



## REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub> DO BIOGÁS POR PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS

Graziela Salvan Cerveira

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

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges  
Frederico de Araujo  
Kronemberger

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2016

REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub> DO BIOGÁS POR PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS

Graziela Salvan Cerveira

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

Examinada por:

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

---

Prof. Alexandre Salem Szklo, D.Sc.

---

Prof. Wilson Mantovani Grava, Ph.D.

---

Prof. José Luiz de Medeiros, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
FEVEREIRO DE 2016

Cerveira, Graziela Salvan

Remoção de CO<sub>2</sub> do biogás por permeação em membranas/Graziela Salvan Cerveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVIII, 136 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 105 – 114.

1. Remoção de CO<sub>2</sub>. 2. Biogás. 3. Permeação de gás.  
4. Contactores com membranas. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

# Agradecimentos

Aos meus orientadores Cristiano Borges e Fred Kronemberger por terem proposto um tema de trabalho tão interessante e terem me orientado e ajudado ao longo de todo o seu desenvolvimento, com amizade e muita competência.

Ao meu querido esposo Leonardo, pelo amor, carinho, e incentivo para continuar nos momentos difíceis. Muito obrigada também por sua contribuição no desenvolvimento da simulação de permeação de gás em Python, ensinamentos de L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X e por todas as opiniões e contribuições sempre.

Aos meus pais Adão e Harvey, pelo carinho e incentivo, e por torcerem por mim e se fazerem presentes apesar da distância.

Ao Rafael Amaral, que contribuiu imensamente na parte experimental deste trabalho. A experiência e presteza dele no laboratório foi fundamental para que tudo desse certo dentro do prazo. Obrigada também ao IC Pedro Cerqueira, que me ajudou nos experimentos, demonstrando muito interesse e pró-atividade.

A todos os amigos do PAM, em especial ao pessoal do CE-GN com quem mais convivi: Marcela, Carol, Rafael, Pedro... À Cristina pela gerência do laboratório e pela grande ajuda com diversas solicitações de reagente, gás, módulos, etc.

Aos amigos do grupo de carona Iza, Diego, Mayara, Rodrigo e Marcela, e em especial à Flávia, pela amizade e por proporcionar idas mais tranquilas ao Fundão para os colegas. A todos os amigos do PEQ que fiz durante as disciplinas.

Aos meus sogros Enio e Lory e à querida cunhada Gisele, que sempre me acolhem com muito carinho em nossas idas à Porto Alegre.

Aos meus amigos de infância Luciane e Filipe, que mesmo à distância sempre fazem parte da minha vida de forma muito especial.

A CAPES pela bolsa de Mestrado.

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

## REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub> DO BIOGÁS POR PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS

Graziela Salvan Cerveira

Fevereiro/2016

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges  
Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

O biogás consiste numa mistura de gases, composta principalmente por metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Dentre as alternativas de aproveitamento, a purificação para posterior injeção na rede de gás natural é a alternativa econômica mais interessante. Essa utilização requer a remoção prévia do CO<sub>2</sub> e dos demais contaminantes.

Tendo em vista o potencial de aplicação dos processos com membranas, este trabalho teve por objetivo a avaliação do desempenho de membranas para a remoção de CO<sub>2</sub> do biogás utilizando permeação de gases e contactores. As duas tecnologias foram comparadas quanto à eficiência da purificação, demanda energética e área requerida.

Com este fim, realizaram-se experimentos de permeação de gás utilizando membranas disponíveis comercialmente, variando a composição da mistura e a diferença de pressão aplicada. Além disso, um sistema de bancada de contactores com membranas, utilizando módulos de fibras comerciais, foi usado para o estudo das principais variáveis operacionais, como tipo e vazão de absorvente, temperatura e composição do gás. Com base nos resultados experimentais, foi realizada uma modelagem simplificada, que permitiu a comparação entre os dois processos.

Os ensaios de permeação indicaram a ocorrência de plastificação na membrana, acarretando em perda de seletividade ao CO<sub>2</sub> nas misturas em relação à seletividade ideal. Nos experimentos de contactores com membranas, os maiores fluxos permeados de CO<sub>2</sub> foram obtidos para o absorvente NaOH, seguido pela DEA e, com o pior desempenho, a água. A modelagem e simulação indicou que, fixados o grau de pureza e a recuperação de CH<sub>4</sub>, a permeação de gás apresentou menor área de membrana requerida e menor consumo de energia que os contactores.

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

## CO<sub>2</sub> REMOVAL FROM BIOGAS THROUGH MEMBRANE PERMEATION

Graziela Salvan Cerveira

February/2016

Advisors: Cristiano Piacsek Borges  
Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

Biogas consists of a mixture of gases, composed mainly of methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Among the alternatives to reuse it, purification for injection into the natural gas grid is the most interesting option from an economical point of view. Biogas purification requires the removal of CO<sub>2</sub> and other contaminants. Taking into account the potential of membrane processes in biogas purification, this work evaluates the performance of two technologies for CO<sub>2</sub> removal from biogas: membrane gas permeation and membrane contactors. Both technologies were compared regarding purification efficiency, energy requirements and membrane area.

Gas permeation experiments were performed using two commercially available membranes, in which different CO<sub>2</sub> concentrations and differential pressures were applied. Membrane contactor modules were also tested and some of the main operational parameters were studied, such as liquid flow rate, temperature, type of absorbent and gas composition. Based on experimental results, a simplified model was developed for gas permeation and contactors, which was used to compare the processes.

Gas permeation results indicated that CO<sub>2</sub> caused membrane plastification, which led to lower separation factors in tests with gas mixtures, in comparison to the pure gas experiments. In experiments with membrane contactors, the highest CO<sub>2</sub> fluxes were obtained with NaOH as absorbent. The second best absorbent was diethanolamine and the worst of the three was pure water, since only physical absorption took place. Simulations indicated that, for a given CH<sub>4</sub> purity and recovery, gas permeation required lower membrane areas and less energy than contactors.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xvi</b>
<b>1 Introdução e Objetivo</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Objetivo . . . . .	4
1.3 Estrutura da dissertação . . . . .	5
<b>2 Teoria e Revisão da Literatura</b>	<b>6</b>
2.1 Tecnologias de purificação do biogás . . . . .	6
2.1.1 Tecnologias de remoção de contaminantes . . . . .	6
2.1.2 Tecnologias convencionais de remoção de CO <sub>2</sub> . . . . .	9
2.1.3 Comparação e desvantagens dos processos convencionais de separação . . . . .	12
2.1.4 Consolidação das tecnologias no mercado . . . . .	12
2.2 Processos de Separação com Membranas para a Purificação do Biogás	13
2.2.1 Permeação de gases . . . . .	14
2.2.1.1 Transporte de gases em membranas densas . . . . .	15
2.2.2 Materiais para a Membrana . . . . .	18
2.2.3 Efeito de plastificação . . . . .	20
2.2.4 Permeação de misturas gasosas . . . . .	21
2.2.5 Módulos de Permeação de Gás . . . . .	23
2.2.6 Processo de Permeação de Gás . . . . .	24
2.3 Contactores com membranas . . . . .	27
2.3.1 Efeito de molhamento . . . . .	28
2.3.2 Modelos de transporte . . . . .	30
2.3.3 Módulos . . . . .	31
2.3.4 Materiais para a membrana . . . . .	32
2.3.5 Absorventes . . . . .	33

