecer resistência significativa ao transporte e (iv) a subcamada porosa deve oferecer resistência mecânica à pele densa (DUARTE, 2003).

As membranas poliméricas utilizadas no presente trabalho foram selecionadas de acordo com seus desempenhos reportados na literatura. A membrana elastomérica utilizada para remoção dos hidrocarbonetos pesados foi a de PDMS, adquirida da Medicone. Esta membrana foi escolhida por este polímero ser o mais utilizado nessas separações.

A membrana vítrea selecionada foi a de poli(éter sulfona), PES, utilizada com a finalidade de remover CO<sub>2</sub>. A escolha da PES foi devido ao elevado valor de seletividade ideal para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> obtido por Duarte (2003), cujo valor reportado foi de 24, calculado a partir das permeabilidades dos gases puros. A membrana em questão foi confeccionada no Laboratório de Processos com Membranas – PAM/PEQ/COPPE, seguindo-se as condições experimentais realizadas e descritas na referência citada.

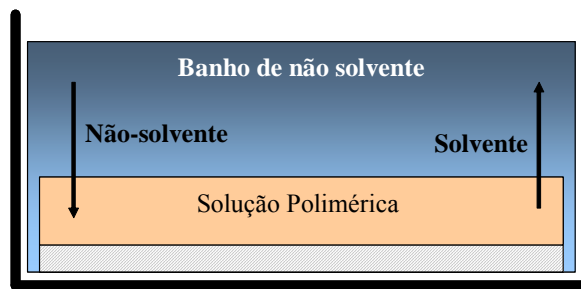
A membrana de PES foi preparada através da técnica de inversão de fases com precipitação-imersão em não solvente, que consiste na técnica que possibilita maior sucesso na obtenção de membranas com a morfologia adequada. Através desta técnica, membranas anisotrópicas integrais podem ser obtidas em uma única etapa, sendo, no entanto, encontrada dificuldade na obtenção de uma camada seletiva isenta de defeitos. A presença de defeitos na pele permite a ocorrência de escoamento do tipo Knudsen ou viscoso, reduzindo a seletividade para a separação.

Por outro lado, a pele isenta de defeitos é mais facilmente obtida em membranas compostas. Neste caso, a técnica de preparo consiste, geralmente, de duas etapas: formação do suporte poroso (membrana anisotrópica integral) e deposição da pele, que pode ser realizada através de polimerização interfacial, polimerização *in situ*, recobrimento por imersão e deposição por plasma.

### **3.1.1. Formação de membranas por inversão de fases**

Na técnica de preparo por inversão de fases, o processo se inicia pela desestabilização da solução polimérica, o que se consegue através da indução do estado de supersaturação através da adição de um outro componente, um não solvente, ou pela mudança de temperatura da solução (HABERT *et al.*, 2006). A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em duas fases: uma concentrada em polímero, que formará a estrutura da membrana, e uma pobre em polímero, que gera os poros. A fase nucleada crescerá através da transferência de massa entre as duas fases, até que efeitos viscosos tornem-se muito pronunciados, dificultando tal troca. Estes efeitos viscosos estão ligados a fenômenos de cristalização, gelificação ou vitrificação, e depende da natureza físico-química do sistema polímero-solvente (DUARTE, 2003).

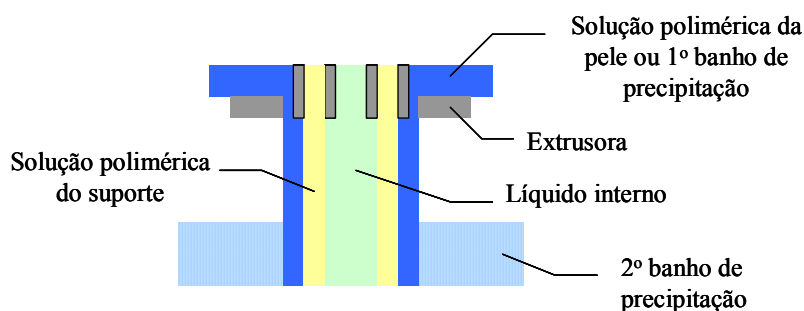
Diversas técnicas podem ser empregadas para indução da instabilidade de uma solução polimérica. A utilizada no presente trabalho foi precipitação por imersão (Figura 3.1), onde a solução polimérica é imersa em um banho de precipitação contendo um não-solvente (NS). Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não-solvente no banho e na solução, um fluxo de não-solvente para a solução é estabelecido, ao mesmo tempo em que surge um fluxo de solvente para o banho externo. A troca de solvente e não-solvente faz com que a solução polimérica torne-se instável, ocorrendo separação líquido-líquido (DUARTE, 2003).



**Figura 3.1:** Esquema da técnica de preparo de membranas de precipitação por imersão em não-solvente.

Algumas modificações podem ser introduzidas no processo de precipitação por imersão. Uma destas foi proposta por van't Hof (1988), que introduziu o conceito de banho duplo de precipitação, onde a solução polimérica é imersa sucessivamente em dois banhos de não-solvente. O primeiro banho é empregado para formar a pele densa, devendo ser utilizado um não solvente com fraca interação com o solvente da solução, já no segundo banho utiliza-se um não solvente que interaja fortemente com o solvente, para que ocorra a precipitação da membrana. O objetivo de tal metodologia é a obtenção de membranas com uma pele fina e densa e de uma subcamada altamente porosa.

Li (1993) aperfeiçoou a idéia de van't Hof, empregando uma extrusora de três orifícios (Figura 3.2), onde a solução polimérica, o líquido interno e o primeiro banho são extrusados simultaneamente. Tal extrusora pode também ser utilizada para a obtenção de fibras ocas compostas. Para isto, a solução polimérica que originará a pele é colocada externamente.



**Figura 3.2:** Representação esquemática da seção transversal da saída de uma extrusora tripla.

### 3.1.2. Preparação da membrana de PES

#### 3.1.2.1. Materiais empregados

A escolha dos materiais utilizados no preparo da solução polimérica e as condições do processo de síntese das fibras foram baseadas no trabalho de Duarte (2003). No preparo da solução polimérica, a PES (ULTRASON E6010) empregada foi adquirida da BASF. Este polímero foi previamente seco em estufa a 60°C, por, no mínimo, 24 horas. O solvente e o aditivo empregados para o preparo da solução foram, respectivamente, N-metil-2-pirrolidona, NMP, e glicerol, ambos fornecidos pela VETEC. 2-metil-2,4-pentanodiol (MPD) e água foram utilizados como primeiro e segundo banhos de precipitação, respectivamente. Como líquido interno foi empregada água. Os solventes empregados na secagem das membranas, n-hexano e o álcool etílico 95%, foram também adquiridos da VETEC.

#### 3.1.2.2. Preparo da solução polimérica

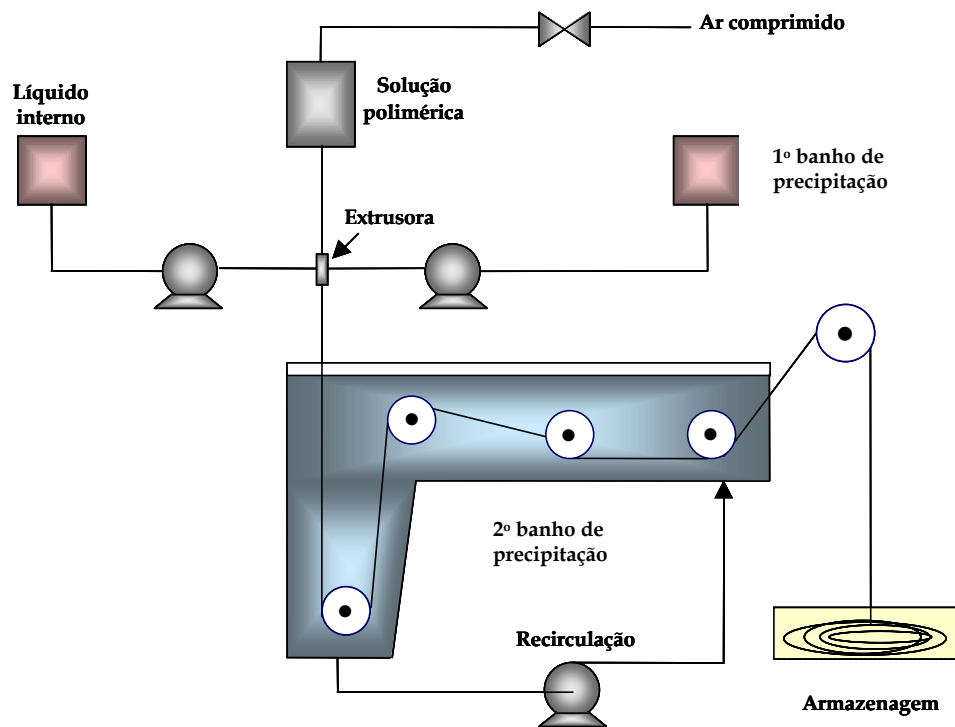
A concentração da solução foi a mesma utilizada por Duarte (2003) e correspondeu a 30% m/m de PES, 60% m/m de NMP e 10% m/m de glicerol. A solução de PES foi preparada em NMP sob agitação mecânica e aquecimento entre 90 e 100°C, devido à

elevada viscosidade apresentada pela mesma. A adição do glicerol só é realizada após a dissolução completa do polímero no solvente, também sob agitação e o mesmo aquecimento. A solução foi recolhida já no tanque de alimentação da extrusora e mantida em repouso por 24 horas para eliminação das bolhas decorrentes da agitação.

### 3.1.2.3. Preparo de fibras ocas

A metodologia de preparo das fibras-ocas de PES é baseada nos trabalhos de van't Hof (1988) e Li (1993), os quais empregam a idéia de banho duplo de precipitação. O equipamento de fiação utilizado no preparo das fibras ocas está apresentado esquematicamente na Figura 3.3, tendo sido empregada uma extrusora com três orifícios, a qual possibilita a utilização da técnica de precipitação por imersão em banho duplo. A solução polimérica foi extrusada a uma temperatura de 60°C em função da sua elevada viscosidade. As condições de síntese das fibras ocas foram seguidas do trabalho de Duarte (2003), mas as vazões de solução, de líquido interno e do primeiro banho de precipitação foram ajustadas de acordo com a nova situação. As condições de síntese das fibras estão apresentadas na Tabela 3.1. Foram fabricadas duas bateladas de fibras (I e II) com as mesmas condições de preparo da solução polimérica e de síntese de fibras.

Após a precipitação, as membranas formadas foram colocadas em um banho de água a 60°C, por 24 horas, sendo então submetidas a uma secagem por troca de solventes. O objetivo desta etapa era evitar o colapso dos poros pela saída de água, sendo as membranas imersas em banho de etanol, por 3 horas, e em banho de n-hexano, por mais 3 horas. Finalmente, as membranas eram deixadas secar em atmosfera ambiente.



**Figura 3.3:** Representação esquemática do equipamento de fiação.

**Tabela 3.1:** Condições experimentais do processo de síntese de fibras ocas de PES.

Pressão	5,0 bar
Distância extrusora-banho	10,0 cm
Vazão da solução polimérica	2,2 g/min
Vazão de líquido interno	3,8 mL/min
Vazão 1º banho de precipitação	2,5 mL/min

### 3.1.3. Caracterização das fibras

As membranas de PES foram caracterizadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura, MEV, tendo-se empregado o microscópio eletrônico JEOL JSM – 5300. As seções transversais das amostras analisadas foram obtidas fraturando-se as membranas congeladas em nitrogênio líquido, a fim de se evitar deformações. As amostras eram então coladas em um suporte e submetidas a uma metalização com ouro, em uma câmara de metalização a frio (“sputtering” JEOL JFC – 1500). Neste trabalho, foram examinadas as seções transversais das membranas para a construção do módulo de permeação. As fotomicrografias obtidas encontram-se no capítulo de resultados.

### 3.2. Confeção dos módulos de permeação

Para a confecção dos módulos, as fibras-ocas de PDMS e PES foram dispostas longitudinalmente em uma estrutura de aço inoxidável e suas extremidades coladas com resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico). A Figura 3.4 exhibe a estrutura utilizada para os módulos de permeação.



**Figura 3.4:** Carcaça de aço inoxidável utilizada na construção dos módulos de permeação gasosa. A entrada e saída da corrente de alimentação ocorrem pela lateral do módulo. A corrente de permeado é retirada por uma das extremidades.

### 3.2.1. Caracterização dos módulos

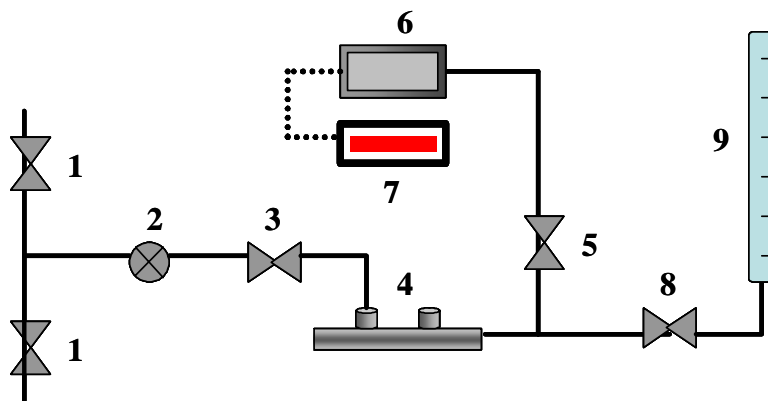
A caracterização dos módulos consiste na medição da permeabilidade do N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em ambos os módulos de permeação e determinação da seletividade ideal dos mesmos a esses gases. Este valor da seletividade é, então, comparado com valores reportados na literatura. Caso a seletividade encontrada esteja muito distante destes valores é um indicativo de problemas durante a fabricação do módulo, ou até mesmo das próprias fibras por possíveis defeitos superficiais na pele formada.

A caracterização foi realizada em um sistema de permeação, mostrado esquematicamente na Figura 3.5. As medidas das permeabilidades foram obtidas monitorando-se o aumento de pressão do lado do permeado, através da aquisição dos dados de um transdutor de pressão ligado a um milivoltímetro. Através de uma curva de calibração, o sinal em mV era convertido para pressão, obtendo-se, assim, o valor da variação de pressão com o tempo,  $dP/dt$ . Para o cálculo do coeficiente de permeabilidade, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), utilizou-se a seguinte equação:

$$\frac{P}{\ell} = \frac{dP}{dt} \cdot \left( \frac{V_{\text{sistema}}}{A \cdot \Delta P} \right) \cdot \left( \frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{amb}} \cdot P_{\text{CNTP}}} \right) \quad (3.1)$$

Onde,  $P/\ell$  é a permeabilidade por unidade de comprimento, dada em GPU (1 GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>(CNTP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg),  $dP/dt$  é a inclinação da curva da pressão em função do tempo, determinada a partir do experimento de permeação,  $V_{\text{sistema}}$  é o volume da célula de permeação,  $A$  é a área da célula de permeação,  $\Delta P$  é a diferença de pressão aplicada através da membrana,  $T_{\text{amb}}$  é a temperatura na qual o experimento foi realizado,  $T_{\text{CNTP}}$  e  $P_{\text{CNTP}}$  são a temperatura e pressão nas CNTP.





**Figura 3.5:** Representação esquemática do sistema de permeação para caracterização de módulos de fibra oca. 1. Entrada de gás; 2. Válvula de controle de pressão de alimentação; 3. Válvula de conexão com o módulo de fibra oca; 4. Módulo de fibra oca; 5. Válvula de medida de permeabilidade; 6. Transdutor de pressão; 7. Milivoltímetro; 8. Válvula para fluxímetro de bolhas; 9. Fluxímetro de bolhas.

O volume do sistema foi determinado previamente utilizando membranas de permeabilidade conhecida. A área de permeação foi calculada através do produto entre a área externa de uma fibra e o número de fibras utilizadas no módulo, já que a alimentação de gás ao módulo se deu pelo lado externo às fibras (lateral do módulo), sendo o permeado recolhido pelo lado interno (extremidade do módulo). A área de permeação para o módulo de PDMS foi de  $62,2 \text{ cm}^2$  e para o de PES  $81,2 \text{ cm}^2$ . A temperatura de permeação se deu entre  $20$  e  $22^\circ\text{C}$ .

A seletividade dos módulos,  $\alpha$ , foi calculada em termos da razão entre as permeabilidades dos gases considerados. Os valores de permeabilidade e seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  para ambos os módulos encontram-se no capítulo de resultados.

### ***3.3. Preparo de membranas compostas***

As fibras ocas de PES produzidas segundo as condições experimentais de Duarte (2003) apresentaram, de acordo com as fotomicrografias, defeitos na pele formada sobre a estrutura porosa. Com isso a seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  obtida na caracterização do módulo confeccionado com as fibras em questão apresentou um valor inferior ao encontrado na mesma condição pelo autor citado.

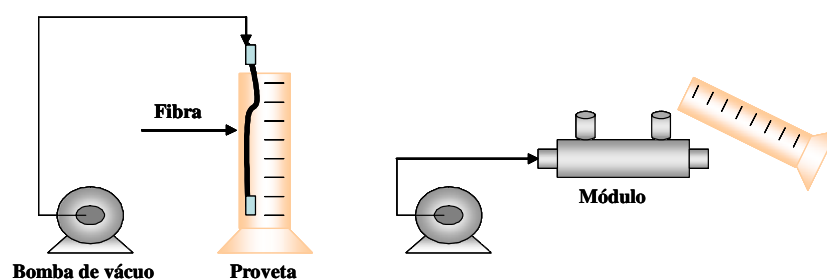
Procedeu-se à realização de mais algumas bateladas de fibras ocas, todas apresentando o mesmo tipo de estrutura e comportamento em relação aos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , provavelmente devido a problemas com a extrusora. Com isso, tentou-se corrigir estes defeitos e aumentar a seletividade através de um recobrimento externo das fibras com PDMS, obtendo-se, assim, membranas compostas pela técnica de recobrimento por imersão.

Esta técnica é utilizada na preparação de membranas anisotrópicas livres de defeitos superficiais, através da deposição de um polímero altamente permeável sobre a membrana. Deve ser enfatizado que o desempenho destas membranas é determinado, principalmente, pela estrutura anisotrópica, sendo a única função da camada depositada bloquear os defeitos superficiais existentes (MULDER, 1991).

O procedimento adotado (BORGES, 1993) na preparação da solução a ser depositada foi:

- a) Preparo de uma solução do pré-polímero: Silicone RTV 610 A e B (Dow Corning);
- b) Diluição em iso-octano (VETEC), 20% m/m;
- c) Reação de extensão de cadeia a 50°C por 4 horas;
- d) Diluição em iso-octano a 0°C, 10% m/m;
- e) Agitação até a completa homogeneização.

Amostras de fibras ocas da batelada II foram imersas em uma proveta contendo a solução de recobrimento preparada anteriormente. O contato da solução com as fibras foi realizado transferindo a solução para a proveta por bombeamento e, após um tempo estipulado de 10s, invertendo a rotação da bomba, a solução era removida da proveta. Em seguida as fibras foram presas em um suporte, secas ao ambiente por algumas horas (cerca de 4 h) e foram colocadas na estufa a 60°C durante 24h. A Figura 3.6 apresenta um esquema do sistema de recobrimento montado no laboratório. O recobrimento também foi realizado diretamente com o módulo.



**Figura 3.6:** Representação esquemática do equipamento empregado para o recobrimento por imersão das fibras ocas de PES assim como do módulo de fibras ocas.

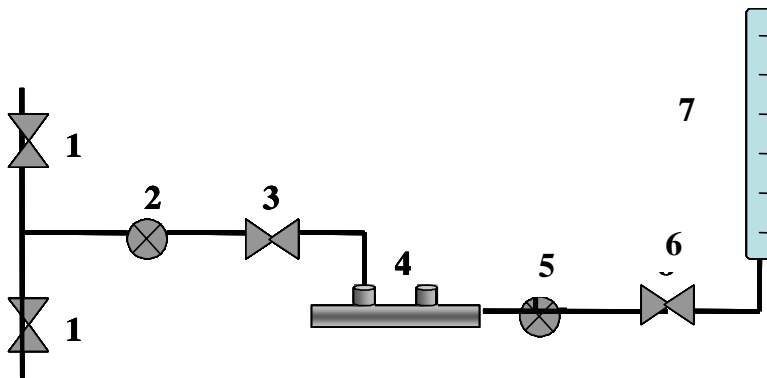
Após o recobrimento, cada fibra foi caracterizada pela permeabilidade e seletividade, assim como o módulo. Os resultados da caracterização para algumas fibras recobertas e para o módulo estão no capítulo de resultados, assim como a fotomicrografia da fibra. Não foi necessária a construção de um novo módulo com as fibras recobertas, pois o módulo já previamente preparado e recoberto apresentou resultados satisfatórios.

### ***3.4. Sistema de permeação***

Com a confecção e caracterização dos módulos foi possível proceder à montagem do sistema de permeação, através do qual procura-se observar a influência do diferencial de pressão aplicado ao módulo no fluxo dos gases puros constituintes e representativos do GN, buscando-se identificar a presença do processo de plastificação e determinar os valores das

permeabilidades a serem usados na etapa de modelagem. Essas análises foram realizadas para o metano, etano, propano,  $N_2$  e  $CO_2$ , em ambas as membranas.

Um esquema do sistema de permeação gasosa é representado na Figura 3.7, sendo constituído do módulo de permeação contendo a membrana, manômetros no lado da alimentação e permeado, válvula micrométrica para ajuste da pressão do permeado e medidor de vazão a fim de verificar os fluxos de permeado. A Figura 3.8 apresenta a fotografia do sistema de permeação montado no laboratório.



**Figura 3.7:** Representação esquemática do sistema de permeação para caracterização de módulos de fibra oca. 1. Entrada de gás; 2. Válvula de controle de pressão de alimentação; 3. Válvula de conexão com o módulo de fibra oca; 4. Módulo de fibra oca; 5. Válvula de controle de pressão de permeado; 6. Válvula para fluxímetro de bolhas; 7. Fluxímetro de bolhas.



**Figura 3.8:** Sistema de permeação gasosa para medição da permeabilidade dos gases puros. (1) Gases de alimentação (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), (2) e (5) Manômetros, (3) Válvula de ajuste da pressão de alimentação, (4) Módulo de fibras ocas, (6) Válvula micrométrica para ajuste da pressão do permeado, (7) Fluxímetro de bolhas.

### 3.4.1. Testes de permeação com gases puros

Foram utilizadas diversas combinações de pressão de alimentação e de permeado e verificada a vazão de permeado em cada condição experimental. As pressões de alimentação ficaram entre 1 e 4 bar, enquanto as pressões de permeado foram ajustadas de acordo com a pressão de alimentação com o auxílio da válvula micrométrica. Os valores das vazões de permeado foram divididos pela área de permeação do módulo, obtendo-se os fluxos permeados. Foi realizada uma média entre os cinco valores dos fluxos, para cada diferencial de pressão. Os valores médios dos fluxos foram colocados em gráficos contra os diferenciais de pressão, adquirindo-se valores de permeabilidade para os gases analisados e seletividade para as separações desejadas, além da análise do comportamento das curvas a fim de se identificar processos de plastificação. Esses resultados são discutidos posteriormente no capítulo de resultados.

# *Capítulo 4*

## *MODELAGEM MATEMÁTICA*

Este capítulo está voltado para a descrição do modelo matemático dos permeadores desenvolvido neste trabalho. Inicialmente são apresentadas equações básicas, relativas ao processo de permeação gasosa, fundamentais para o desenvolvimento do modelo, sucintamente descrito em seguida. O tópico em questão tem como objetivo não apenas apresentar e descrever as equações diferenciais do modelo como também fornecer informações sobre a implementação computacional do mesmo.

## 4. Modelagem Matemática

### 4.1. Equações básicas da permeação gasosa

Como comentado no capítulo de fundamentação teórica, a força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial químico, devido à diferença de pressão parcial dos componentes, entre os lados da alimentação e do permeado. No caso de membranas densas, mais utilizadas neste tipo de aplicação, admite-se que o transporte de gases ocorra em uma seqüência de etapas: solubilização das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão e posterior dessorção no lado de menor pressão parcial.

A lei de Fick é freqüentemente utilizada para descrever a difusão através de uma matriz polimérica:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (4.1)$$

Onde  $J_i$  representa o fluxo do permeante  $i$  através da membrana,  $D_i$  é o coeficiente de difusão desse permeante na matriz polimérica e  $dC_i/dx$  representa o gradiente de concentração do mesmo ao longo da membrana. Admitindo-se estado estacionário e difusão através de uma membrana de espessura  $\varepsilon$ , a equação 4.1 pode ser integrada para as seguintes condições de contorno:  $x=0$   $C=C^A$  e  $x=\varepsilon$   $C=C^P$ , resultando em:

$$J_i = \frac{D_i \cdot (C_i^A - C_i^P)}{\varepsilon} \quad (4.2)$$

Onde  $C_i^A$  e  $C_i^P$  representam as concentrações nos lados da alimentação e permeado.

Admitindo a lei de Henry, que estabelece uma relação linear entre a concentração no polímero e a pressão parcial do gás,  $p_i$ , externamente à membrana:

$$C_i = K_i \cdot p_i \quad (4.3)$$

Onde  $K_i$  é o coeficiente de solubilidade do permeante na matriz polimérica.

Substituindo-se a equação 4.3 na Lei de Fick (equação 4.2):

$$J_i = \frac{D_i \cdot K_i \cdot (p_i^A - p_i^P)}{\varepsilon} \quad (4.4)$$

Onde  $p_i^A$  e  $p_i^P$  são, respectivamente, as pressões parciais na alimentação e no permeado. O termo resultante do produto do coeficiente de difusão com o coeficiente de solubilidade consiste na permeabilidade do permeante na membrana,  $\Lambda_i$ :

$$J_i = \frac{\Lambda_i \cdot (p_i^A - p_i^P)}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

A equação 4.5, fundamental na descrição do transporte de gases através de uma matriz polimérica, mostra que o fluxo de um componente através da membrana é proporcional ao diferencial de pressão existente entre os lados de alimentação e permeado, e inversamente proporcional à espessura da membrana.

#### **4.2. Modelo Matemático do permeador de fibra oca**

Para a realização das simulações propostas pela tese, foi necessário o desenvolvimento de um modelo matemático para o módulo de permeação de gás, o qual é composto por balanços de massa global e por componente, nos lados da alimentação e do permeado, além de equações que descrevem a perda de carga em ambos os lados de permeação.

A literatura relativa à modelagem de módulos de fibra oca para permeação gasosa é bastante extensiva, sendo diversos artigos relativos à aplicação de métodos de solução mais robustos, confiáveis e flexíveis. O modelo desenvolvido neste trabalho foi adaptado de



Ribeiro *et al.* (2005), que desenvolveu um modelo matemático para permeadores com a finalidade de realizar um estudo teórico experimental da combinação das técnicas de evaporação por contato direto e permeação de vapor no processamento de suco de frutas.

As hipóteses simplificadoras consideradas neste modelo foram: (i) escoamento pistonado; (ii) distribuição homogênea da corrente de alimentação pelas fibras; (iii) homogeneidade do comprimento e dos diâmetros interno e externo das fibras; (iv) operação isotérmica; (v) permeabilidades constantes ao longo do módulo; (vi) comportamento de gás ideal; (vii) os efeitos de polarização não são considerados (RIBEIRO *et al.*, 2005).

Considerando  $F^A$  a vazão molar total no lado da alimentação do módulo e  $J$  o fluxo permeado molar total em uma única fibra, o balanço de massa global na alimentação fornece:

$$\frac{dF^A}{dz} = -\pi \cdot n_f \cdot d_e \cdot J \quad (4.6)$$

Onde  $n_f$  é o número de fibras utilizadas na construção do módulo e  $d_e$  é o diâmetro externo das fibras, já que as simulações foram realizadas alimentando-se o gás externamente às fibras.

Para uma mistura gasosa contendo  $nc$  componentes, o fluxo permeado total equivale à soma dos fluxos de cada espécie:

$$\frac{dF^A}{dz} = -\pi \cdot n_f \cdot d_e \cdot \sum_{i=1}^{nc} J_i \quad (4.7)$$

Onde os fluxos individuais  $J_i$  são descritos pela equação 4.5, aqui exposta de forma desenvolvida:

$$J_i = \frac{\Lambda_i \cdot (P^A \cdot y_i^A - P^P \cdot y_i^P)}{\varepsilon} \quad (4.8)$$

Onde  $y_i^A$  e  $y_i^P$  são, respectivamente, as frações molares do componente  $i$  na alimentação e no permeado. Os termos  $P^A$  e  $P^P$  são equivalentes às pressões totais na alimentação e no permeado.

O balanço de massa por componente, no lado da alimentação, resulta em:

$$\frac{dF_i^A}{dz} = -\pi \cdot n_f \cdot d_e \cdot J_i \quad (4.9)$$

De forma similar, o balanço de massa total e por componente no permeado pode ser descrito, respectivamente, como:

$$\frac{dF^P}{dz} = \alpha \cdot \pi \cdot n_f \cdot d_e \cdot \sum_{i=1}^{nc} J_i \quad (4.10)$$

$$\frac{dF_i^P}{dz} = \alpha \cdot \pi \cdot n_f \cdot d_e \cdot J_i \quad (4.11)$$

Onde  $\alpha$  é um parâmetro cujo valor depende do tipo de escoamento utilizado no módulo, que pode ser co-corrente ( $\alpha = 1$ ) ou contra corrente ( $\alpha = -1$ ). No trabalho em questão, a validação e simulações foram realizadas com configuração co-corrente.

A variação de pressão no módulo se deve, principalmente, ao atrito com as paredes das fibras e a redução do número total de moles devido à permeação. No presente modelo, consideram-se apenas os efeitos de fricção, sendo as variações de pressão na alimentação e no permeado estimadas pela equação de Hagen-Poiseuille (RIBEIRO *et al.*, 2005):

$$\frac{dP^A}{dz} = \frac{-128 \cdot \eta^A \cdot W^A \cdot F^A}{\pi \cdot n_f \cdot \rho^A \cdot d_h^4} \quad (4.12)$$

$$\frac{dP^P}{dz} = \frac{-128 \cdot \eta^P \cdot W^P \cdot F^P}{\pi \cdot n_f \cdot \rho^P \cdot d_i^4} \quad (4.13)$$

Onde  $\eta$ ,  $W$  e  $\rho$  representam, respectivamente, viscosidade, massa molar e massa específica da mistura a ser separada. Essas propriedades da mistura não foram consideradas constantes ao longo do permeador, sendo suas variações estimadas e descritas na seção seguinte. Os termos  $d_h$  e  $d_i$  representam, respectivamente, o diâmetro hidráulico do permeador e o diâmetro interno da fibra.

#### 4.2.1. Determinação das propriedades do GN

A massa molar do GN foi calculada através da massa molar média nos lados da alimentação e do permeado, sendo estimada através de uma média ponderada das massas molares dos componentes puros que compõem a mistura em análise, descrita na equação 4.14:

$$W = \sum_{i=1}^{nc} W_i \cdot y_i \quad (4.14)$$

Onde  $W_i$  consiste na massa molar de cada componente puro e  $y_i$  na fração molar de cada componente, no lado da alimentação ou permeado.

A massa específica do GN foi estimada através da equação de gás ideal, já que as simulações serão realizadas em baixas pressões:

$$\rho = \frac{P \cdot W}{R \cdot T} \quad (4.15)$$

Onde  $P$  é a pressão na alimentação ou no permeado,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

A viscosidade do GN em ambos os lados de permeação foi estimada através do método de Wilke (POLING *et al.*, 2004), que consiste em uma forma simples de estimação para misturas gasosas a baixas pressões. A equação proposta para a viscosidade da mistura é a seguinte:

$$\eta_M = \frac{\sum_{i=1}^{nc} y_i \cdot \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \cdot \phi_{ij}} \quad (4.16)$$

Onde  $\eta_i$  é a viscosidade dos componentes puros e  $y_i$  suas frações molares na alimentação ou no permeado. Os termos  $\phi_{ij}$  são descritos como:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^2 \cdot \left( \frac{W_j}{W_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \cdot \left( 1 + \frac{W_i}{W_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.17)$$

### 4.3. Implementação computacional

O sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem é composto pelas equações 4.7, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13, sendo as 4.9 e 4.11 aplicadas a cada componente presente no GN simulado. No presente trabalho, a mistura representativa do GN utilizada nas simulações apresentou cinco componentes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ).

O sistema possui, então,  $(2nc+2)$  equações e foi resolvido para os permeadores de PDMS e PES pelo método de Runge Kutta de 4ª ordem com tamanho de passo adaptativo. A interface computacional utilizada na implementação do modelo foi MATCAD 13. A Tabela 4.1 apresenta de forma resumida as equações diferenciais implementadas nas simulações.