2.3.5.1	Água . . . . .	33
2.3.5.2	NaOH . . . . .	34
2.3.5.3	Aminas . . . . .	35
2.3.6	Estudos experimentais e de simulação . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Metodologia Experimental</b>	<b>40</b>
3.1	Permeação de gases . . . . .	40
3.1.1	Mistura gasosa . . . . .	40
3.1.2	Membranas . . . . .	40
3.1.3	Unidade de teste e metodologia . . . . .	41
3.2	Contactores . . . . .	46
3.2.1	Reagentes e gases . . . . .	46
3.2.2	Membranas e módulos . . . . .	46
3.2.3	Caracterização das membranas . . . . .	48
3.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	48
3.2.3.2	Permeação de gás . . . . .	48
3.2.4	Unidade de teste e metodologia . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Modelagem matemática</b>	<b>53</b>
4.1	Estrutura e equações básicas . . . . .	53
4.1.1	Balanço molar . . . . .	54
4.1.2	Cálculo das propriedades de mistura . . . . .	54
4.1.3	Equações dependentes da geometria do módulo . . . . .	55
4.1.3.1	Módulo de fibra oca . . . . .	55
4.1.3.2	Módulo em espiral . . . . .	55
4.1.4	Cálculo da potência requerida . . . . .	57
4.2	Permeação de gás . . . . .	57
4.2.1	Equação do fluxo através da membrana . . . . .	57
4.2.2	Queda de pressão ao longo do módulo . . . . .	57
4.2.3	Condições de operação utilizadas na modelagem . . . . .	58
4.2.4	Arranjos propostos . . . . .	58
4.3	Contactores com membranas . . . . .	59
4.3.1	Equação do fluxo através da membrana . . . . .	59
4.3.2	Condições de operação utilizadas na modelagem . . . . .	60
4.3.3	Arranjo proposto . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>62</b>
5.1	Resultados experimentais . . . . .	62
5.1.1	Permeação de Gás . . . . .	62
5.1.1.1	Caracterização das membranas . . . . .	62

5.1.1.2	Testes de permeação de gás . . . . .	62
5.1.2	Contactores com Membranas . . . . .	72
5.1.2.1	Caracterização das membranas . . . . .	72
5.1.2.2	Testes de absorção de CO <sub>2</sub> . . . . .	74
5.2	Modelagem e simulação . . . . .	85
5.2.1	Permeação de Gás . . . . .	85
5.2.1.1	Equações para estimar a permeabilidade . . . . .	85
5.2.1.2	Perfis de concentração ao longo do módulo . . . . .	87
5.2.1.3	Sistema de um estágio . . . . .	90
5.2.1.4	Arranjo em cascata . . . . .	92
5.2.2	Contactores com Membranas . . . . .	94
5.2.2.1	Coeficientes globais de transferência de massa utilizados nas simulações . . . . .	94
5.2.2.2	Efeito do absorvente na pureza e recuperação de metano . . . . .	94
5.2.2.3	Efeito da vazão de líquido na pureza e recuperação de metano . . . . .	98
5.2.3	Comparação entre as tecnologias de Permeação de Gás e de Contactores com Membranas . . . . .	98
<b>6</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>101</b>
6.1	Conclusões . . . . .	101
6.2	Sugestões . . . . .	103
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Código Fonte do Programa para Simulação da Permeação de Gás</b>	<b>115</b>
A.1	modelo_permeacao.py . . . . .	115
A.2	Membrana.py . . . . .	117
A.3	Passo.py . . . . .	123
A.4	Plotter.py . . . . .	124
A.5	Resultados.py . . . . .	129
A.6	ConfiguracoesCascata.py . . . . .	132

# Lista de Figuras

1.1	Geração do biogás e suas diversas aplicações (WARREN, 2012) . . . .	2
2.1	Etapas envolvidas antes da injeção do biogás na rede de gás natural (SCHOLZ <i>et al.</i> , 2013). . . . .	6
2.2	(a) exemplo de silano linear. (b) exemplo de silano cíclico (DEWIL <i>et al.</i> , 2006). . . . .	8
2.3	Fluxograma simplificado do processo de absorção física (SCHOLZ <i>et al.</i> , 2013). . . . .	9
2.4	Fluxograma simplificado do processo de absorção com aminas (SCHOLZ <i>et al.</i> , 2013). . . . .	10
2.5	Fluxograma simplificado do processo PSA (RYCKEBOSCH <i>et al.</i> , 2011). . . . .	11
2.6	Plantas de biogás em operação agrupadas de acordo com a tecnologia (BAUER <i>et al.</i> , 2013). . . . .	13
2.7	Diagrama com as operações necessárias para utilização do biogás na rede do gás natural (SCHOLZ <i>et al.</i> , 2013). . . . .	14
2.8	Processo de permeação de gás (HABERT <i>et al.</i> , 2006). . . . .	15
2.9	Mecanismo de sorção-difusão (HABERT <i>et al.</i> , 2006). . . . .	16
2.10	Módulos de permeação de gás: (a) Fibra oca (b) Espiral . . . . .	23
2.11	Processo de purificação do biogás em um único estágio (DENG e HÄGG, 2010). . . . .	24
2.12	Parâmetros do processo em um único estágio (ZHAO <i>et al.</i> , 2012). . . . .	25
2.13	Processo de purificação do biogás em dois estágios (DENG e HÄGG, 2010). . . . .	26
2.14	Processo de purificação do biogás em três estágios (UNGERANK <i>et al.</i> , 2015). . . . .	26
2.15	Princípio de funcionamento do contactor com membranas (YAN <i>et al.</i> , 2007). . . . .	27
2.16	Diagrama esquemático de um módulo de fluxo longitudinal (LI e CHEN, 2005). . . . .	32

2.17	Diagrama esquemático de um módulo de fluxo cruzado (LI e CHEN, 2005). . . . .	32
2.18	Equilíbrio ácido-base do CO <sub>2</sub> dissolvido em água . . . . .	34
2.19	Parâmetros do processo de contactores com membranas. . . . .	35
3.1	Sistema de permeação de gás utilizado nos experimentos . . . . .	41
3.2	Fluxograma do sistema de permeação de gás . . . . .	42
3.3	Tela principal do painel de controle supervisorio do sistema de permeação de gás . . . . .	42
3.4	MicroCG . . . . .	44
3.5	Módulos utilizados nos experimentos. . . . .	47
3.6	Fluxograma de permeação de gás do sistema de contactores com membranas . . . . .	48
3.7	Sistema de contactores com membranas . . . . .	50
3.8	Fluxograma do sistema de contactores com membranas . . . . .	51
4.1	Estrutura básica do modelo utilizado para simular os processos de permeação de gás e contactores com membranas. . . . .	53
4.2	Figura esquemática do módulo em espiral. . . . .	56
4.3	Arranjos utilizados na simulação da permeação de gás: (a) Processo em um único estágio; (b) Processo em cascata. . . . .	59
4.4	Arranjo proposto para simular o processo de contactores com membranas. . . . .	61
5.1	Fotomicrografias da membrana comercial de acetato de celulose. . . . .	63
5.2	Pressão do permeado em função do tempo variando a composição da alimentação . . . . .	63
5.3	Comparação entre a pressão medida e a pressão estimada pelo modelo de permeação de gás . . . . .	64
5.4	Variação da seletividade e da pressão parcial em função do tempo . . . . .	65
5.5	Permeância ao CO <sub>2</sub> em função da composição da alimentação. . . . .	66
5.6	Permeância ao CH <sub>4</sub> em função da composição da alimentação. . . . .	67
5.7	Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> em função da composição da alimentação. . . . .	68
5.8	Permeabilidade ao CO <sub>2</sub> em função da composição da alimentação. . . . .	69
5.9	Permeabilidade ao CH <sub>4</sub> em função da composição da alimentação. . . . .	70
5.10	Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> em função da composição da alimentação. . . . .	70
5.11	Permeabilidade do PDMS ao CO <sub>2</sub> em função da espessura de membrana. . . . .	71
5.12	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de PES coberta com PTFE. . . . .	73