**Tabela 4.1:** Esquemática das equações diferenciais implementadas.

Balanço molar total na alimentação, $dF^A/dz$	<b>Equação 4.7</b>
Balanço molar por componente na alimentação, $dF^A_i/dz$	<b>Equação 4.9</b> - aplicada a $(nc-1)$ componentes
Balanço molar total no permeado, $dF^P/dz$	<b>Equação 4.10</b>
Balanço molar por componente na alimentação, $dF^P_i/dz$	<b>Equação 4.11</b> - aplicada a $(nc-1)$ componentes
Perda de carga na alimentação, $dP^A/dz$	<b>Equação 4.12</b>
Perda de carga na permeação, $dP^P/dz$	<b>Equação 4.13</b>

As condições iniciais em  $z=0$  para as equações 4.7, 4.9, 4.12 e 4.13 foram, respectivamente,  $F^A_0$ ,  $F^A_{i0}$ ,  $P^A_0$  e  $P^P_0$ . A primeira consiste na vazão molar total da mistura a ser alimentada no permeador e a segunda a vazão molar de cada componente na alimentação, tendo sido determinada a partir da vazão total na alimentação e da fração molar do componente em questão na alimentação, especificada para todos os componentes.  $P^A_0$  e  $P^P_0$  são as pressões de alimentação e de permeado. As condições iniciais para as equações 4.10 e 4.11 foram determinadas através da resolução do sistema de equações algébricas referentes às equações de fluxo de todos os componentes presentes na mistura simulada:

$$J^P_{i0} = \Lambda_i \cdot \left( y^A_{i0} \cdot P^A_0 - \frac{J^P_{i0}}{J^P_0} \cdot P^P \right) \quad (4.18)$$

$$J^P_0 = \sum_{i=1}^{nc} J^P_{i0} \quad (4.19)$$

# *Capítulo 5*

## *RESULTADO E DISCUSSÕES*

No presente capítulo faz-se a apresentação e subsequente discussão dos resultados obtidos no trabalho. Inicialmente serão abordados os resultados referentes à caracterização das fibras e módulos confeccionados. Em seguida serão apresentados os resultados referentes aos testes de permeação realizados com os gases puros componentes do GN em ambas as membranas utilizadas no trabalho, verificando-se as permeabilidades e possíveis efeitos de plastificação. Por fim, o modelo desenvolvido e implementado no trabalho é utilizado na condução de uma análise de sensibilidade do processo de permeação às variáveis operacionais selecionadas, verificando seus efeitos na área de permeação requerida e perdas de CH<sub>4</sub>.

## 5. Resultados e Discussões

### 5.1. Caracterização das membranas e módulos de permeação

Como explicado no Capítulo 3, as fibras de PDMS foram obtidas comercialmente, tendo sido realizada apenas a confecção do módulo de permeação e conseqüente caracterização do mesmo, a fim de comparar os valores de permeabilidade e seletividade aos gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com os reportados na literatura, verificando assim possíveis problemas durante a confecção do módulo ou vazamentos neste. A Tabela 5.1 apresenta os valores das permeabilidades, em GPU, e a seletividade ideal do módulo de PDMS aos gases citados, na temperatura de aproximadamente 22°C.

**Tabela 5.1:** Caracterização do módulo de PDMS.

<b>Componente</b>	<b>Permeabilidade (GPU)</b>
CO <sub>2</sub>	8,0
N <sub>2</sub>	0,67
Seletividade (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	12,0

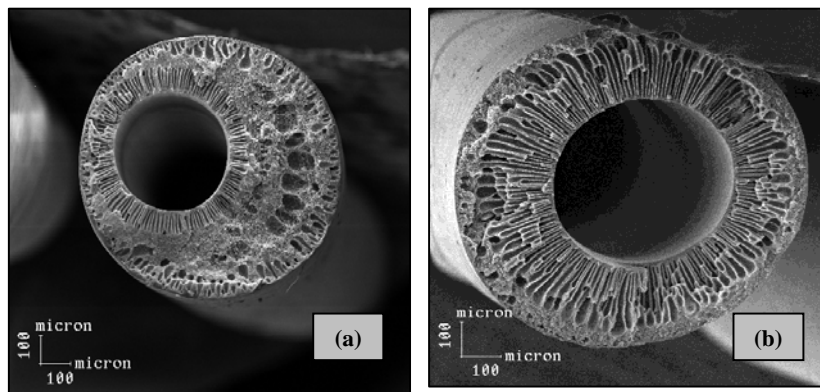
O resultado da caracterização do módulo de PDMS foi satisfatório e de acordo com o reportado por Ettouney (1997) a 20°C, que verificou valores para as permeabilidades de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de, respectivamente, 7,5 e 0,52 GPU e 14,4 para a seletividade ideal a esses gases.

No caso do módulo de membrana vítrea, primeiramente procedeu-se à confecção das fibras ocas de PES e em seguida, ao módulo. A Tabela 5.2 e a Figura 5.1 apresentam, respectivamente, a caracterização de amostras de duas bateladas de fibra oca produzidas e as fotomicrografias das seções transversais das mesmas. No trabalho de Duarte (2003) os valores para as permeabilidades de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram de 1,1 e 0,045 GPU, respectivamente, e o valor para a seletividade ideal foi 24.



**Tabela 5.2:** Caracterização de amostras de duas bateladas de fibra oca de PES.

	<b>Batelada I</b>	<b>Batelada II</b>
Diâmetro externo (cm)	0,67	0,80
Diâmetro interno (cm)	0,10	0,16
PCO <sub>2</sub> (GPU)	1,02	2,6
PN <sub>2</sub> (GPU)	0,25	1,3
Seletividade (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	4,1	2,0

**Figura 5.1:** Fotomicrografia da seção transversal da fibra de PES produzida na batelada (a) I e (b) II.

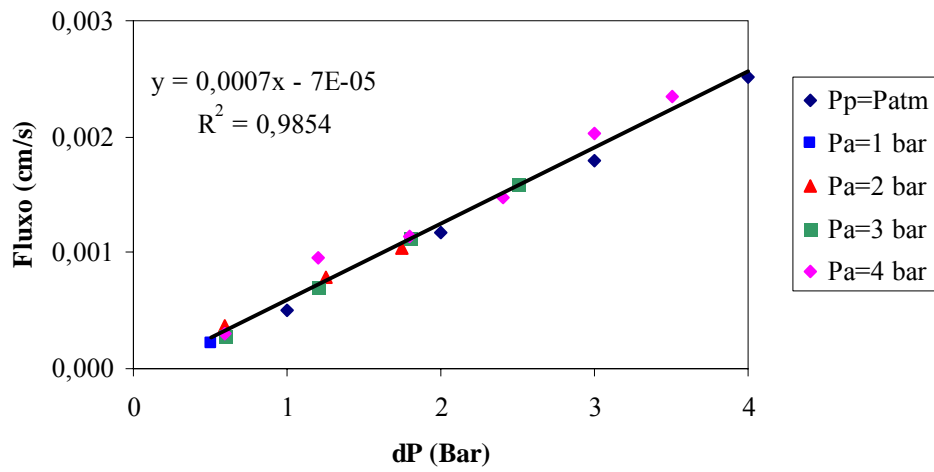
Como já comentado no Capítulo 3 e comprovado na Tabela 5.2, as fibras ocas preparadas neste trabalho apresentaram valores insatisfatórios de seletividade, o que deve estar relacionado a defeitos na pele formada. Desta forma, realizou-se a preparação de membranas compostas através da técnica de recobrimento por imersão em solução diluída de PDMS. Amostras de fibras produzidas na batelada II foram recobertas individualmente, assim como após estarem acondicionadas em um módulo de permeação previamente preparado com essas mesmas fibras. A Tabela 5.3 apresenta os resultados na caracterização de cinco fibras e do módulo diretamente recoberto. Os resultados obtidos indicam sucesso na correção dos defeitos superficiais e conseqüente aumento no valor da seletividade.

**Tabela 5.3:** Caracterização de amostras de fibra oca e do módulo de PES da batelada II após o recobrimento com solução diluída de PDMS.

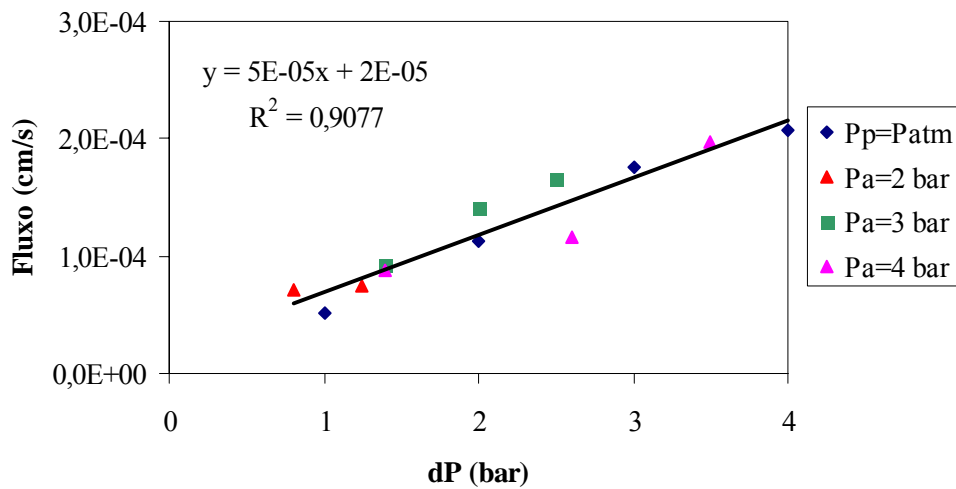
	<b>PCO<sub>2</sub> (GPU)</b>	<b>PN<sub>2</sub> (GPU)</b>	<b>Seletividade (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)</b>
Amostra 1	2,4	0,20	12,0
Amostra 2	3,4	0,24	13,3
Amostra 3	3,2	0,12	27,0
Amostra 4	4,8	0,20	24,0
Amostra 5	2,4	0,04	60,0
Módulo	1,33	0,02	66,5

## **5.2. Permeação dos gases puros**

Após a confecção das membranas e módulos e a montagem do sistema de permeação foi possível proceder à realização dos testes de permeabilidade dos gases puros representativos do GN nas duas membranas selecionadas no trabalho. As Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam, respectivamente, a variação do fluxo permeado de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> com o diferencial de pressão aplicado no módulo de PDMS. Para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> observou-se um comportamento linear do fluxo permeado com o diferencial de pressão. Este comportamento indica que a permeabilidade destes gases se manteve constante para toda faixa de pressões utilizadas nos experimentos, não ocorrendo efeitos de plastificação da membrana de PDMS.



**Figura 5.2:** Variação do fluxo permeado com o diferencial de pressão para o CO<sub>2</sub> em PDMS.



**Figura 5.3:** Variação do fluxo permeado com o diferencial de pressão para o N<sub>2</sub> em PDMS.

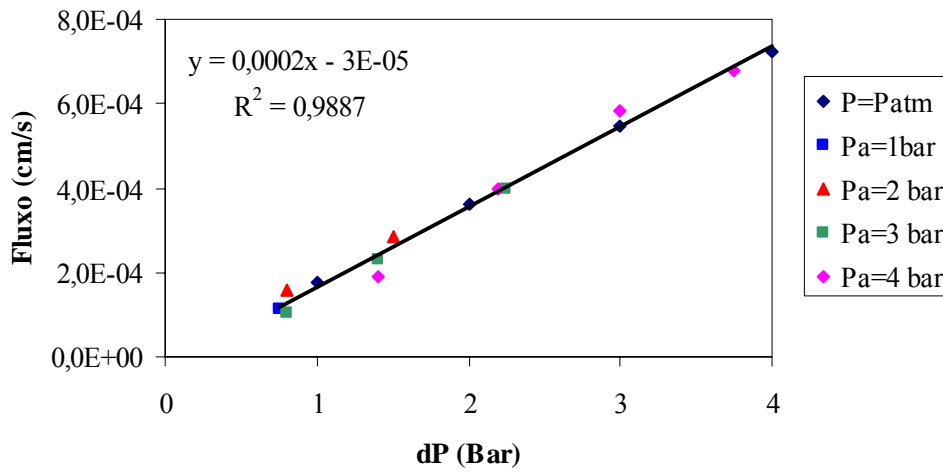


Figura 5.4: Variação do fluxo permeado com o diferencial de pressão para o CH<sub>4</sub> em PDMS.

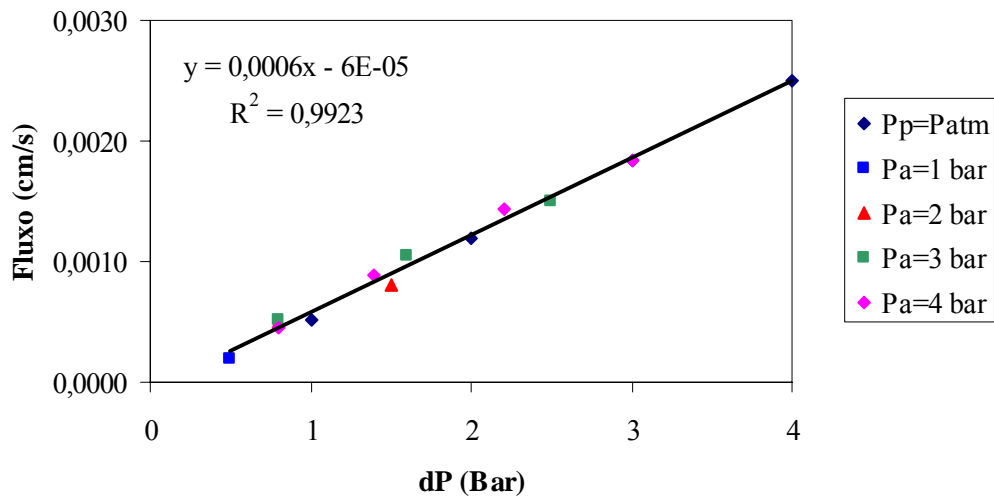
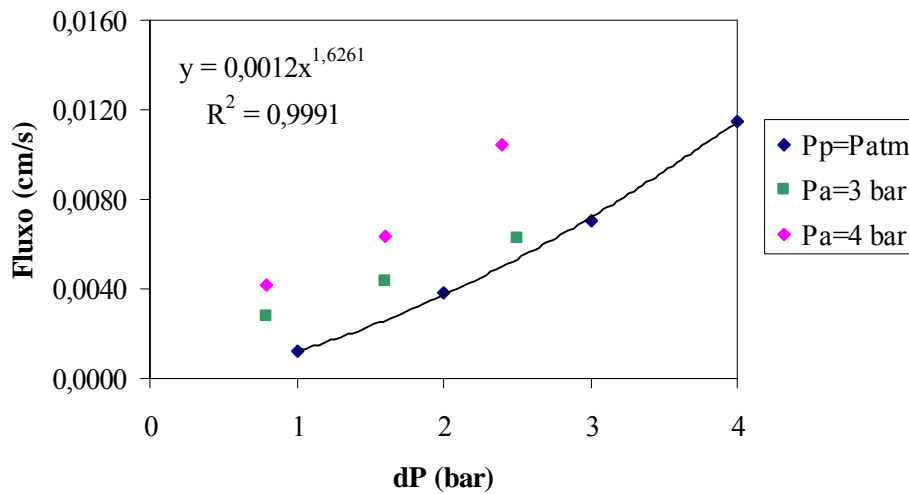


Figura 5.5: Variação do fluxo permeado com o diferencial de pressão para o C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> em PDMS.



**Figura 5.6:** Variação do fluxo permeado com o diferencial de pressão para o  $C_3H_8$  em PDMS.

Apenas para o  $C_3H_8$  observou-se um comportamento não linear para o fluxo permeado com o aumento do diferencial de pressão, identificado na Figura 5.6. Este comportamento é consequência da dependência da permeabilidade deste componente com as pressões de operação, indicando ocorrência de efeitos de plastificação na membrana de PDMS. A verificação de efeitos plastificantes em membranas elastoméricas já era esperada na presença de  $C_3H_8$ , levando a um aumento da mobilidade segmental das cadeias do polímero, facilitando a difusão dos permeantes e aumentando suas permeabilidades, mas, em contrapartida, representando queda na seletividade e desempenho das membranas. Nos experimentos realizados com a membrana de PDMS comercial verificou-se que o  $C_3H_8$  é o componente limítrofe na ocorrência do processo de plastificação. Apesar disto, a composição deste composto no GN simulado é muito pequena e da ordem de 2%. Desta forma, o efeito de plastificação não foi considerado nas próximas etapas do trabalho.

As permeabilidades obtidas para o  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  e  $C_3H_8$  estão apresentadas na Tabela 5.4, sendo os valores próximos aos relatados por Ettouney e Majeed (1997) para o  $CO_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$ , na temperatura de  $24^\circ C$ . Os valores de permeabilidade reportados nesta

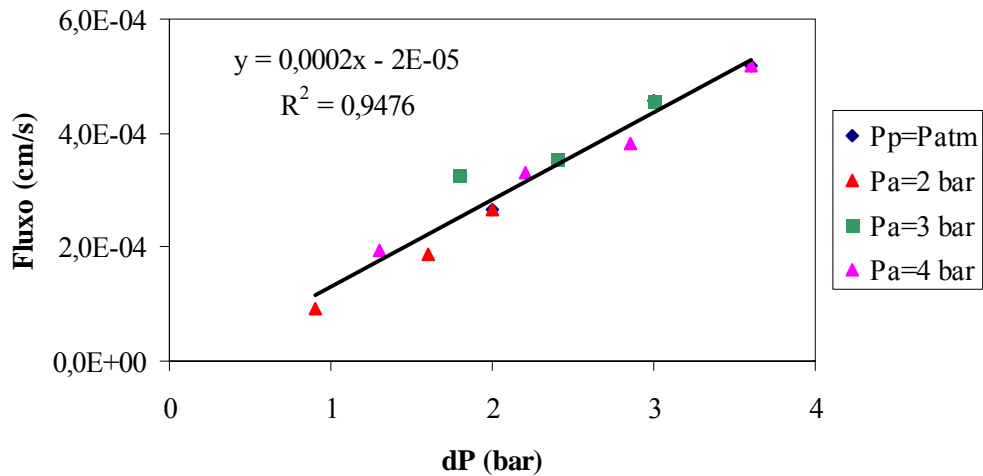
referência foram de 7,5, 2,0 e 5,3 GPU para o CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente. Esta comparação mostra que os valores encontrados são razoáveis, já que os experimentos de permeação foram realizados entre 20 e 22°C.

**Tabela 5.4:** Valores de permeabilidade dos gases puros na membrana de PDMS.

<b>Componente</b>	<b>Permeabilidade (GPU)</b>
CO <sub>2</sub>	8,0
N <sub>2</sub>	0,67
CH <sub>4</sub>	2,7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	45,0

As permeabilidades encontradas fornecem seletividades, entre os gases puros, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de, respectivamente, 17, 5,6 e 3,0. Estes valores indicam a possibilidade de remoção dos hidrocarbonetos por parte da membrana de PDMS, mantendo uma corrente mais rica em CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na corrente não permeada.

Devido aos reduzidos valores de permeabilidade e de fluxo dos gases avaliados na membrana de PES, foi desnecessária a verificação de efeitos de plastificação nesta membrana, tendo sido apenas avaliados os valores das permeabilidades através do monitoramento do aumento de pressão no lado do permeado. Apenas no caso do CO<sub>2</sub> foi possível realizar a verificação dos efeitos plastificantes através da curva de fluxo permeado com diferencial de pressão, expressa na Figura 5.7.



**Figura 5.7:** Variação do fluxo permeado com o diferencial de pressão para o CO<sub>2</sub> em PES.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de permeabilidade, em GPU, encontrados na membrana de PES para uma temperatura de permeação de 22°C. Os valores de seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> foram, respectivamente, 50 e 260, indicando a possibilidade de remoção de uma corrente praticamente pura do CO<sub>2</sub> no lado permeado. A membrana de PES apresentou valores de seletividade bastante elevados e satisfatórios, mas em compensação os valores de permeabilidade e fluxos apresentaram-se muito reduzidos, revelando um grande desafio na fabricação de membranas: obter seletividades elevadas sem sacrificar os fluxos permeados.

**Tabela 5.5:** Valores de permeabilidade dos gases puros na membrana de PES recoberta por PDMS.

Componente	Permeabilidade (GPU)
CO <sub>2</sub>	1,33
N <sub>2</sub>	0,02
CH <sub>4</sub>	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,005
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0005

### 5.3. Análise de sensibilidade do processo

Com o modelo de permeação para separação de gases, descrito com detalhes no Capítulo 4, foi possível proceder à análise de sensibilidade dos processos de separação do GN frente variáveis operacionais e número de permeadores em série. Os processos de remoção de hidrocarbonetos pesados e CO<sub>2</sub> foram analisados separadamente, sendo que o primeiro teve como base remoção de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Todas as simulações realizadas neste trabalho foram implementadas com configuração co-corrente e com o GN sendo alimentado externamente às fibras. As densidades de empacotamento ( $d_{em}$ ) utilizadas nas simulações foram selecionadas em um intervalo geralmente utilizado em aplicações industriais de permeação gasosa: 2.000 a 3.000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. A  $d_{em}$  consiste na razão entre a área de permeação do módulo e o volume do mesmo, e a partir desta relação pode-se calcular o número de fibras,  $n_f$ , utilizado nos permeadores (equação 5.1):

$$n_f = \frac{(d_{em} \cdot (d_t)^2)}{4 \cdot d_e} \quad (5.1)$$

Onde  $d_t$  é o diâmetro do permeador e  $d_e$  é o diâmetro externo das fibras. A partir dos valores de  $n_f$ ,  $d_t$  e  $d_e$ , pode-se calcular o diâmetro hidráulico ( $d_h$ ) do permeador e o número de Reynolds (Re) através das equações 5.2 e 5.3:

$$d_h = \sqrt{d_t^2 - n_f \cdot (d_e)^2} \quad (5.2)$$

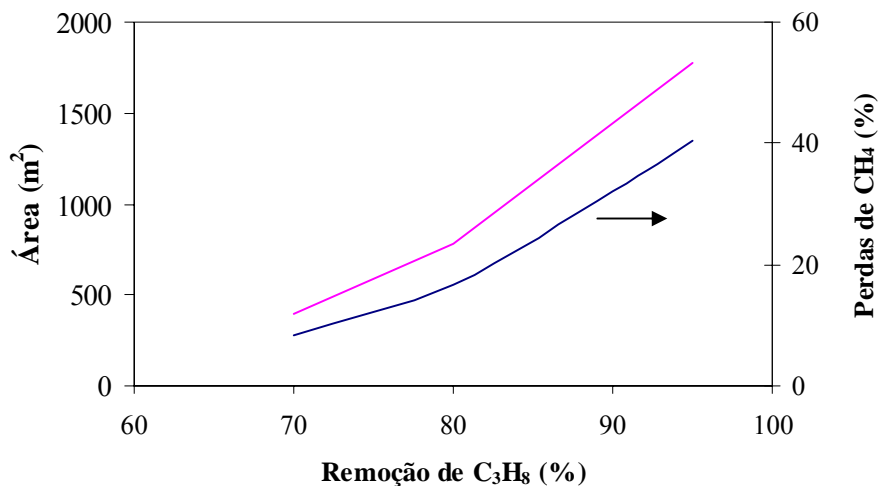
$$Re = \frac{\rho^A \cdot d_h \cdot v^A}{\eta^A} \quad (5.3)$$

Onde  $\rho^A$  e  $\eta^A$  são, respectivamente, a massa específica e a viscosidade do GN na alimentação do processo. O termo  $v^A$  representa a velocidade de alimentação e é calculada através da razão entre a vazão de alimentação e a área livre de escoamento.



Inicialmente realizaram-se simulações a fim de analisar a influência do número de permeadores em série na área de permeação requerida e nas perdas de  $\text{CH}_4$ , sendo esta avaliação essencial em termos de aplicações industriais. Isto se deve ao fato que, dependendo do valor da vazão de GN alimentada, processar correntes com  $\text{Re}$  fixo e com um único módulo acarreta em elevados valores de comprimento e áreas de permeação do mesmo. Este tipo de comportamento foi simulado para o permeador de PDMS para uma vazão de  $1.000 \text{ m}^3/\text{d}$  e  $d_{\text{em}}$  máxima estabelecida, correspondendo a um  $\text{Re}$  na alimentação de 38.600. As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam, para as condições fixadas anteriormente, respectivamente, o aumento na área de permeação e perdas de  $\text{CH}_4$ , e a variação da pressão no lado do permeado, em função da remoção de  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

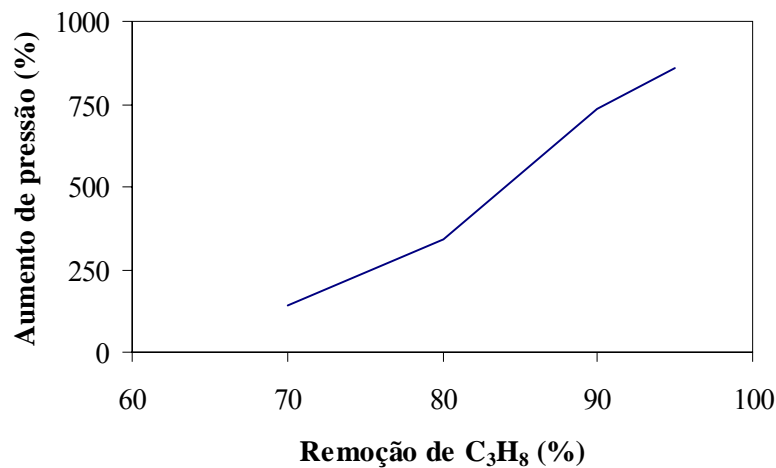
A simulação foi realizada com pressões da alimentação e permeado de, respectivamente, 4 e 0,1 bar. A composição do GN foi especificada em 85% de  $\text{CH}_4$ , 9% de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 2%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 1% de  $\text{CO}_2$  e 3% de  $\text{N}_2$ . Estas condições foram mantidas em algumas simulações, sendo referidas como condições base do processo ou simulação base do processo.



**Figura 5.8:** Variação da área de permeação e perdas de  $\text{CH}_4$  com a remoção de  $\text{C}_3\text{H}_8$  para  $\text{Re}$  de 38.600 em um único módulo de PDMS.

Pode-se observar nesta simulação que, para uma remoção de 90% de  $C_3H_8$ , os valores de área requerida para permeação e perda de  $CH_4$  são bastante elevados, da ordem de 1.500  $m^2$  e 30%, respectivamente.

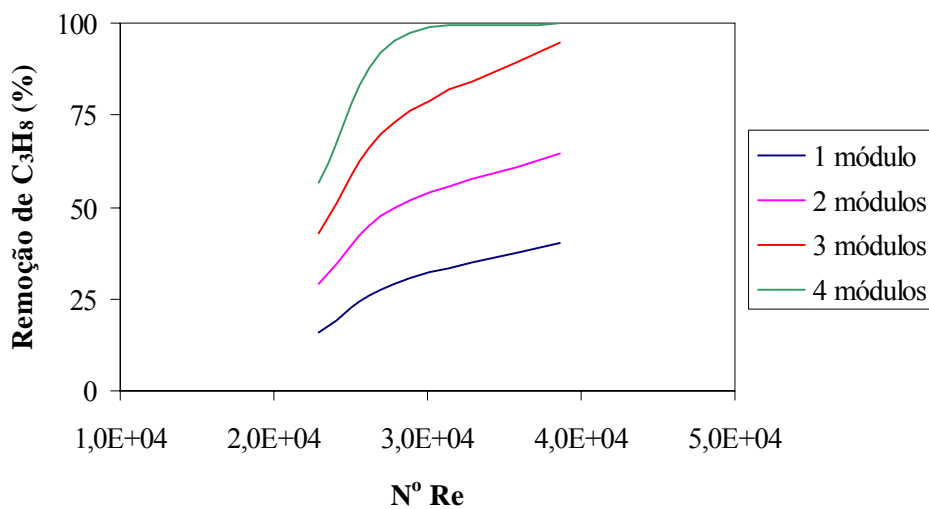
O aumento da pressão do permeado é bastante elevado, chegando a atingir 750% para recuperação de 90% de  $C_3H_8$ . O aumento da pressão do permeado, em conjunto com o aumento da concentração de  $C_3H_8$  neste lado, promove um aumento da pressão parcial do  $C_3H_8$  e redução da força motriz de permeação, aumentando a área requerida e, conseqüentemente, as perdas de  $CH_4$ .



**Figura 5.9:** Aumento de pressão do permeado com a remoção de  $C_3H_8$  para  $Re$  igual a 38.600 em um único módulo de PDMS.

Para atingir esta área em um único permeador o comprimento das fibras deve ser de aproximadamente 11 m, tornando necessário a utilização da configuração de permeadores em série, em que módulos com comprimento fixo são dispostos seqüencialmente. A vantagem da configuração de permeadores em série é que módulos menores apresentam um menor aumento da pressão do permeado, tendo assim, recuperação maior de produto. O comprimento de módulo estabelecido para a realização desta análise foi de 1m e apresentou um aumento de pressão do permeado da ordem de 26% para recuperação de 90% de  $C_3H_8$ .

A Figura 5.10 apresenta a variação da remoção de  $C_3H_8$  em função do  $Re$  e do número de permeadores em série, nas condições base de processo no módulo de PDMS. Na simulação, a vazão de alimentação foi mantida constante e variou-se o número de fibras no módulo, o que afeta o diâmetro hidráulico e, conseqüentemente, o Reynolds. Em outras palavras, na condição de vazão de alimentação constante, redução no  $d_h$  significa maiores densidades de empacotamento ( $d_{em}$ ) e área de permeação, tendo como conseqüência um maior o Reynolds e menor tempo de residência do gás no módulo de permeação. A primeira análise que pode ser extraída da simulação indica que o efeito da área de permeação é predominante sobre o da redução do tempo de residência, ocasionando em aumento da remoção de  $C_3H_8$  com o  $Re$ . O outro efeito observado é o da configuração dos permeadores, quanto maior o número de módulos utilizados no processo maior é a remoção do produto em questão.

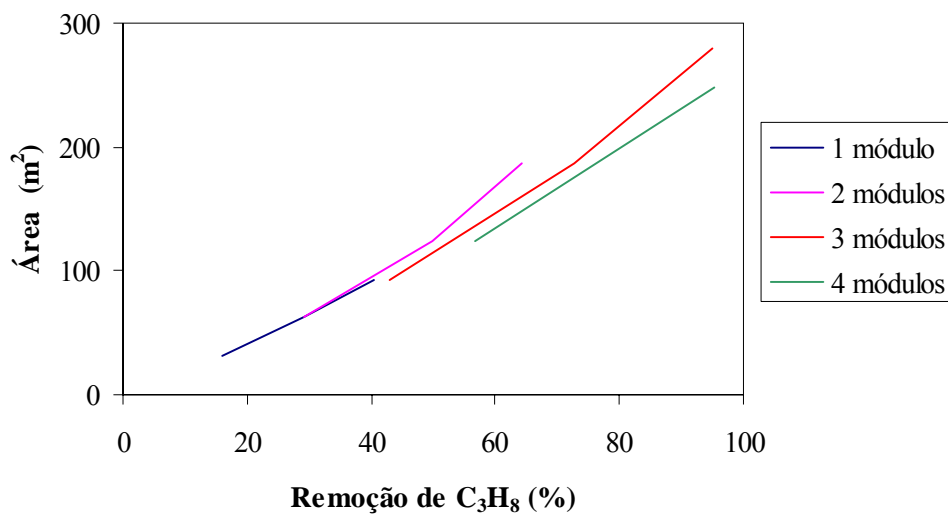


**Figura 5.10:** Variação da remoção de  $C_3H_8$  com o  $Re$  e número de permeadores em série no módulo de PDMS.

Seguindo-se a metodologia de processar o gás com permeadores em série, e utilizando as condições base de processo estabelecidas, se observa na Figura 5.11(a) que quanto maior o número de permeadores utilizado no processo, menores as áreas de permeação requeridas,

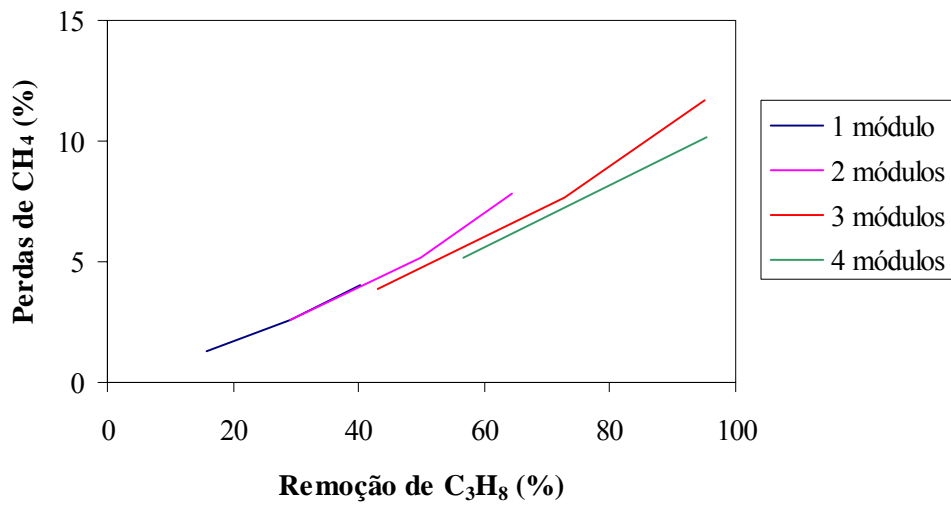
já que as recuperações são maiores. Quanto menores as áreas requeridas, menores são as perdas de  $\text{CH}_4$ , como apresentado na Figura 5.11(b).