5.13	Medidas de vazão e composição da corrente do concentrado ao longo do tempo de teste. . . . .	74
5.14	Fluxo permeado, remoção de CO <sub>2</sub> e perda de CH <sub>4</sub> em função do tempo. . . . .	75
5.15	Comparação entre os módulos testados quanto ao fluxo permeado de CO <sub>2</sub> . . . . .	76
5.16	Efeito da concentração de DEA no fluxo permeado de CO <sub>2</sub> . . . . .	77
5.17	Efeito da vazão de absorvente no fluxo permeado de CO <sub>2</sub> . . . . .	78
5.18	Efeito da vazão de absorvente no fluxo permeado de CO <sub>2</sub> . . . . .	79
5.19	Fluxo permeado com os absorventes água, DEA e NaOH em função da composição da mistura. . . . .	81
5.20	Seletividade do processo com os absorventes água, DEA e NaOH. . . . .	82
5.21	Curvas empíricas da permeância em função da proporção de CO <sub>2</sub> . . . . .	86
5.22	Curvas de tendência empíricas da permeabilidade ao CO <sub>2</sub> e ao CH <sub>4</sub> em função da proporção de CO <sub>2</sub> . . . . .	87
5.23	Fração molar de CH <sub>4</sub> em função do comprimento do módulo para a membrana de acetato de celulose variando o número de Reynolds na entrada do módulo. . . . .	88
5.24	Fração molar de CH <sub>4</sub> no concentrado em função do comprimento do módulo para a membrana de PDMS variando o número de Reynolds na entrada do módulo. . . . .	88
5.25	Fração molar no concentrado em função da fração no permeado de CH <sub>4</sub> para a membrana de acetato de celulose. . . . .	89
5.26	Fração molar no concentrado em função da fração no permeado de CH <sub>4</sub> para a membrana de PDMS. . . . .	90
5.27	Pureza e recuperação de CH <sub>4</sub> em função da área de membrana de acetato de celulose. . . . .	91
5.28	Pureza e recuperação de CH <sub>4</sub> em função da área de membrana de PDMS. . . . .	91
5.29	Comparação entre as membranas quanto à pureza e recuperação de CH <sub>4</sub> . . . . .	92
5.30	Balanco molar para o arranjo em cascata com a membrana de acetato de celulose. . . . .	93
5.31	Pureza e recuperação de CH <sub>4</sub> em função da área de membrana utilizando água como absorvente. . . . .	95
5.32	Pureza e recuperação de CH <sub>4</sub> em função da área de membrana utilizando DEA como absorvente. . . . .	96
5.33	Pureza e recuperação de CH <sub>4</sub> em função da área de membrana utilizando NaOH como absorvente. . . . .	96

5.34	Comparação entre os absorventes quanto à pureza e recuperação de $\text{CH}_4$ . . . . .	97
5.35	Efeito da vazão na pureza e recuperação de $\text{CH}_4$ . . . . .	98

# Lista de Tabelas

1.1	Composição típica do biogás (RYCKEBOSCH <i>et al.</i> , 2011).	1
1.2	Impurezas do biogás e suas consequências (RYCKEBOSCH <i>et al.</i> , 2011).	2
1.3	Especificação para a injeção de biogás na rede de gás natural (SCHOLZ <i>et al.</i> , 2013)	3
2.1	Comparação de processos convencionais no processamento do biogás (SCHOLZ <i>et al.</i> , 2013).	12
2.2	Permeabilidade e seletividade de materiais poliméricos utilizados na permeação de gás (BASU <i>et al.</i> , 2010).	19
2.3	Estudos recentes de membranas de matriz mista	20
2.4	Densidade de empacotamento de alguns contactores (YAN <i>et al.</i> , 2007)	28
2.5	Solubilidade do CO <sub>2</sub> na água em função da temperatura para pressão parcial de CO <sub>2</sub> de 1 atm.	33
3.1	Especificações do cromatógrafo gasoso	44
3.2	Especificações das fibras e dos módulos selecionados para os experimentos	47
5.1	Caracterização das fibras compostas comerciais por permeação de gases.	72
5.2	Coefficientes de transferência de massa com base na fase gás variando a composição da alimentação.	83
5.3	Coefficientes de transferência de massa com base na fase gás variando a vazão do absorvente.	84
5.4	Equações empíricas utilizadas na modelagem para estimar a permeabilidade.	85
5.5	Comparação do processo de permeação de gás em um estágio com o processo em cascata.	93
5.6	Coefficientes de transferência de massa global do CO <sub>2</sub> com base na fase líquida utilizados nas simulações.	94
5.7	Comparação entre os absorventes quanto à eficiência da purificação e área de membrana requerida.	97

5.8	Comparação entre a permeação de gás e os contactores quanto à pureza, recuperação, área de membrana e desempenho energético. . . . .	99
-----	--	----

# Lista de Símbolos

$A$	Área de permeação, m <sup>2</sup>
$A_{st}$	Área da seção transversal ao escoamento, m <sup>2</sup>
$C_i$	Concentração, mol/m <sup>3</sup>
$C_i^A$	Concentração na alimentação, mol/m <sup>3</sup>
$C_i^P$	Concentração no permeado, mol/m <sup>3</sup>
$D_h$	Diâmetro hidráulico de escoamento, m
$D_i$	Coefficiente de difusão, m <sup>2</sup> /s
$d_e$	Diâmetro externo da fibra, m
$d_i$	Diâmetro interno da fibra, m
$d_{max}$	Diâmetro de poro máximo da membrana, m
$E$	Fator de reação
$F$	Vazão molar total, mol/s
$F^A$	Vazão molar total no lado da alimentação, mol/s
$F_i$	Vazão molar, mol/s
$G_s$	Densidade relativa
$H_i$	Constante da Lei de Henry, mol/(m <sup>3</sup> bar)
$h$	Altura do espaçador no lado da alimentação, m
$I_w$	Índice de Wobbe, kW/(m <sup>3</sup> /h)
$J_i$	Fluxo, mol/(m <sup>2</sup> s)
$J_{fis}$	Fluxo de absorção no líquido para a absorção física, mol/(m <sup>2</sup> s)

$J_{quim}$	Fluxo de absorção no líquido com reação química, mol/(m <sup>2</sup> s)
$K$	Coefficiente global de transferência de massa, m/s
$k_G$	Coefficiente de transferência de massa global do componente com base na fase líquida, m/s
$k_g$	Coefficiente de transferência de massa do componente no filme gás, m/s
$k_L$	Coefficiente de transferência de massa do componente no filme líquido, m/s
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa do componente na membrana, m/s
$k_y$	Coefficiente de transferência de massa global do componente com base na fase gasosa, m/s
$l$	Espessura da membrana, m
$M_i$	Massa molar, kg/mol
$m$	Coefficiente de distribuição do CO <sub>2</sub> entre a fase gás e a fase líquida
$P_i$	Coefficiente de permeabilidade, mol/(m <sup>2</sup> sPa)
$Per$	Perímetro de permeação da membrana, m
$p_i$	Pressão parcial, Pa
$p_i^A$	Pressão parcial na alimentação, Pa
$p_i^P$	Pressão parcial no permeado, Pa
$q_i$	Quantidade, mol
$R$	Constante de gás ideal
$r$	Raio da fibra, m
$S_i$	Coefficiente de solubilidade ou sorção, mol/(m <sup>3</sup> Pa)
$T$	Temperatura, K
$t$	Tempo, s
$V_c$	Poder calorífico superior, kW/(m <sup>3</sup> /h)

$V_s$	Volume da célula de permeação, m <sup>3</sup>
$W$	Largura da membrana no módulo espiral, m
$w_i$	Fração mássica
$x_i$	Fração molar
$z$	Comprimento do módulo, m

### **Letras Gregas**

$\alpha_{ij}$	Seletividade ideal
$\Delta p_i$	Diferença de pressão parcial, Pa
$\mu_i$	Viscosidade, Pa s
$\mu_{mist}$	Viscosidade da mistura, Pa s
$\rho_i$	Massa específica, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{mist}$	Massa específica da mistura, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_L$	Tensão superficial do líquido, N/m
$\theta$	Ângulo de contato entre a fase fluida e a membrana

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivo

### 1.1 Introdução

O biogás é produzido em condições anaeróbias, por meio de micro-organismos a partir de substratos orgânicos. O mesmo consiste numa mistura de gases, composta principalmente por metano e dióxido de carbono.