Mantendo-se fixa a pressão de alimentação e composição do GN do caso base, as simulações para pressão do permeado de 0,5 e 1 bar possibilitaram avaliar o efeito desta na área de permeação e perda de  $\text{CH}_4$ . Na Figura 5.12(a) observa-se que o processo de permeação em questão é muito sensível a variações da pressão do permeado. A utilização da pressão atmosférica no lado permeado implica aumentos de até  $600 \text{ m}^2$  para uma recuperação de 90% de  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Esse aumento da área requerida está relacionado à diminuição da força motriz para a permeação pelo aumento da pressão do lado do permeado, ocasionando, conseqüentemente, maiores perdas de  $\text{CH}_4$ , como observado na Figura 5.12(b).



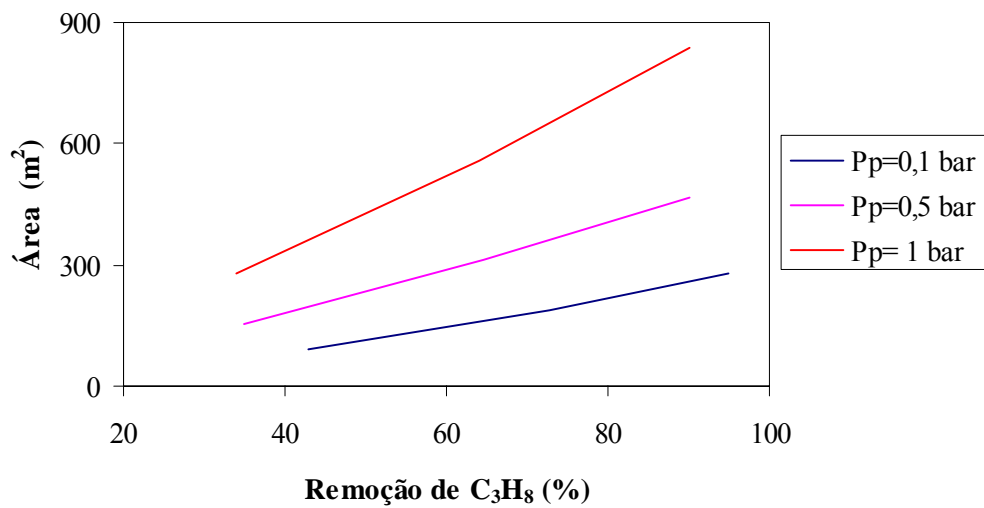
(a)

(b)

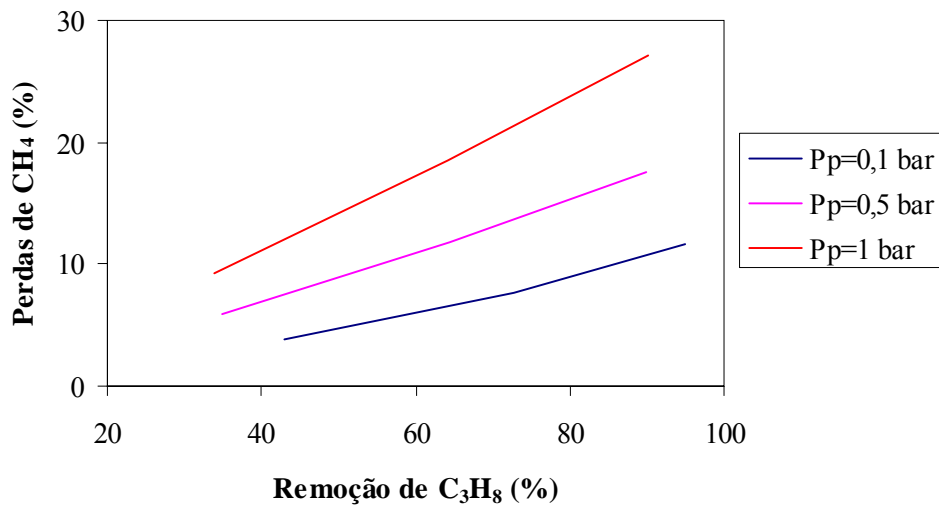


(b)

**Figura 5.11:** Variação da área de permeação (a) e perdas de  $\text{CH}_4$  (b) com a remoção de  $\text{C}_3\text{H}_8$  e número de permeadores em série no módulo de PDMS.



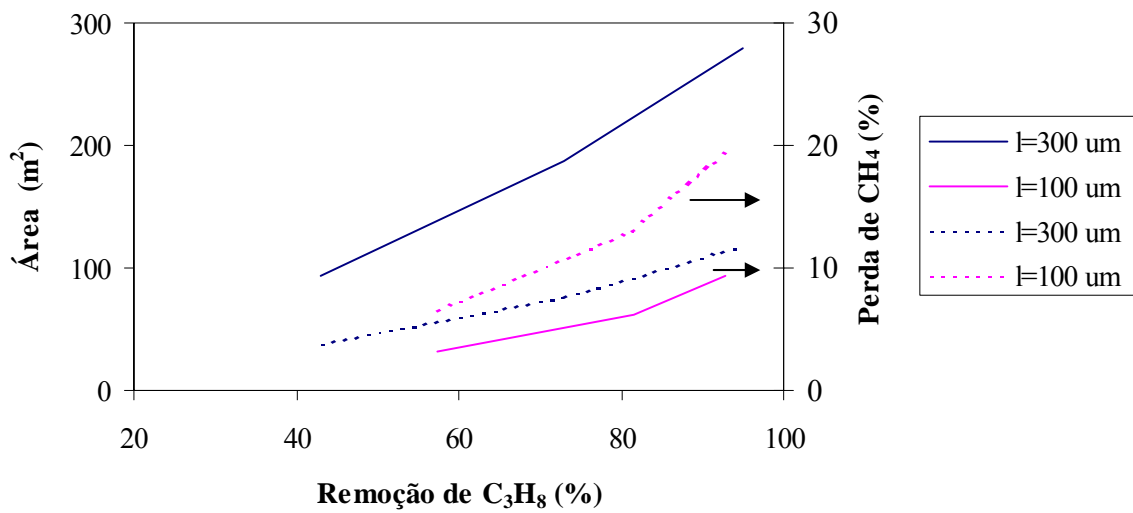
(a)



(b)

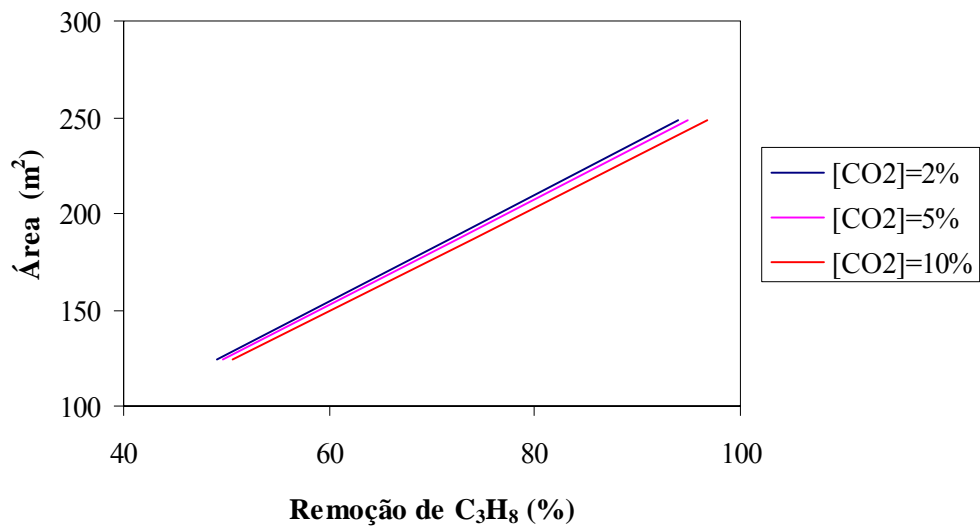
**Figura 5.12:** Variação da área de permeação (a) e na perda de CH<sub>4</sub> (b) com a remoção de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e pressão do permeado no módulo de PDMS.

Também foram realizadas simulações visando avaliar o efeito da espessura das fibras na área de permeação e perdas de CH<sub>4</sub>. As espessuras utilizadas foram de 300 (espessura real da fibra de PDMS) e 100  $\mu\text{m}$ , mantendo-se fixos pressão de alimentação, permeado e composição do GN do caso base. Na Figura 5.13 se observa que a redução da espessura representa áreas menores de permeação para uma dada remoção de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Trabalhando-se com fibras com espessura de um terço da espessura real representa ganhos de área da ordem de 150 m<sup>2</sup> para uma remoção de 90% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Em contrapartida, espessuras menores significam maiores perdas de CH<sub>4</sub>, já que implicam em redução da resistência ao transporte do gás através da membrana. Isto significa que maiores remoções de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> leva a menores áreas de permeação, mas também perda dos outros componentes presentes na mistura.

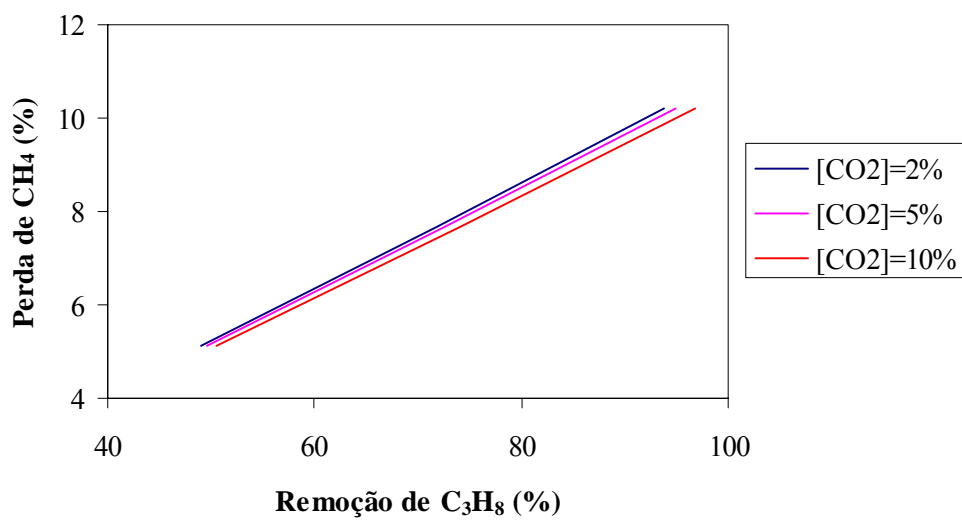


**Figura 5.13:** Variação da área de permeação e perda de CH<sub>4</sub> com a remoção de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e espessura das fibras no módulo de PDMS.

Procedeu-se também a simulações visando analisar o efeito da concentração de CO<sub>2</sub> na mistura do GN no processo de remoção do C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. A concentração inicial de CH<sub>4</sub> foi ajustada para 70% e a de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> para 9%, sendo a de CO<sub>2</sub> simulada para 1, 5 e 10%. Todas as outras condições foram mantidas para o caso base de simulação. Para o Re de 27.800 não foram observadas variações significativas na área de permeação e na perda de CH<sub>4</sub>, como apresentado na Figura 5.14.



(a)

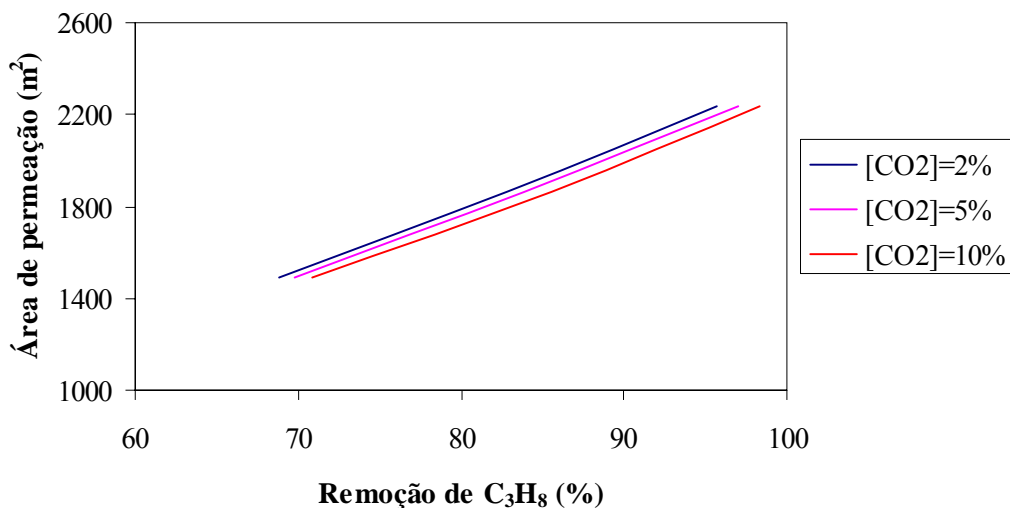


(b)

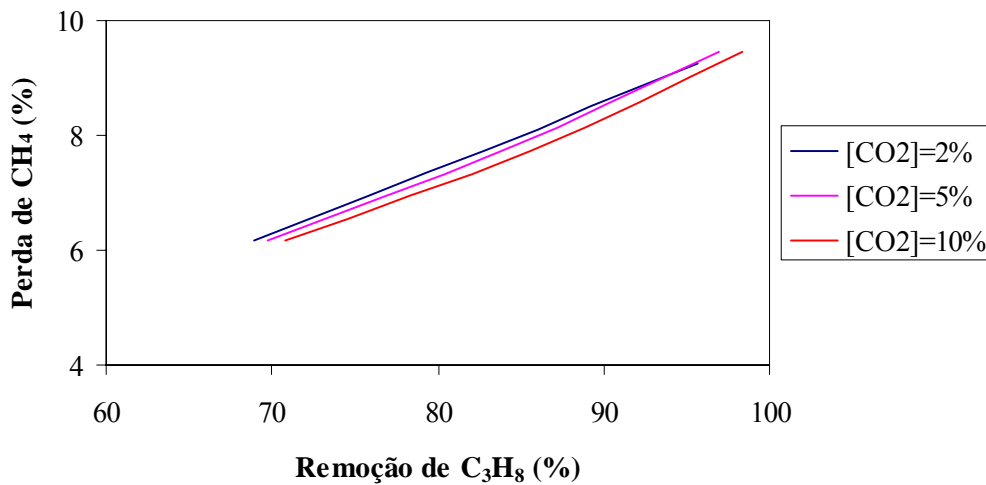
**Figura 5.14:** Variação da área de permeação (a) e na perda de  $CH_4$  (b) com a remoção de  $C_3H_8$  e concentração de  $CO_2$  para Re de 27.800 no módulo de PDMS.



Realizando-se simulações com vazões maiores, como por exemplo, 10.000 m<sup>3</sup>/d, correspondendo a Re de 160.000, também não se observam variações significativas na área de permeação. Entretanto, nesta escala de vazão, pequenos ganhos de área podem se tornar expressivos já que as magnitudes de área requeridas são superiores às requeridas para o Re de 27.800. A Figura 5.15 apresenta os comportamentos da área de permeação e perda de CH<sub>4</sub>, obtidos para a simulação com Re de 160.000. Elevando-se a concentração de 1 a 10% representa uma redução de área da ordem de 150 m<sup>2</sup> para remoções de 95%. Este resultado mostra que, dependendo da vazão de gás a ser tratada, pode-se tornar vantajoso remover os hidrocarbonetos antes do CO<sub>2</sub>, já que a presença deste último na mistura a ser separada fornece reduções nas áreas de permeação requeridas.



(a)

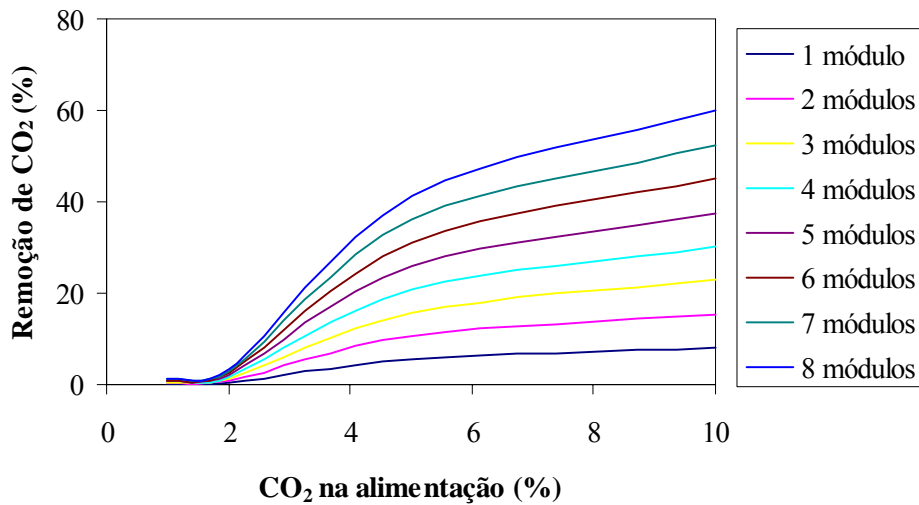


(b)

**Figura 5.15:** Variação da área de permeação (a) e da perda de CH<sub>4</sub> (b) com a remoção de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e concentração de CO<sub>2</sub> na mistura para Re de 160.000 no módulo de PDMS.

A melhor demanda de área com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> decorre do fato de existir competição entre as espécies permeantes C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e CO<sub>2</sub> quando a alimentação apresenta uma concentração deste último componente, ou seja, a pressão parcial do C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> no lado do permeado é menor, ocasionando em uma maior força motriz para o processo de permeação.

Uma análise similar de sensibilidade do processo ao número de permeadores em série foi também aplicada para investigar o desempenho do sistema na remoção de CO<sub>2</sub>. Esta análise foi realizada para uma vazão de 1.000 m<sup>3</sup>/dia e  $d_{em}$  máxima de 3.000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, correspondendo a um Re na alimentação de 13.000. As condições base estabelecidas anteriormente para o módulo de PDMS também foram utilizadas nas simulações seguintes. A Figura 5.16 apresenta a influência do número de permeadores em série e da concentração de CO<sub>2</sub> no GN na remoção do mesmo.

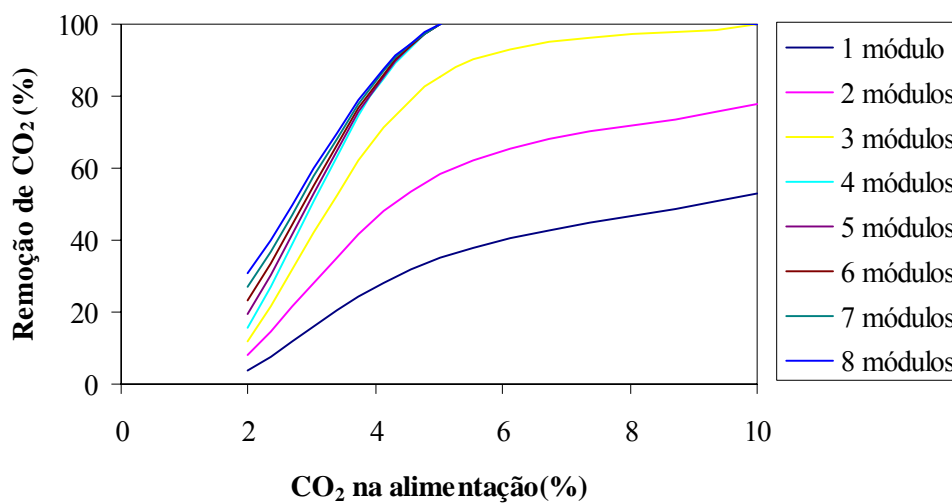


**Figura 5.16:** Influência do número de permeadores em série e concentração de CO<sub>2</sub> na remoção de CO<sub>2</sub> no permeador de PES para um Re de 13.000.

A análise do gráfico na Figura 5.16 mostra que o processamento do gás em permeadores com a  $d_e$  máxima estabelecida para operação industrial apresenta remoções baixas de CO<sub>2</sub>, mesmo trabalhando-se com o número máximo de permeadores estabelecido nas simulações, que foi de oito módulos. Para cada seqüência de módulos se observa que o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> no GN facilita a remoção do mesmo, chegando a valores da ordem de 50%, utilizando-se oito módulos, para alimentação com 8% de CO<sub>2</sub>. Este resultado é conseqüência da maior pressão parcial do CO<sub>2</sub> no lado da alimentação e, conseqüentemente, maior força motriz ao processo de permeação.

Para se obter melhora na eficiência de purificação, o processo deve apresentar um número maior de permeadores em seqüência, já que se estabeleceu uma  $d_{em}$  máxima de processo. Outra solução para obter maior eficiência é a melhoria das propriedades das fibras ocas utilizadas nos permeadores, procurando-se obter uma camada densa com espessura menor, aumentando o fluxo permeado.

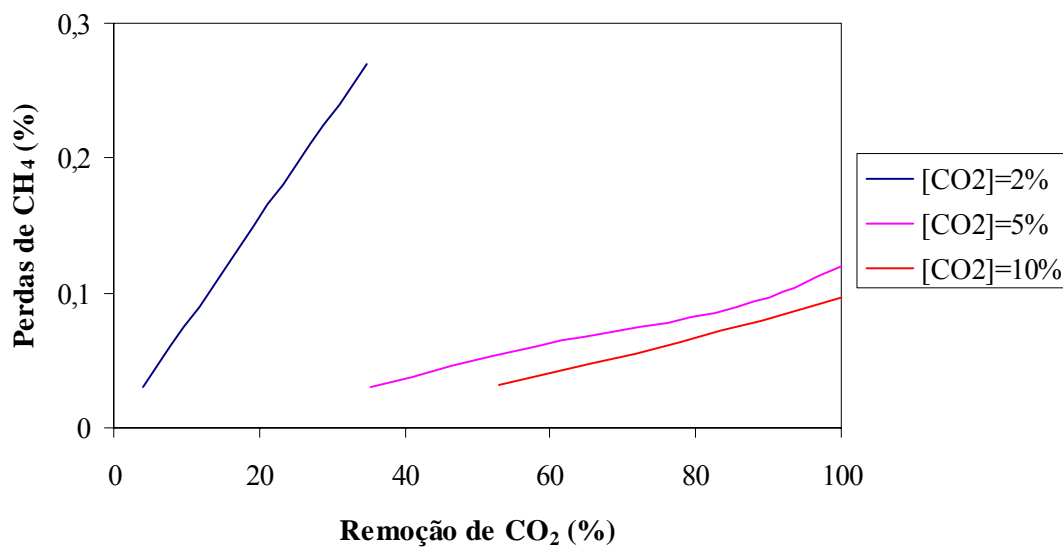
A análise anterior sobre a remoção de CO<sub>2</sub> foi repetida, com as mesmas condições base, para a simulação de processos com vazões menores de GN, 100 m<sup>3</sup>/dia, correspondendo a um Re na alimentação de 1.300. O objetivo é investigar a sensibilidade do processo de permeação quanto a escala de sua aplicação. Os resultados obtidos são representados na Figura 5.17.



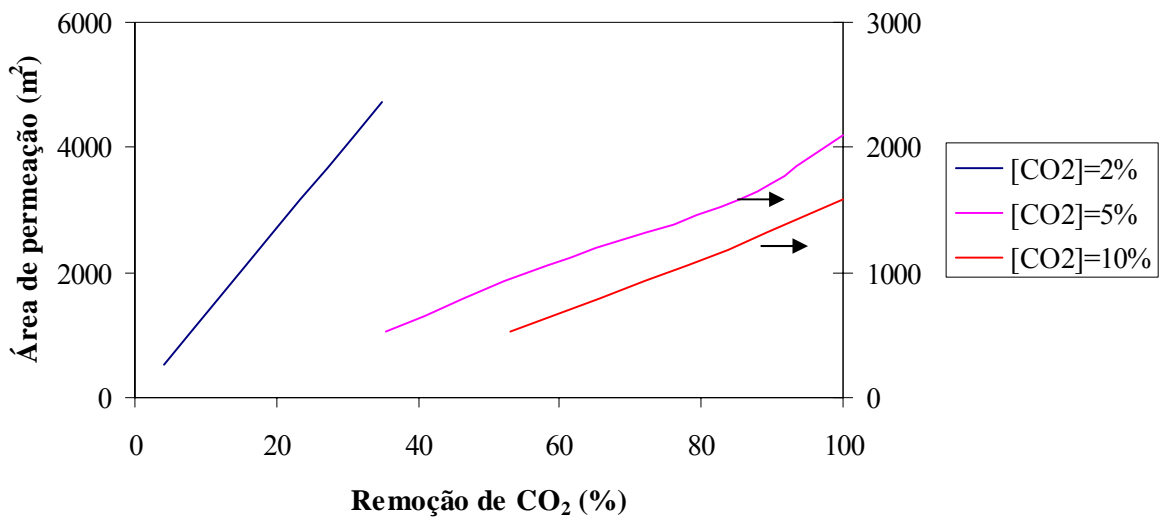
**Figura 5.17:** Influência do número de permeadores em série e concentração de CO<sub>2</sub> na remoção deste para Re de 1.300 no módulo de PES.

Observa-se na Figura 5.17 que a diminuição do Re implicou alcance de maiores remoções em comparação às obtidas com um Re de 13.000. Mesmo com uma redução do Re de 10 vezes, recuperações elevadas (acima de 80%) de CO<sub>2</sub> são apenas conseguidas, dentro das condições estabelecidas, em situações de concentração de 4% de CO<sub>2</sub>, com a utilização superior a três módulos em série. Desta forma, a eficiência do processo aumenta com a redução do Re na alimentação, já que um Re menor implica em maior tempo de residência do gás no permeador e, conseqüentemente, em maiores remoções.

A Figura 5.18 apresenta a influência da concentração de  $\text{CO}_2$  e da remoção deste na área de permeação e nas perdas de  $\text{CH}_4$  para  $\text{Re}$  de 1.300. Como se pode observar nesta figura, as áreas requeridas para permeação são bastante elevadas para uma concentração de  $\text{CO}_2$  de 2% na alimentação, mesmo mantendo a remoção de  $\text{CO}_2$  na ordem de 40%. Similarmente ao observado anteriormente, com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  no GN as remoções deste componente são maiores e com áreas de permeação menores do que as verificadas anteriormente. Estes elevados valores de área são resultado da permeabilidade verificada para o  $\text{CO}_2$  na membrana de PES.



(a)



(b)

**Figura 5.18:** Influência da concentração e remoção de CO<sub>2</sub> sobre área de permeação (a) e perda de CH<sub>4</sub> (b) para Re de 1.300 no módulo de PES.

A simulação analisando as perdas de CH<sub>4</sub> mostram uma perda muito reduzida deste componente, mesmo em situações de elevadas remoções de CO<sub>2</sub>, onde anteriormente se comprovou a necessidade de elevadas áreas de permeação. Isto se deve ao fato que a seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> verificada para esta membrana foi da ordem de 50, ou seja, o CH<sub>4</sub> apresenta uma permeabilidade bem reduzida em PES e praticamente não permeia nesta membrana.

As simulações visando analisar a influência da pressão do permeado e espessuras das fibras não foram realizadas para o permeador de PES. Devido à baixa permeabilidade de CO<sub>2</sub> verificada nesta membrana, uma análise para a pressão do permeado não teria sentido com pressões acima da utilizada no caso base (0,1 bar), já que as simulações com esta já demonstraram elevadas áreas de permeação requeridas.

# *Capítulo 6*

## *AValiação EconôMica Preliminar*

A partir das simulações realizadas e em avaliações disponíveis na literatura, este capítulo apresenta uma análise econômica preliminar do processo de permeação gasosa para remoção seqüencial de hidrocarbonetos pesados e CO<sub>2</sub> do GN. Primeiramente será apresentada uma introdução seguida então da metodologia de análise econômica. O método da taxa interna de retorno será empregado na avaliação do empreendimento proposto. A seguir, os resultados serão apresentados e discutidos.

## ***6. Avaliação Econômica Preliminar***

Conforme já discutido no Capítulo 1, o objetivo principal do presente trabalho foi estudar o processo de permeação gasosa com membranas na purificação do GN, especificamente na remoção de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados a baixas pressões. No capítulo anterior foram realizadas simulações em cada processo de separação com o intuito de se analisar a sensibilidade dos mesmos às variáveis operacionais de processo, avaliando a influência destas na área de permeação e perdas de CH<sub>4</sub>. Seguindo-se os objetivos apontados inicialmente parte-se para a elaboração de uma avaliação econômica preliminar do processo de separação proposto, mas que seja capaz de proporcionar uma estimativa da viabilidade de implementação deste na obtenção de CH<sub>4</sub> o mais puro possível a partir do GN.

A análise econômica realizada neste capítulo visa à utilização do GN em processos industriais que utilizam o CH<sub>4</sub> como matéria prima, requerendo elevado grau de pureza para uso. A partir dos resultados observados e discutidos no Capítulo 5, devido a baixa concentração de CO<sub>2</sub> no GN, sua remoção não foi considerada no estudo da viabilidade econômica do empreendimento. Com esta proposta de processo busca-se substituir a compra direta de CH<sub>4</sub> através da instalação do processo de purificação do GN com membranas nessas unidades industriais.

### ***6.1. Metodologia***

Alguns trabalhos da literatura mostram que a metodologia da avaliação da taxa interna de retorno (TIR) é adequada para uma estimativa inicial da viabilidade econômica de processos industriais (DI LUCCIO, 2001). Este método consiste em calcular a taxa de desconto para o qual o valor presente líquido (VPL) do fluxo de caixa projetado para a vida útil do empreendimento se iguala ao montante investido.



A metodologia de análise, empregada no presente trabalho, consiste de uma estimativa com um grau de incerteza associado. Para se obter uma avaliação mais rigorosa deve-se, além de elaborar um maior detalhamento do processo – etapas, custos e dimensionamento de equipamentos – contatar diretamente os fornecedores para a obtenção de cotações mais precisas de preços de todos os equipamentos e de instalações (DI LUCCIO, 2001).

Em primeiro lugar calcula-se o investimento total associado ao valor gasto com equipamentos, tubulações, controle e instalações. O investimento total pode ser dividido em investimento fixo, de giro e de partida. O investimento fixo é a soma dos investimentos direto e indireto. O investimento direto se divide em ISBL (“inside battery limits”) e OSBL (“outside battery limits”). O ISBL inclui os equipamentos que participam diretamente do processo, e é estimado pela soma dos custos de aquisição de todos os equipamentos principais multiplicada pelo fator de Lang (fl). Este fator leva em consideração a aquisição de outros itens auxiliares aos equipamentos (tubulações, etc.). O fator de Lang usualmente empregado em avaliações de processos químicos é cerca de 4,5. O investimento OSBL inclui unidades auxiliares necessárias para a operação do processo como, por exemplo, planta de produção de vapor, torres de refrigeração, serviços, etc. O investimento OSBL pode ser considerado como sendo 45% dos custos ISBL (DI LUCCIO, 2001).

Os equipamentos considerados nos custos ISBL nesta estimativa incluem módulos de permeação gasosa e 1 bomba de vácuo, alinhada a todos os módulos de permeação e com capacidade para retirar as correntes de permeado dos estágios participativos no processo. A Tabela 6.1 apresenta os equipamentos principais citados acima com seus respectivos preços utilizados na análise. A estimativa de preço para as membranas de PDMS e PES e da bomba de vácuo foi obtida a partir do levantamento de preços realizado por Di luccio (2001).

**Tabela 6.1:** Equipamentos do processo de separação por membranas.

<b>Equipamento</b>	<b>Preço</b>
Membrana (R\$/m <sup>2</sup> )	1.000
Bomba de vácuo (R\$)	63.475

O investimento indireto representa o montante gasto em atividades não relacionadas diretamente com o material e a mão de obra das instalações gerais como, por exemplo, engenharia e supervisão, patentes, serviços e etc. Este pode ser estimado em 25% do investimento direto. O investimento de giro compreende o montante de capital necessário para operar a planta, podendo ser estimado em 15% do investimento total. O investimento de partida é o montante de capital necessário para iniciar a operação, sendo estimado em 8% do investimento fixo (DI LUCCIO, 2001). A metodologia de cálculo do investimento total está resumida na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2:** Metodologia de cálculo do investimento total.

<b>Componente</b>	<b>Estimativa</b>
Investimento total (Itotal)	Ifixo + Igiro + Ipartida
Investimento fixo (Ifixo)	Idireto + Iindireto
Investimento direto (Idireto)	ISBL + OSBL
ISBL	fI*Cequip
Custo dos equipamentos	Cequip
OSBL	0,45*ISBL
Investimento indireto (Iindireto)	0,25*Idireto
Investimento de giro (Igiro)	0,15*Itotal
Investimento de partida (Ipartida)	0,10*Ifixo

A segunda etapa da estimativa econômica envolve o cálculo dos custos totais de produção. Estes envolvem, entre outros, os custos com matérias-primas e utilidades, que compreendem, respectivamente, o custo de aquisição de GN e o custo de energia elétrica para o funcionamento da bomba de vácuo. A Tabela 6.3 apresenta um resumo da metodologia para o cálculo dos custos totais de produção.