O biogás é gerado em escala industrial em plantas de tratamento de esgoto, aterros sanitários e digestores anaeróbios (NIEMCZEWSKA, 2012). Sua composição química varia em função da matéria orgânica que o originou, e das condições operacionais (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). A composição típica é apresentada na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Composição típica do biogás (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Componente	Composição molar (%)
Metano (CH <sub>4</sub> )	40 – 75
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	15 – 60
Vapor de água (H <sub>2</sub> O)	5 – 10
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0 – 2
Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	0,005 – 2
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0 – 1
Amônia (NH <sub>3</sub> )	< 1
Silanos	< 0,02
Monóxido de carbono (CO)	< 0,6
Hidrocarbonetos halogenados	< 0,6

Há diversas formas de aproveitar o biogás produzido. Entre elas, destacam-se o uso para geração direta de energia eletromecânica e térmica, como combustível veicular e para injeção na rede de gás natural, conforme mostrado na Figura 1.1. O uso do biogás como combustível veicular ou para injeção na rede de gás natural requer a purificação prévia do mesmo. O biogás, após a purificação, é denominado como bio-

metano, contendo tipicamente 95 a 97% de  $\text{CH}_4$  e 1 a 3% de  $\text{CO}_2$  (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). O uso do biometano como combustível é interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que o metano é um gás de efeito estufa aproximadamente 20 vezes mais agressivo que o dióxido de carbono (DIRKSE, 2007).

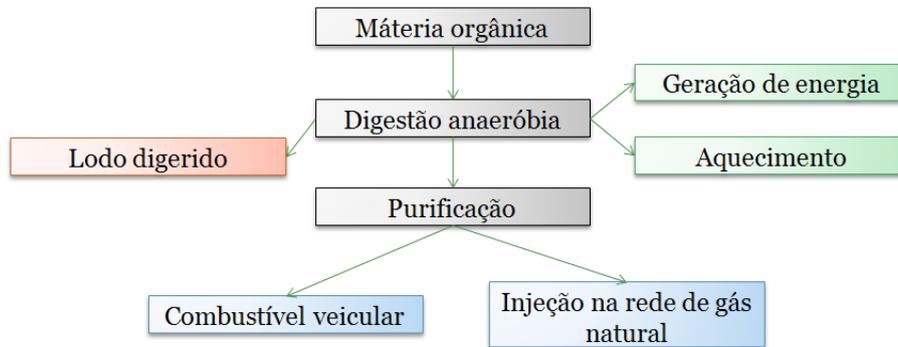


Figura 1.1: Geração do biogás e suas diversas aplicações (WARREN, 2012)

Embora o processo de geração combinada de energia elétrica e calor a partir do biogás bruto seja o mais empregado na Europa, ele é geralmente ineficiente do ponto de vista energético. A ineficiência se deve a limitações técnicas e/ou à localização distante da maioria das plantas que produzem biogás, o que dificulta o aproveitamento do calor gerado (DIRKSE, 2007). Com isso, a purificação do biogás bruto para injeção na rede de gás natural parece ser a alternativa econômica mais interessante. A importância de purificar o biogás advém dos inconvenientes causados pelas impurezas presentes. Os principais contaminantes e seus efeitos estão expressos na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Impurezas do biogás e suas consequências (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Contaminante	Efeitos
$\text{CO}_2$	Redução do poder calorífico. Aumento do volume de gás natural a ser transportado.
Vapor de água	Reação com $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ e $\text{CO}_2$ e formação de compostos ácidos, corrosão.
$\text{H}_2\text{S}$	Substância tóxica, corrosiva, possibilidade de formação de $\text{SO}_2$ e $\text{SO}_3$ e de chuva ácida.
$\text{O}_2$	Mistura explosiva quando presente em alta concentração.
$\text{NH}_3$	Corrosão quando diluída em água.
Silanos	Formação de $\text{SiO}_2$ e microcristais de quartzo durante a combustão. Efeitos abrasivos nas máquinas.

O tratamento do biogás geralmente tem por objetivo:

1. Processo de limpeza, no qual são removidos os componentes prejudiciais à rede de gás natural, aos equipamentos e aos usuários finais;
2. Processo de enriquecimento em metano, no qual o CO<sub>2</sub> é removido para ajustar o poder calorífico e densidade relativa, de forma a atingir a especificação do Índice de Wobbe.

O índice de Wobbe ( $I_w$ ) é um indicador da intercambialidade de gases combustíveis, definido por:

$$I_w = \frac{V_c}{\sqrt{G_s}} \quad (1.1)$$

onde  $V_c$  é o poder calorífico superior e  $G_s$  é a densidade relativa.

A fim de ser injetado na rede de gás natural, o biogás precisa atender a especificações que variam de um país para o outro. A Tabela 1.3 apresenta as especificações para a injeção na linha de gás natural nos EUA, na Áustria e na Alemanha. Nos EUA há um limite máximo para a proporção de CO<sub>2</sub>. Na Alemanha, por outro lado, a qualidade do gás é controlada pelo valor do Índice de Wobbe. Em diversos países ainda não há padrões definidos.

Tabela 1.3: Especificação para a injeção de biogás na rede de gás natural (SCHOLZ *et al.*, 2013)

Componente	Unidade	Alemanha	Áustria	EUA
Índice de Wobbe	kW/(m <sup>3</sup> /h)	12,8 a 15,7	13,3 a 15,7	-
Poder calorífico superior	kW/(m <sup>3</sup> /h)	8,4 a 13,1	10,7 a 12,8	-
Pode calorífico inferior	kW/(m <sup>3</sup> /h)	8,4 a 13,1	10,7 a 12,8	9,8 a 11,4
O <sub>2</sub> no gás desidratado	mol %	< 3	< 4	< 0,2 a 1,0
O <sub>2</sub> no gás não desidratado	mol %	< 0,5	< 0,5	< 0,2 a 1,0
H <sub>2</sub> S	mol %	<0,0003	<0,0004	< 0,00037
H <sub>2</sub> O	ppm	< ponto orvalho	< ponto orvalho	< 120
CO <sub>2</sub>	mol %	-	-	< 2 a 4

No Brasil, a Resolução ANP 16/2008 regula a qualidade do gás natural. Para utilizar o biometano na rede, deve-se atingir, no mínimo, este padrão. Em geral, o atendimento dos padrões mencionados (Alemanha, Áustria, EUA) engloba os requeridos pela Norma da ANP. Outra regulamentação brasileira recente que diz respeito ao aproveitamento do biogás é a Resolução ANP 8/2015, que se aplica ao biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular e às instalações residenciais e comerciais.