**Tabela 6.3:** Metodologia de cálculo dos custos totais de produção.

<b>Componente</b>	<b>Estimativa</b>
Custo total (Ctotal)	Cdiretos + Cfixos
Custos diretos (Cdiretos)	Cmp + Cutil + Cmanut + Csup + Cmo + Cadm
Custos matéria-prima e utilidades (Cmp+Cutil)	Calculado conforme folhas de cálculo
Custos de manutenção (Cmanut)	0,04*ISBL
Custos de suprimento (Csup)	0,006*Ifixo
Custos de mão de obra (Cmo)	0,20*Ctotal
Custos de administração (Cadm)	0,20*Cmo
Custos fixos (Cfixo)	0,03*Ifixo

O custo de matéria prima foi obtido a partir da vazão de GN a ser tratada e seu valor de mercado. A estimativa do preço do GN tratado foi obtida com a Companhia Estadual de Gás (CEG), através de consulta às tabelas de preço para o setor industrial. A estimativa do preço da eletricidade foi obtida junto a LIGHT serviços de eletricidade S.A através do mesmo procedimento. A receita total resultante da operação da planta, neste trabalho, é estimada pela economia de divisas devido à compra de GN no lugar do CH<sub>4</sub>. O cálculo da receita é feito de forma similar ao utilizado para o custo de matéria prima e é baseado na vazão de concentrado e na estimativa do preço do CH<sub>4</sub>, obtida junto a AGA. Na Tabela 6.4 se encontram todos os dados utilizados no cálculo dos custos e receita.

**Tabela 6.4:** Dados para a estimativa de custo e receita.

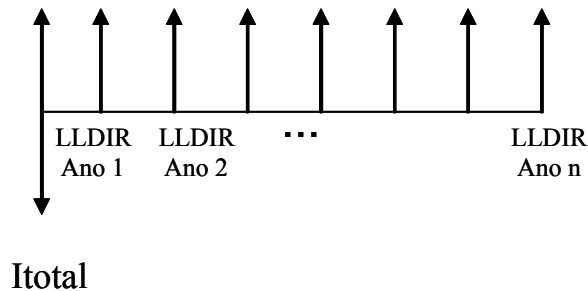
GN (R\$/m <sup>3</sup> )	0,8145
CH <sub>4</sub> (R\$/m <sup>3</sup> )	60,00
Eletricidade (R\$/kWh)	0,32172

O lucro bruto anual da operação é obtido pela diferença entre a receita total e os custos totais. Para a apuração do lucro líquido do período é necessário descontar a depreciação, aqui estimada como a razão entre o investimento direto e o tempo de vida útil do empreendimento, no caso, 15 anos, e o montante pago de imposto de renda, 25%. O valor final, lucro líquido após o imposto de renda, representa o efetivo resultado anual da planta (DI LUCCIO, 2001). A Tabela 6.5 apresenta um resumo do cálculo do lucro anual do projeto.

**Tabela 6.5:** Metodologia de cálculo do lucro da planta.

<b>Componente</b>	<b>Estimativa</b>
Lucro bruto (LB)	$R - C_{total}$
Lucro líquido antes do imposto de renda (LLAIR)	$LB - DP$
Depreciação (DP)	$(1/n) * I_{direto}$
Vida útil do projeto (n)	15
Imposto de renda (IR)	$0,25 * LLAIR$
Lucro líquido depois do imposto de renda (LLDIR)	$LLAIR - IR$

A metodologia do cálculo da taxa interna de retorno (TIR) pressupõe a estimativa do fluxo de caixa do projeto. A hipótese para a elaboração deste, neste trabalho, é de que o lucro líquido anual seja constante ao longo da vida útil do projeto, conforme pode ser observado na Figura 6.1. Apesar de não representar efetiva geração de caixa no período, por deduzir a depreciação dos equipamentos em sua apuração, o lucro líquido depois do imposto de renda será utilizado como referência para análise, de forma a se adotar um perfil mais conservador (DI LUCCIO, 2001).



**Figura 6.1:** Diagrama esquemático do fluxo de caixa do projeto.

De forma genérica, a viabilidade econômica de um empreendimento é avaliada pelo cálculo do valor presente líquido (VPL) do projeto, definido como sendo a diferença entre o somatório do valor presente das entradas de caixa a cada período, descontadas a uma taxa “ $i$ ”, e o investimento total. Por definição a taxa interna de retorno é a taxa de desconto para o qual o somatório do valor presente das entradas da caixa se iguala ao investimento realizado. Matematicamente, pela equação 6.1, significa que VPL será nulo, quando “ $i$ ” for igual a TIR (DI LUCCIO, 2001).

$$VPL = \sum_{m=1}^n \frac{LLDIR}{(1+i)^m} - I_{total} \quad (6.1)$$

Onde VPL é o valor presente líquido do projeto,  $i$  é a taxa de desconto, LLDIR é o lucro líquido depois do imposto de renda,  $I_{total}$  é o investimento total do projeto e  $m$  é o tempo de vida útil do projeto.

A idéia básica do cálculo de TIR é que se procura calcular um número que sintetize os méritos de um projeto ao longo de sua vida útil. Esse número não depende da taxa de juros do mercado, sendo por isso chamado de taxa interna de retorno. O número calculado é

intrínseco ao projeto e não depende de qualquer outra coisa além do fluxo de caixa deste (DI LUCCIO, 2001).

A viabilidade do projeto depende da taxa mínima de atratividade esperada pelos investidores / acionistas do projeto. Usualmente para projetos na indústria química esta taxa encontra-se entre 8 e 18%. A atratividade depende do risco percebido do país e do mercado e das taxas de juros do mercado financeiro local. Se a TIR estiver acima da taxa mínima de atratividade esperada, considera-se que o projeto é viável economicamente. Caso contrário, o projeto não deve ser considerado um investimento atrativo. Nesta análise considera-se que a taxa mínima de retorno esperada para o projeto seja 17% (DI LUCCIO, 2001).

## 6.2. Resultados

Para o início dos cálculos foram estabelecidas as condições operacionais do processo e área requerida pelo mesmo na produção de CH<sub>4</sub> com alta pureza, obtida através da análise de sensibilidade realizada no Capítulo 5 para o permeador de PDMS. A Tabela 6.6 apresenta os valores de todas as variáveis de processo utilizados na avaliação da viabilidade econômica em questão. Foram realizadas análises para vazões de alimentação de 1.000 e 10.000 m<sup>3</sup>/dia.

**Tabela 6.6:** Parâmetros utilizados no cálculo da análise econômica.

Parâmetro	Caso a	Caso b
Vazão de alimentação (m <sup>3</sup> /dia)	1.000	10.000
Nº de Reynolds	2,8.10 <sup>4</sup>	1,9.10 <sup>5</sup>
Nº de módulos	4	6
Área (m <sup>2</sup> )	250,0	2.240

Em ambos os casos apresentados, as pressões de alimentação e permeado foram mantidas do caso base de simulação utilizado na realização das simulações no Capítulo 5, sendo seus valores equivalentes a 4 e 0,1 bar, respectivamente. A composição do GN a ser

processado também foi mantida do caso base, ou seja, 86% de CH<sub>4</sub>, 1% de CO<sub>2</sub>, 9% de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 2% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e 3% de N<sub>2</sub>.

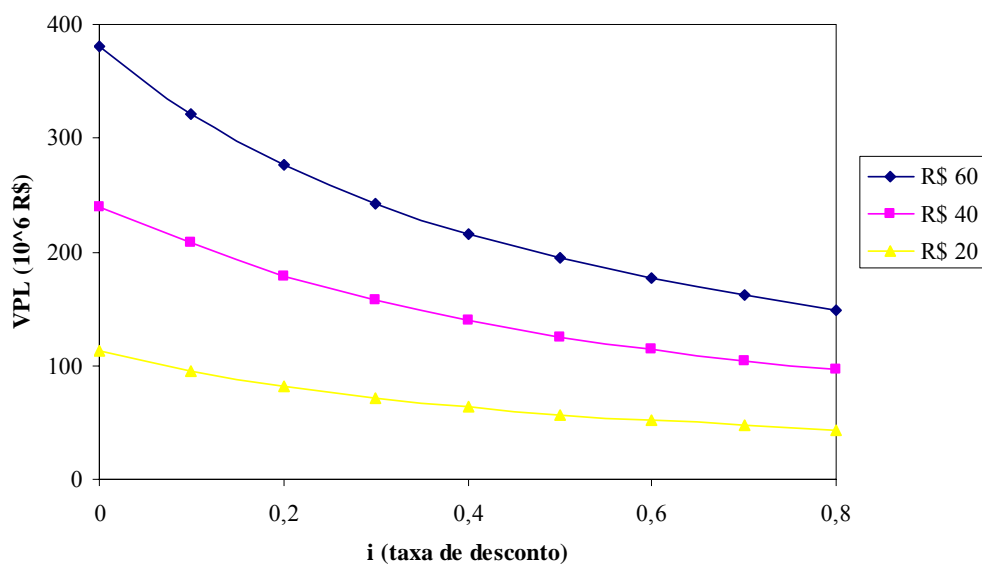
Inicialmente foi realizada uma análise de sensibilidade da viabilidade do projeto em relação ao preço do CH<sub>4</sub>, identificado como um item de investimento impactante nos custos do processo. Isto se deve ao fato de que a vazão de permeado total do processo é pequena, da ordem de 21%, ou seja, a vazão de concentrado rica em CH<sub>4</sub> é equivalente a 80% da vazão de alimentação. Devido ao elevado preço do CH<sub>4</sub>, levantado na etapa de estimativa de custos, comparado ao do GN, a receita obtida no processo é elevada em relação aos custos e investimentos aplicados.

Uma análise inicial com vazão de alimentação de 1000 m<sup>3</sup>/dia e o preço de mercado para o CH<sub>4</sub> já passam uma idéia da situação comentada anteriormente, levando a valores de VPL positivos e de elevada magnitude, indicando que o empreendimento em questão é totalmente viável nas condições analisadas. A Tabela 6.7 apresenta os valores estimados para os principais custos, investimento e receita na análise inicial.

**Tabela 6.7:** Estimativa dos principais custos, investimento e receita para tratamento de 1.000 m<sup>3</sup>/dia e preço de CH<sub>4</sub> a R\$ 60. Valores em Reais.

Investimento em equipamentos	310.000
Custo com matéria prima e utilidades	300.000
Investimento total	3.300.000
Receita (anual)	16.000.000

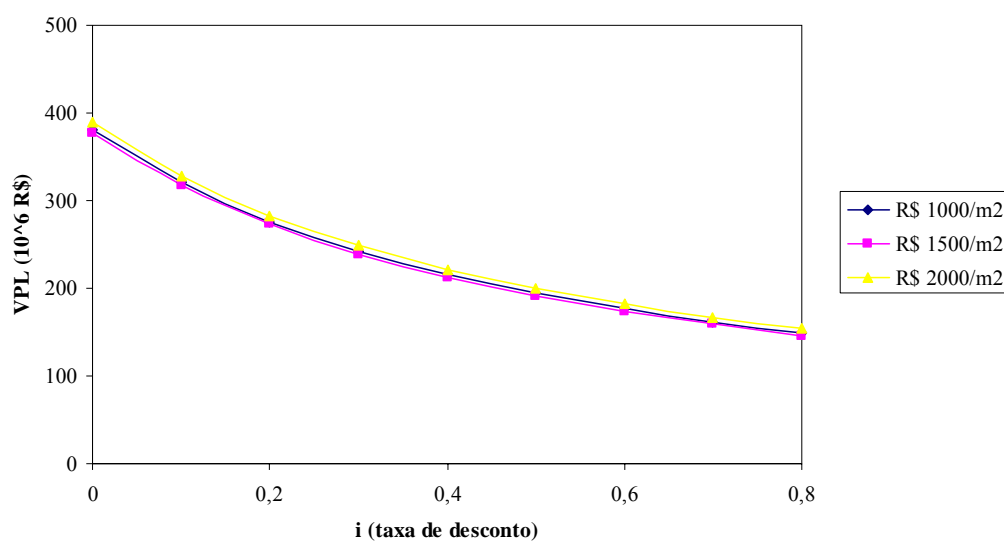
A Figura 6.2 mostra a variação do valor de VPL com a taxa de desconto calculado para o preço do CH<sub>4</sub>.



**Figura 6.2:** Efeito do preço do CH<sub>4</sub> sobre o VPL para tratamento de 1.000 m<sup>3</sup>/dia de GN.

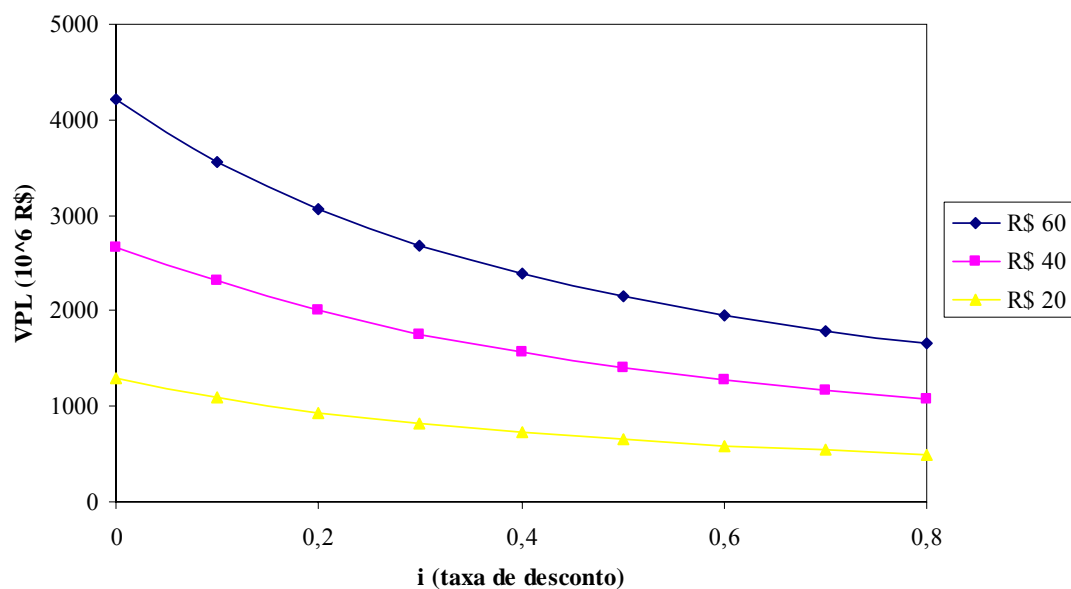
No gráfico da Figura 6.2 se observa que mesmo com uma redução do preço do CH<sub>4</sub> o projeto é economicamente viável para toda a faixa de taxa de desconto analisada. A Figura 6.3 apresenta o resultado para a análise de sensibilidade da rentabilidade do investimento em relação ao preço do m<sup>2</sup> de membrana, que consiste em outro parâmetro que afeta os custos de investimento. Pode se observar que mesmo com um aumento de 100% no custo da área de membrana o projeto é economicamente viável.



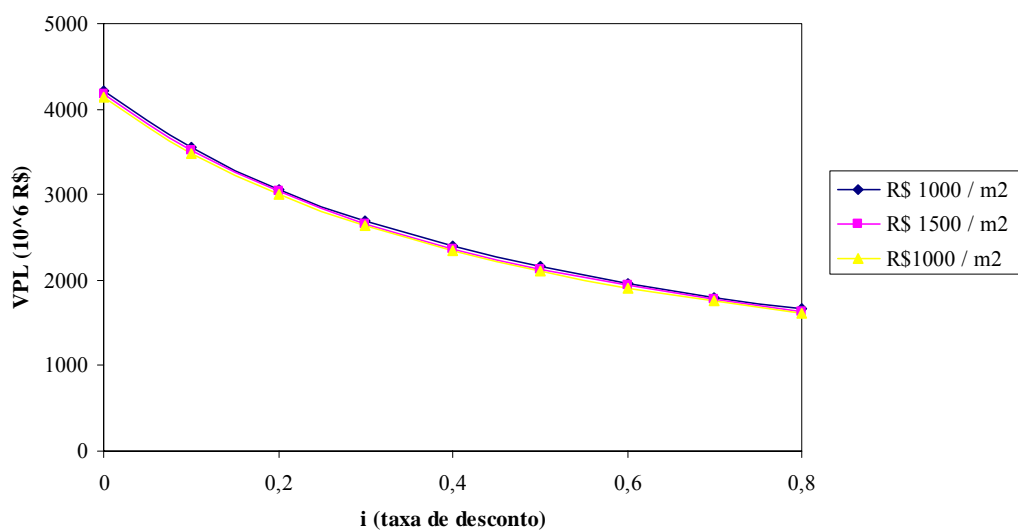


**Figura 6.3:** Efeito do custo da área de membrana instalada sobre o VPL para tratamento de 1.000 m<sup>3</sup>/dia de GN.

As análises apresentadas também foram realizadas para vazões maiores, da ordem de 10.000 m<sup>3</sup>/dia. Mesmo com redução do preço do CH<sub>4</sub> e aumento no custo da área de membrana o empreendimento foi considerado viável. Apesar de o aumento da vazão a ser processada ter elevado a área requerida e a potência da bomba de vácuo, a receita relativa à vazão de concentrado, rica em CH<sub>4</sub>, também aumenta com a vazão de alimentação, intensificando o lucro líquido. As Figuras 6.4 e 6.5 apresentam os resultados obtidos



**Figura 6.4:** Efeito do preço do CH<sub>4</sub> sobre o VPL para tratamento de 10.000 m<sup>3</sup>/dia de GN.



**Figura 6.5:** Efeito do custo da área de membrana instalada sobre o VPL para tratamento de 10.000 m<sup>3</sup>/dia de GN.

# **Capítulo 7**

## *CONCLUSÕES E SUGESTÕES*

## ***7. Conclusões e sugestões***

### ***7.1. Conclusões***

Fibras ocas de PES para remoção de CO<sub>2</sub> do GN foram fabricadas com sucesso através do processo de precipitação por imersão em banho duplo seguido de recobrimento externo. Os resultados da caracterização indicaram a formação de uma pele densa sob o suporte microporoso, levando a valores satisfatórios de seletividade ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, mas em contrapartida as permeabilidades inferiores às observadas para o módulo de PDMS devido à espessura da pele.

Nos testes de permeação, realizado a baixas pressões, foram determinadas as permeabilidades dos gases puros mais representativos da composição do GN para seu uso no modelo matemático. No caso da membrana de PDMS apenas o propano apresentou um comportamento não linear para o fluxo permeado com o diferencial de pressão, indicando seu poder plastificante na membrana em questão. Este efeito foi desprezado na etapa de modelagem devido à concentração deste componente no GN simulado ser relativamente baixa e da ordem de 2%. No caso da membrana de PES não foram verificados efeitos de plastificação na presença de nenhum dos gases analisados. Este resultado é atribuído aos reduzidos valores de permeabilidade verificados e às baixas pressões utilizadas.

Na análise de sensibilidade do processo pôde-se inicialmente observar que a utilização de um único módulo de permeação para remoção de hidrocarbonetos levou a um elevado aumento de pressão no lado do permeado, ocasionando em valores de área de permeação requerida e perda de CH<sub>4</sub> elevados. Este resultado mostra a necessidade de se utilizar uma configuração de permeadores dispostos seqüencialmente, onde módulos menores apresentam um menor aumento da pressão do permeado, tendo assim, remoção maior de produto. Esta conclusão também pode ser entendida para a remoção de CO<sub>2</sub>.

Simulando-se a configuração de permeadores em série observou-se que quanto maior o número de módulos utilizados no alcance de determinada remoção de propano menores área e perdas de CH<sub>4</sub>. O processo de permeação é extremamente sensível ao aumento da

pressão do permeado, tendo sido observados aumentos muito significativos de área e perda de CH<sub>4</sub>. Este resultado leva a um cenário de utilização de pressões de permeado reduzidas levando em consideração os custos com bomba de vácuo e potência requerida ao seu funcionamento.

A utilização de fibras de menor espessura ocasionou reduções significativas na área de permeação, mas em contrapartida significou maiores perdas de CH<sub>4</sub>, já que há uma diminuição da resistência ao transporte e maiores recuperações de todos os componentes da mistura. Com este resultado deve-se analisar a espessura ideal para aplicação do processo a fim de se chegar a um equilíbrio na redução da área e perda do componente de interesse no lado permeado.

A análise do efeito da concentração de CO<sub>2</sub> na remoção de hidrocarbonetos permitiu observar que no tratamento de elevadas vazões de GN a redução de área e perdas de CH<sub>4</sub> obtidas podem se tornar significativas com o aumento de CO<sub>2</sub> na alimentação do processo. Com isso, conclui-se que dependendo das vazões de alimentação a remoção dos hidrocarbonetos antes do CO<sub>2</sub> pode ser uma configuração vantajosa.

Da análise de sensibilidade do processo de remoção de CO<sub>2</sub> observaram-se baixas remoções deste composto nas condições analisadas. O poder de remoção apresentou melhorias com o aumento da concentração deste componente no GN e/ou com a redução da vazão a ser tratada, indicando possíveis aplicações em situações de GN com alto teor deste gás. Com isso conclui-se que a aplicação deste processo nos consumidores finais do gás não será viável tecnicamente, já que o GN distribuído apresenta baixos teores de CO<sub>2</sub> devido ao cumprimento de especificações de composição. A aplicação deste processo em situações de baixo teor de CO<sub>2</sub> ou em maiores vazões dependeria da melhoria das propriedades das membranas de PES, utilização de maiores densidades de empacotamento e/ou maior número de permeadores em série.

A avaliação econômica preliminar realizada permitiu observar o grande potencial de utilização do processo de remoção de hidrocarbonetos pesados do GN nos consumidores

finais do gás. No estudo de caso específico, onde se substitui a compra direta de CH<sub>4</sub> puro pela purificação do GN, observou-se a viabilidade econômica do empreendimento nas condições analisadas e perante variações do preço de CH<sub>4</sub> e custo de área de membrana.

## ***7.2. Sugestões para trabalhos futuros***

Uma das sugestões para trabalhos futuros consiste na melhoria das propriedades da membrana de PES. A formação de fibras ocas apresentando uma pele densa de espessura mais reduzida levaria a permeabilidades mais elevadas e conseqüentemente menores áreas de permeação para remoção de CO<sub>2</sub>. Para este fim será necessário um plano experimental mais detalhado, visualizando o controle dos parâmetros do processo de fabricação de fibras ocas na morfologia e performance das mesmas.

O estudo da permeação gasosa nas remoções abordadas a altas pressões também se insere nas perspectivas de futuras linhas de pesquisa, onde o estudo técnico e econômico do processo proposto poderá ser aplicado diretamente nas UPGN's. As pressões elevadas e maiores concentrações do CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados provavelmente induzirão processos de plastificação mais intensos, sendo necessário, então, levar este feito em consideração na modelagem do processo e reavaliar as permeabilidades dos gases puros nesta nova situação.

Além dos tópicos citados, outras sugestões propostas consistem na modelagem do processo de permeação em escoamento contra-corrente e na introdução da dependência das permeabilidades em misturas.

**Referências Bibliográficas**

AL-JUAIED, M., KOROS, W. J. "Frame of Reference Effects on the Performance of Hollow Fiber Membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, pp. 3648-3654, 2005.

AL-JUAIED, M., KOROS, W. J. "Performance of Natural Gas membranes in the Presence of Heavy Hydrocarbons". *Journal of Membrane Science*, v. 274, pp. 227-243, 2006.

BAKER, R. W., "Future Directions of Membrane Gas Separation Technology". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 1393-1411, 2002.

BAKER, R. W., *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. Wiley, 2004.

Boletim mensal do Gás Natural, Agência Nacional do Petróleo (ANP), Maio 2006.

BORGES, C. P. *Fibras ocas compostas para remoção de poluentes orgânicos voláteis de soluções aquosas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

BOS, A., PUNT, I. G. M., WESSLING, M., STRATHMANN, H. "Plasticization-Resistant Glassy Polyimide Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations". *Separation and Purification Technology*, v. 14, pp. 27-39, 1998.

CASTILHO, L. R., POLATO, C. M. S., BARUQUE E. A., SANT'ANNA, G. L., FREIRE, D. M. G. "Economic Analysis of Lípase Production by *Penicillium Restrictum* in Solid-State and Submerged fermentations". *Biochemical Engineering Journal*, v.4, pp. 239-247, 2000.

DHINGRA, S.S., MARAND, E. "Mixed Gas Transport Study through Polymeric Membranes". *Journal of Membrane Science*, v. 141, pp. 45-63, 1998.

DI LUCCIO, M. *Produção de Etanol e Frutose em Biorreator Integrado a Processos com membranas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

DONOHUE, M. D., MINHAS, B. S., LEE, S. Y. "Permeation Behaviour of Carbon Dioxide-Methane Mixtures in Cellulose Acetate Membranes". *Journal of Membrane Science*, v. 42, pp. 197-214, 1989.

DRIOLI, E., ROMANO, M. "Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, pp. 1277-1300, 2001.

DUARTE, L. T. *Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

ETTOUNEY, H., MAJEED, U. "Permeability Functions for Pure and Mixtures gases in Silicone Rubber and Polysulfone Membranes: Dependence on Pressure and Composition". *Journal of Membrane Science*, v. 135, pp. 251-261, 1997.

ETTOUNEY, H. M., MAJEED, U. "Effect of Cell Configuration on Separation Characteristics of Gas Mixtures by Polymeric Membranes". *Separation and Purification Technology*, v. 11, pp. 103-112, 1997.

ETTOUNEY, H. M., AL-ENEZI, G., HUGHES, R. "Modelling of Enrichment of Natural Gas Wells by Membranes". *Gas Sep. Purif.*, v. 9, No. 1, pp. 3-11, 1995.

FERRAZ, H. C. *Separação de Oxigênio Utilizando Membranas de Transporte facilitado Contendo Biotransportadores*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

GALES, L., MENDES, A., COSTA, C. "Removal of Acetone, Ethyl Acetate and Ethanol apors from Air Using a Hollow Fiber PDMS Mmembranes Module". *Journal of Membrane Science*, v. 197, pp. 211-222, 2002.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. *Processos de Separação com membranas: Curso Ministrado na Escola Piloto em Engenharia Química*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

HAO, J., RICE, P. A., STERN, S. A. "Upgrading Low-Quality Natural Gas with H<sub>2</sub>S- and CO<sub>2</sub>-Selective Polymer Membranes Part I. Process Design and Economics of Membrane



Stages without Recycle Streams”. *Journal of Membrane Science*, v. 209, pp. 177-206, 2002.

ISMAIL, A. F., LORNA, W. “Penetrant-Induced Plasticization Phenomenon in Glassy Polymers for Gas Separation Membrane”. *Separation and Purification Technology*, v. 27, pp. 173-194, 2002.

ISMAIL, A. F., LORNA, W. “Suppression of Plasticization in Polysulfone Membranes for gas Separations by Heat-Treatment Technique”. *Separation and Purification Technology*, v. 30, pp. 37-46, 2003.

LABABIDI, H., AL-ENEZI, G. A., ETTOUNEY, H. M. “Optimization of Module Configuration in Membrane Gas Separation”. *Journal of Membrane Science*, v. 112, pp. 185-197, 1996.

LEE, A. L., FELDKIRCHNER, H. L., STERN, S. A., HOUDE, A. Y., GAMEZ, J. P., MEYER, H. S. “Field Tests of Membrane Modules for the Separation of Carbon Dioxide from Low-Quality Natural Gas”. *Gas Sep. Purif.*, v. 9, No. 1, pp. 35-43, 1995.

LI, S. G. *Preparation of Hollow Fiber Membranes for Gas Separation*. Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1993.

LI, Y., CAO, C., CHUNG, T-S., PRAMODA, K. P. “Fabrication of Dual-Layer Polyethersulfone (PES) Hollow Fiber membranes with an Ultrathin Dense-Selective Layer for Gas Separation”. *Journal of Membrane Science*, v. 245, pp. 53-60, 2004.

MACHADO, P. S. T., HABERT, A. C., BORGES, C. P. “Membrane Formation Mechanism Based on Precipitation Kinetics and Membrane Morphology: Flat and Hollow Fiber Polysulfone Membranes”. *Journal of Membrane Science*, v. 155, pp. 171-183, 1999.

MAUVIEL, G., BERTHIAUD, J., VALLIERES, C., ROIZARD, D., FAVRE, E. “Dense Membrane Permeation: From the Limitations of the Permeability Concept Back to the Solution-Diffusion Model”. *Journal of Membrane Science*, v. 226, pp. 62-67, 2005.

MERKEL, T. C., BONDAR, V. L., NAGAI, K., FREEMAN, B. D., PINNAU, I. “Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane)”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 38, 415-434, 2000.

MULDER, M. *Basic principles of membrane Technology*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1991.

PINNAU, I., HE, Z. "Pure- and Mixed-Gas Permeation Properties of Polydimethylsiloxane for Hydrocarbon/Methane and Hydrocarbon/Hydrogen Separation". *Journal of Membrane Science*, v. 244, pp. 227-233, 2004.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P., "Viscosity", *The Properties of Gases and Liquids*, 5 ed., chapter 9, 2004.

Portaria N° 104, Agência Nacional do Petróleo (ANP).ANP, portaria n 104.

POWELL, C. E., QIAO, G. G. "Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases". *Journal of Membrane Science*, v. 794, pp. 1-49, 2006.

PRABHAKAR, R. S., RAHARJO, R., TOY, L. G., LIN, H., FREEMAN, B. D. " Self-Consistent Model of Concentration and Temperature Dependence of Permeability in Rubbery Polymers". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, pp. 1547-1556, 2005.

PRABHAKAR, R. S., MERKEL, T. C., FREEMAN, B. D., IMIZU, T., HIGUCHI, A. "Sorption and Transport Properties of Propane and Perfluoropropane in Poly(dimethylsiloxane) and Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)". *Macromolecules*, v.38, pp. 1899-1910, 2005.

RAUTENBACH, R., WELCH, K., "Treatment of Landfill Gas by Gas Permeation- Pilot Plant Results and Comparison to Alternatives". *Journal of Membrane Science*, v. 87, pp. 107-118, 1994.

RIBEIRO, C. P., *Desenvolvimento de um Processo Combinado de Evaporação por Contato Direto e Permeação de Vapor para Tratamento de Sucos de Fruta*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

RIBEIRO, C. P., BORGES, C. P. "Using Pervaporation Data in the Calculation of Vapour Permeation Hollow-Fibre Modules for Aroma Recovery". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, pp. 629-640, 2004.

RIBEIRO, C. P., BORGES, C. P., LAGE, P.L.C. “A New Route Combining Direct-Contact Evaporation and Vapour Permeation for Obtaining High-Quality Fruit Juice Concentrates-Part II: Modelling and Simulation”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005.

SERGINA, L. *Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

SCHULTZ, J., PEINEMANN, K. –V. ”Membranes for Separation of Higher Hydrocarbons from Methane”. *Journal of Membrane Science*, v. 110, pp. 37-45, 1996.

TESSENDORF, S., GANI, R., MICHELSEN, M. L. “Aspects of Modeling and Operation of Membrane-Based Separation Processes for Gaseous Mixtures”. *Computers chem. Engng*, v. 20, pp. S653-S658, 1996.

THUNDYIL, M. J., JOIS, Y. H., KOROS, W. J. “Effect of Permeate Pressure on the Mixed Gas Permeation of Carbon Dioxide and Methane in a Glassy Polyimide”. *Journal of Membrane Science*, v. 152, pp. 29-40, 1999.

VAN’T HOF, J. *Wet Spinning of Asymmetric Hollow Fibre Membranes for Gas Separation*. Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1988.

VU, D., Q., KOROS, W., J., MILLER, S., J. “Effect of Condensable Impurity in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gas feed on Performance of Mixed Matrix membranes Using Carbon Molecular Sieves”. *Journal of Membrane Science*, v. 221, pp. 233-239, 2003.

VISSER, T., KOOPS, G. H., WESSLING, M. “On the Subtle Balance Between Competitive Sorption and Plasticization Effects in Asymmetric Hollow Fiber Gas Separation Membranes”. *Journal of Membrane Science*, v. 252, pp. 265-277, 2005.

WANG, R., LIU, S. L., LIN, T. T., CHUNG, T. S. “Characterization of Hollow Fiber Membranes in a Permeator Using Binary Gas Mixtures”. *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 967-976, 2002.

WU, F., LI, L., XU, Z., TAN, S., ZHANG, Z. “Transport Study of Pure and Mixed Gases through PDMS Membranes”. *Chemical Engineering Journal*, v. 117, pp. 51-59, 2006.

GasNet – O site do Gás Natural. Disponível em: <http://www.gasnet.com.br/>. Acesso em 18 jul. 2006.