O número de plantas de purificação do biogás em operação vem aumentando rapidamente na última década. As previsões de mercado indicam que a capacidade instalada deverá continuar crescendo nos próximos anos. O principal motivo para

este crescimento é aumento do incentivo às energias renováveis ao redor do mundo, fazendo com que cada vez mais países criem condições para o desenvolvimento desta indústria.

Segundo estudo divulgado pela IEA Bioenergy (BAUER *et al.*, 2013), o número de plantas de purificação em operação no mundo em 2012 era de mais de 220. A maior parte das plantas, no entanto, ainda está concentrada na Alemanha (96) e na Suécia (55). Os próximos países com mais plantas instaladas são a Suíça (16), a Holanda (14) e os Estados Unidos (12).

As primeiras plantas para tratamento do biogás foram instaladas usando tecnologias encontradas no processamento industrial do gás natural, para remoção de dióxido de carbono do metano. Estas tecnologias estão bem estabelecidas, mas apresentam desvantagens como o tamanho necessário para os equipamentos e a alta demanda de energia. A tecnologia dos processos de separação com membranas é uma alternativa para contornar estas desvantagens (SCHOLZ *et al.*, 2013).

Basicamente, dois processos com membranas podem ser utilizados para a separação do CO<sub>2</sub> do biogás: a permeação através de membranas ou contactores com membranas.

A tecnologia de permeação é a mais utilizada, encontrando-se em um estágio de amadurecimento mais adequado à escala industrial. Foi estabelecida desde a década de 80, para a remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural. A separação se baseia no mecanismo de sorção-difusão, utilizando membranas densas, havendo um compromisso entre seletividade e permeabilidade. Por outro lado, o processo por contactores é uma tecnologia promissora, que se baseia na separação gás-líquido, no qual a membrana delimita a interface para o processo de absorção. As membranas utilizadas em contactores podem ser microporosas ou densas, sendo que a seletividade é dada pelo absorvente.

## 1.2 Objetivo

Tendo em vista o potencial de aplicação dos processos com membranas para o tratamento do biogás, o objetivo deste trabalho é a avaliação do desempenho de membranas para a remoção de CO<sub>2</sub> do biogás, visando sua injeção na rede de gás natural, utilizando permeação de gases e contactores. As duas tecnologias foram comparadas quanto à eficiência da purificação, área requerida e demanda energética.

Como estratégia de trabalho, foram realizados experimentos a fim de determinar as propriedades de transporte dos gases utilizando uma mistura de biogás sintético, composta por CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Nos ensaios de permeação de gás foi empregado um sistema de permeação automatizado, o que permitiu determinar a permeabilidade dos gases numa membrana comercial composta de acetato de celulose e num filme

denso de polimetilsiloxano (PDMS), variando a pressão e a composição da alimentação. Nos ensaios de contactores com membranas foi usado um sistema em escala de bancada para avaliar os efeitos das variáveis do processo, tais como: material da membrana; temperatura; tipo, concentração e vazão de absorvente no fluxo de  $\text{CO}_2$ . Como material de membrana foram testados um módulo comercial de membranas microporosas, um módulo comercial de membranas compostas e um módulo fabricado no laboratório com membranas compostas comerciais. A partir dos dados experimentais foi desenvolvida a modelagem simplificada dos processos. A modelagem consistiu num balanço de massa ao longo do módulo, que permitiu estimar o comportamento dos processos quanto à pureza, recuperação, área de membrana e energia, e a partir destas informações, comparar a permeação de gás com os contactores com membranas.

### 1.3 Estrutura da dissertação

Além da Introdução já apresentada neste capítulo, esta dissertação está estruturada em mais cinco capítulos principais, um capítulo de Referências Bibliográficas e os Apêndices. Cada capítulo contém as seguintes abordagens:

**Capítulo 1:** Introdução abordada neste capítulo.

**Capítulo 2:** Teoria e Revisão Bibliográfica, onde são abordadas as tecnologias de purificação do biogás, com enfoque nos processos de separação com membranas, em especial na permeação de gás e nos contactores.

**Capítulo 3:** Metodologia Experimental aplicada ao longo da dissertação, como escolha das membranas, caracterização das mesmas, reagentes e gases, unidades de teste utilizadas.

**Capítulo 4:** Descrição do modelo matemático utilizado nas simulações.

**Capítulo 5:** Resultados e Discussão das execuções experimentais e simulações de processos utilizando permeação de gás e contactores com membranas.

**Capítulo 6:** Conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Este trabalho foi apresentado na forma oral no XV Colóquio Anual de Engenharia Química do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Foi também apresentado na forma oral na Jornada de Iniciação Científica da UFRJ de 2015 pelo aluno de iniciação científica Pedro Henrique da Silva Singue Cerqueira, conquistando o prêmio de melhor trabalho do Centro de Tecnologia.

# Capítulo 2

## Teoria e Revisão da Literatura

### 2.1 Tecnologias de purificação do biogás

A etapa mais importante no processamento do biogás é a remoção do  $\text{CO}_2$ , mas o vapor de água,  $\text{H}_2\text{S}$  e demais contaminantes também devem ser removidos. O biogás tratado deve ser comprimido para ser injetado na rede de gás natural. A sequência das principais etapas do tratamento, ilustrada na Figura 2.1, depende da tecnologia escolhida.

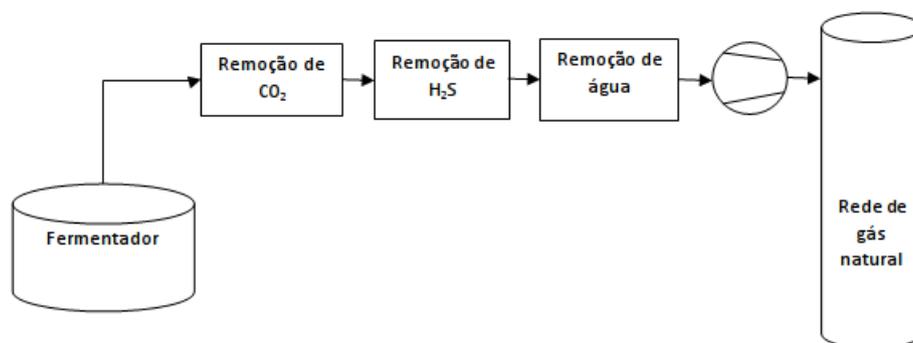


Figura 2.1: Etapas envolvidas antes da injeção do biogás na rede de gás natural (SCHOLZ *et al.*, 2013).

#### 2.1.1 Tecnologias de remoção de contaminantes

A seguir é apresentada uma breve discussão sobre os principais contaminantes presentes no biogás, seus efeitos e as tecnologias de remoção disponíveis.

**Sulfeto de hidrogênio:** proteínas e outras substâncias que contém enxofre levam à produção de sulfeto de hidrogênio no processo de digestão (HAGEN *et al.*, 2001). O sulfeto de hidrogênio é venenoso e corrosivo, além de ser nocivo ao meio ambiente, pois se converte a dióxido de enxofre durante a combustão. Devido aos danos que o  $\text{H}_2\text{S}$  pode causar às tubulações e aos equipamentos, ele

é tipicamente removido no início do processo de purificação do biogás (RYC-KEBOSCH *et al.*, 2011). A remoção do H<sub>2</sub>S pode ocorrer durante ou após a digestão. Quando o tratamento é realizado diretamente no digestor, as técnicas empregadas são a reação com um íon metálico para formar um sulfeto de metal insolúvel ou a oxidação a enxofre elementar. Diversas são as técnicas de remoção após o digestor, dentre as quais: adsorção com óxido ou hidróxido de ferro, adsorção física ou química, separação por membranas, filtro biológico e adsorção em carvão ativado.

**Água:** pode condensar nas tubulações de gás e causar corrosão, devido à formação de gases ácidos. Quanto menor a temperatura, menor a quantidade de água no biogás. A água pode ser removida por condensação, absorção ou adsorção. O processo de condensação pode ser realizado aumentando a pressão ou reduzindo a temperatura. Segundo PETERSSON e WELLINGER (2009), no processo de adsorção pode ser utilizado sílica, carvão ativado ou peneiras moleculares. Esses materiais podem ser regenerados por aquecimento ou redução da pressão. Outras tecnologias que podem ser empregadas na remoção da água são a absorção em solução de glicol ou o uso de sais higroscópicos.

**Amônia:** de acordo com PETERSSON e WELLINGER (2009), a amônia é formada durante a degradação das proteínas. As quantidades presentes no biogás dependem da composição do substrato e do pH no digestor. Geralmente a amônia é removida no processo de remoção de água ou CO<sub>2</sub>. Assim sendo, uma etapa específica para a remoção da amônia é desnecessária.

**Hidrocarbonetos halogenados:** são encontrados principalmente no gás de aterros sanitários. Podem causar corrosão em máquinas. Sua remoção pode ser realizada utilizando carvão ativado, no qual são adsorvidos por afinidade. Geralmente são usados dois sistemas em paralelo: um deles para o tratamento e outro para regeneração. A regeneração se dá por aquecimento do carvão ativado a 200 °C, evaporando os componentes adsorvidos, que são eliminados por uma corrente de gás inerte (WELLINGER e LINDBERG, 2001).

**Oxigênio e nitrogênio:** a presença destes gases indica a ocorrência de entrada de ar no coletor de gases. O biogás contendo 60% de metano se torna explosivo quando contém de 6 a 12% de ar, dependendo da temperatura (HAGEN *et al.*, 2001). Oxigênio e nitrogênio podem ser removidos por membranas ou pela tecnologia de adsorção PSA (Pressure Swing Adsorption). No entanto, devido aos elevados custos, um controle rigoroso para prevenir a introdução de ar no biogás é preferível ao tratamento.

**Silanos:** trata-se de um subgrupo dos silicones contendo uma ligação Si–O com radicais orgânicos ligados ao Si, incluindo metil, etil e outros grupos funcionais orgânicos. A estrutura dos silanos pode ser cíclica ou linear, como representada na Figura 2.2.

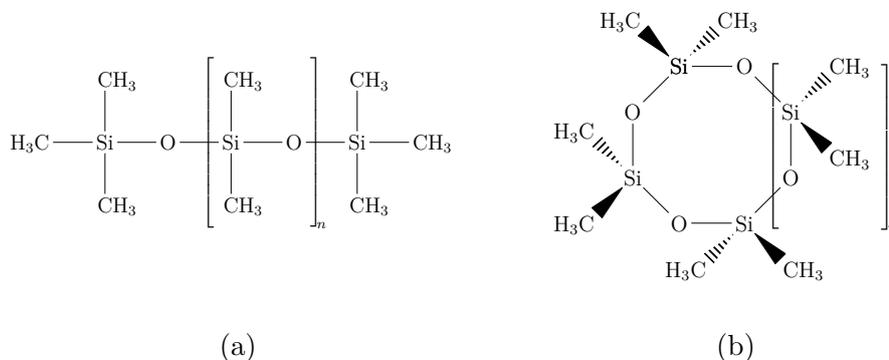


Figura 2.2: (a) exemplo de silano linear. (b) exemplo de silano cíclico (DEWIL *et al.*, 2006).

Como os silanos são usados como aditivos em produtos, tais como desodorantes, cosméticos, detergentes e xampus, podem ser encontrados no biogás proveniente de plantas de tratamento de esgoto e aterros sanitários (PETERSON e WELLINGER, 2009). Segundo DEWIL *et al.* (2006), os silanos não são decompostos no processo de lodos ativados, e supõe-se que são preferencialmente adsorvidos pelas substâncias poliméricas extracelulares dos flocos de lodo, dessa forma aumentando significativamente a quantidade de silanos no lodo. Com isso, durante a digestão anaeróbica do lodo, na qual a temperatura do lodo atinge aproximadamente 60°C, os silanos volatilizam significativamente e acabam aparecendo no biogás. Ademais, silicones são muitas vezes adicionados como anti-espumantes em digestores, podendo ser biodegradados a silanos. Durante a combustão, os silanos são convertidos em depósitos de dióxido de silício, causando abrasão ou formando depósitos que inibem a condução do calor nos equipamentos (AJHAR *et al.*, 2010). Conforme DEWIL *et al.* (2006), o método mais frequentemente usado para remover silanos é a adsorção em carvão ativado. Outros adsorventes também podem ser utilizados, tais como peneiras moleculares. A absorção utilizando solventes orgânicos não voláteis também é uma alternativa possível. A condensação dos silanos pode ser realizada, porém é uma técnica de alto custo.

**Particulados:** podem causar danos em máquinas e turbinas. Por isso, devem ser separados do biogás por meio de filtros mecânicos (PERSSON, 2003).

## 2.1.2 Tecnologias convencionais de remoção de CO<sub>2</sub>

Os processos convencionais utilizados para separação do CO<sub>2</sub> são a absorção física e química e a adsorção, tratando-se de processos bem estabelecidos na indústria química. As características destes processos e suas principais limitações são descritas sucintamente a seguir.

### Absorção

O processo de absorção utiliza um líquido que tem maior afinidade com certos componentes da mistura gasosa. A absorção é denominada física quando o CO<sub>2</sub> é dissolvido no absorvente sem que ocorra reação química. Por outro lado, a absorção é denominada química quando há reação na fase líquida do componente de interesse com um reagente específico.

No processo de absorção física, água é o solvente mais utilizado para remover CO<sub>2</sub> do biogás. Devido à diferença de solubilidade do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>, o CO<sub>2</sub> irá dissolver preferencialmente, enquanto que o CH<sub>4</sub> permanecerá na fase gás, fazendo com que o CO<sub>2</sub> seja removido do biogás. O CO<sub>2</sub> é absorvido na água a pressões elevadas e a água é regenerada por decompressão na coluna de dessorção. A Figura 2.3 ilustra o processo.

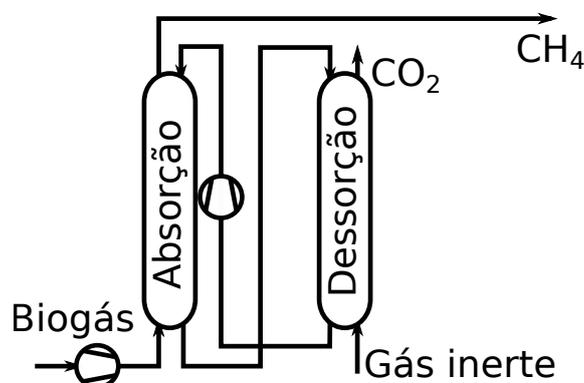


Figura 2.3: Fluxograma simplificado do processo de absorção física (SCHOLZ *et al.*, 2013).

Uma desvantagem da absorção física são os grandes volumes de equipamento necessários para obter biogás com alto teor de metano. Isso se dá devido aos baixos valores de difusividade do CO<sub>2</sub> em água (da ordem de 0,138 cm<sup>2</sup>/s), que fazem com que longos tempos de retenção na coluna de absorção sejam requeridos (ANDRIANI *et al.*, 2014). Além da difusividade, a baixa solubilidade do CO<sub>2</sub> em água também é um fator limitante neste processo.

No caso da absorção química do CO<sub>2</sub>, aminas ou soluções cáusticas podem ser utilizadas. A preferência por aminas deve-se a reversibilidade da reação, o que reduz o custo operacional. Neste processo, colunas de absorção e de dessorção são

combinadas para que haja regeneração contínua da solução de amina. A solução de amina deve ser aquecida para favorecer a reação de descomplexação e para facilitar a etapa de dessorção do  $\text{CO}_2$ . O fluxograma do processo é mostrado na Figura 2.4.

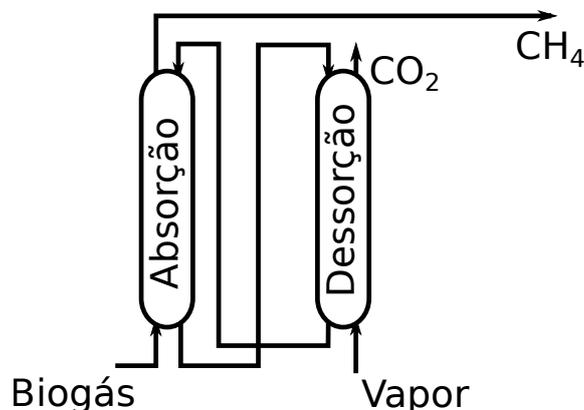


Figura 2.4: Fluxograma simplificado do processo de absorção com aminas (SCHOLZ *et al.*, 2013).

Uma das vantagens da absorção com reação química é que o absorvente é muito seletivo para o  $\text{CO}_2$ , resultando em baixas perdas de metano no líquido ( $< 0,1\%$ ) e altas concentrações de metano no gás, acima de  $99\%$  (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). As desvantagens da técnica são o manuseio de substâncias tóxicas (aminas) e o alto consumo de energia no processo de regeneração. Além disso, o absorvente é sensível a impurezas como  $\text{H}_2\text{S}$ , o qual deve ser removido antes da coluna de absorção (PERSSON, 2003).

### Adsorção (PSA)

A adsorção é um método seco usado para separação de gases, que se baseia na interação entre as moléculas de gás e o sólido adsorvente (ZHAO *et al.*, 2010). O material adsorvente (tal como zeólitas ou carvão ativado) age como uma peneira molecular, adsorvendo as espécies de interesse a alta pressão. Para adsorver as moléculas de  $\text{CO}_2$ , a corrente de alimentação deve ser pressurizada, enquanto a etapa de dessorção é efetuada por redução da pressão. A seletividade da adsorção depende principalmente da afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e da pressão aplicada (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Em geral, a adsorção é um processo descontínuo, mas a utilização de colunas múltiplas pode torná-lo contínuo. O processo de adsorção contínuo é mais conhecido como PSA (Pressure Swing Adsorption). Um processo PSA típico consiste de três ou quatro vasos conectados, preenchidos com material adsorvente, cada um operando em uma etapa distinta (adsorção, depressurização, dessorção e pressurização), de forma a produzir uma corrente contínua de gás purificado (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). O fluxograma simplificado do processo PSA é mostrado na Figura 2.5.

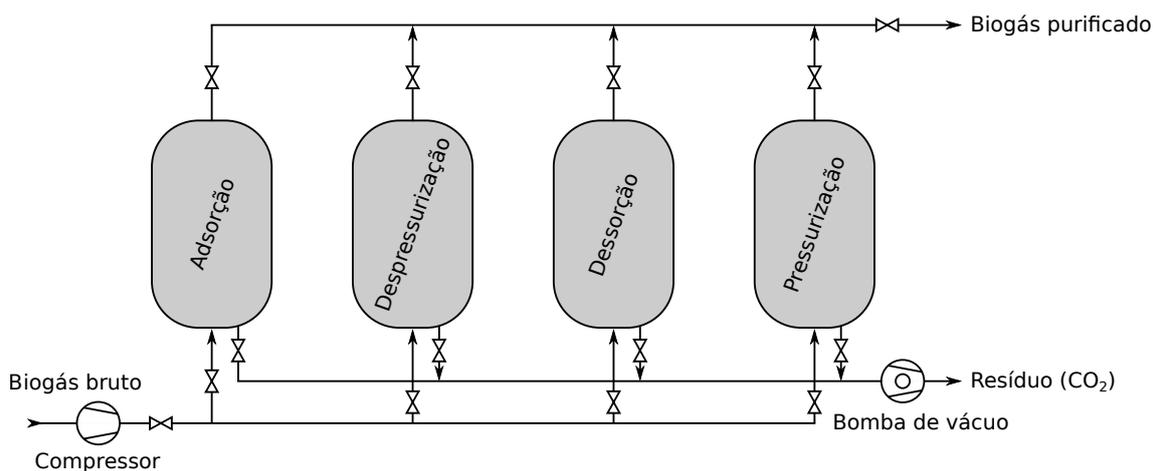


Figura 2.5: Fluxograma simplificado do processo PSA (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Como o método PSA requer que o gás esteja seco, a água presente no biogás deve ser removida antes do envio ao processo (HAGEN *et al.*, 2001). Além disso, o  $\text{H}_2\text{S}$  é adsorvido irreversivelmente, causando o envenenamento do adsorvente. Por isso, este componente também deve ser removido previamente à entrada do biogás no processo PSA (JÖNSSON, 2003).

A pureza da corrente de produto é elevada, se situando na faixa de 95 a 98% (HAGEN *et al.*, 2001), mas de acordo com SCHOLZ *et al.* (2013) uma perda significativa de  $\text{CH}_4$  não pode ser evitada pela adsorção deste componente na superfície do adsorvente. Ainda conforme SCHOLZ *et al.* (2013), o processo exibe um compromisso entre pureza do produto e recuperação do metano. Outro inconveniente é tratar-se de um sistema complexo, que requer controle e manutenção intensiva devido às válvulas de controle.

### Separação Criogênica

Como o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{CO}_2$  se liquefazem a temperaturas e pressões distintas, é possível produzir biometano através do resfriamento e compressão do biogás. Segundo RYCKEBOSCH *et al.* (2011), a compressão é realizada até 8000 kPa, em múltiplos estágios, acompanhada de resfriamento. O gás precisa ser seco previamente, a fim de evitar seu congelamento durante o processo. O resfriamento do biogás se dá até  $-45^\circ\text{C}$ . Então, o  $\text{CO}_2$  condensado é removido e tratado para remover o  $\text{CH}_4$  remanescente. O biogás, após separado do  $\text{CO}_2$ , é resfriado ainda mais, até  $-55^\circ\text{C}$  e expandido, atingindo  $-110^\circ\text{C}$ . Nessas condições, tem-se um equilíbrio gás-sólido, sendo a fase sólida composta de  $\text{CO}_2$  e a fase gasosa contendo mais de 97% de metano. A corrente gasosa é coletada, aquecida e utilizada como biometano.

No entanto, o processo é muito pouco utilizado, pois sua aplicação não é viável economicamente para o enriquecimento do metano no biogás visando a injeção na rede de gás natural. Os motivos que levam à inviabilidade são a alta demanda de

energia, e os altos custos de investimento e operação (SCHOLZ *et al.*, 2013). O processo se torna mais atrativo quando o produto final de interesse é o biometano líquido, equivalente ao gás natural líquido (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

### 2.1.3 Comparação e desvantagens dos processos convencionais de separação

A Tabela 2.1 compara os vários processos convencionais em termos de demanda de energia elétrica e térmica, assim como em termos do custo específico para o processamento do biogás.

Tabela 2.1: Comparação de processos convencionais no processamento do biogás (SCHOLZ *et al.*, 2013).

Parâmetro	Unidade	PSA	Absorção com Aminas	Absorção com Água
Demanda de energia elétrica	kW/(m <sup>3</sup> /h)	0,25	0,15	0,25
Demanda de energia térmica	kW/(m <sup>3</sup> /h)	0,7 a 0,75	0,3 a 0,8	—
Custo específico	EU ct/kWh	1,31	1,35	1,25
Pressão do produto	bar	4 a 7	1,1	4 a 7
Recuperação de CH <sub>4</sub>	—	0,97	0,999	0,98 a 0,99

A partir da discussão anterior, ressaltam-se os seguintes aspectos limitantes dos processos convencionais para o processamento de biogás (SCHOLZ *et al.*, 2013):

1. Os processos são demandantes em energia;
2. A corrente rica em CH<sub>4</sub> está a baixa pressão;
3. Os sistemas são complexos, envolvendo diversas etapas para a remoção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O, dificultando a operação;
4. Os equipamentos apresentam grandes volumes;
5. São necessários insumos como, água, aminas ou carvão ativado.

### 2.1.4 Consolidação das tecnologias no mercado

As tecnologias de purificação do biogás que dominam atualmente são: absorção com água, PSA e absorção com aminas. O processo PSA pode se desenvolver mais pela introdução de adsorventes menos sensíveis e mais seletivos. Além disso, novos ciclos de processo, tal como a aplicação de várias fases de equilíbrio de pressão, estão sendo desenvolvidos para melhorar a recuperação do metano e reduzir a demanda de energia (BAUER *et al.*, 2013).

A tecnologia de membranas para o tratamento do biogás está ganhando interesse e participação no mercado rapidamente. A Figura 2.6 mostra as plantas de

tratamento existentes, listadas pelo ano de instalação e pelo tipo de tecnologia. Há uma década, os processos mais utilizados eram a absorção com água e o PSA. Essas duas tecnologias ainda possuem a maior fatia do mercado, com 40% para a absorção com água e 23% para o PSA em 2012. Entretanto, nos últimos anos o processo de absorção com aminas vem ganhando importância, com 22% do mercado em 2012. A absorção com solvente orgânico vem apresentando uma participação menor mas estável ao longo dos anos, e em 2012 cobria 7% do mercado. Neste mesmo ano, as membranas possuíam 8% de participação, com tendência de crescimento. A separação criogênica é utilizada em uma única planta, representando menos de 0,5% do mercado.

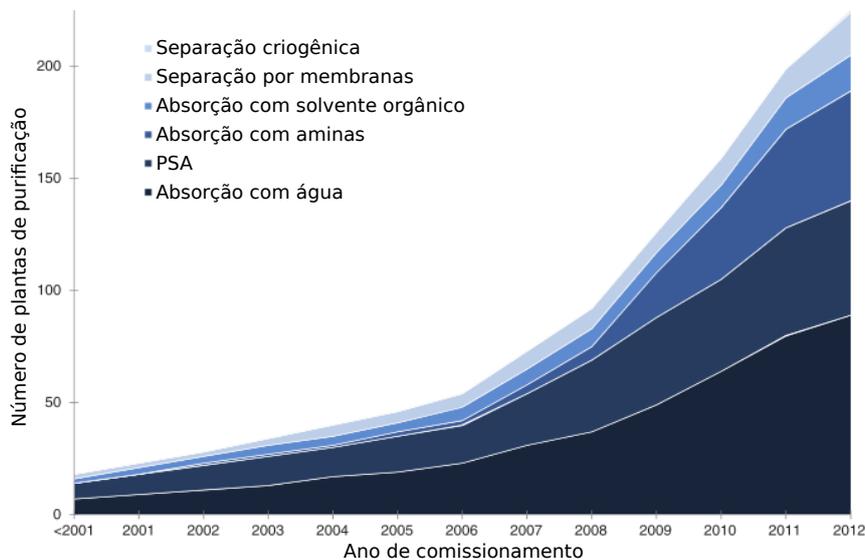


Figura 2.6: Plantas de biogás em operação agrupadas de acordo com a tecnologia (BAUER *et al.*, 2013).

## 2.2 Processos de Separação com Membranas para a Purificação do Biogás

Os processos de separação com membranas (PSM), de forma geral, são capazes de contornar as limitações dos processos convencionais e apresentam as seguintes vantagens (SCHOLZ *et al.*, 2013):

1. Alta eficiência energética;
2. Baixo custo de capital;
3. Facilidade de operação e manutenção;
4. Alta densidade de empacotamento, com área requerida reduzida.

## 5. Facilidade de escalonamento.

A seguir são descritos a permeação de gás e os contactores com membranas, incluindo as equações de transporte, materiais da membrana, tipos de módulo e estado da arte para cada um dos processos.

### 2.2.1 Permeação de gases

A separação de gases tem sido considerada uma área prioritária na tecnologia de membranas. Em processos de separação que consomem grande quantidade de energia na indústria química, a utilização dos processos de separação com membranas pode possibilitar um aumento substancial na eficiência do processo. A permeação de gases compete com as técnicas clássicas, sendo sua aplicação dependente de análise econômica e viabilidade técnica (HABERT *et al.*, 2006).

Além das vantagens já citadas para os processos de separação com membranas de modo geral, a permeação de gases apresenta uma vantagem adicional quando aplicada à purificação do biogás: o gás purificado já se encontra na pressão necessária para injeção na rede de gás natural. Por outro lado, uma desvantagem é a existência de um compromisso entre a seletividade e a perda de metano em sistemas de passe único. Essa desvantagem pode ser contornada utilizando sistemas de passe múltiplo e otimizando o arranjo dos módulos para minimizar a perda de metano.

O processo com membrana é projetado, basicamente, para remover  $\text{CO}_2$  da corrente de alimentação. Entretanto, compostos traço presentes nesta corrente, tais como  $\text{H}_2\text{S}$  ou vapor de água permeiam até mais rapidamente que o  $\text{CO}_2$  (HAO *et al.*, 2002). Portanto, as membranas de permeação de gás podem remover todos estes compostos em uma única etapa se a força motriz para a permeação for fornecida. A Figura 2.7 ilustra esta característica.

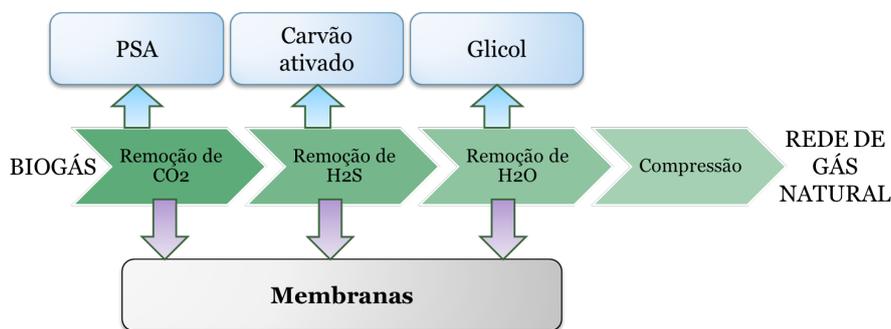


Figura 2.7: Diagrama com as operações necessárias para utilização do biogás na rede do gás natural (SCHOLZ *et al.*, 2013).

Segundo HABERT *et al.* (2006), as propriedades para a separação de gás de uma membrana polimérica são controladas pelo material e pela estrutura da membrana. A viabilidade econômica depende, basicamente, de três fatores:

1. **Seletividade aos gases a serem separados:** impacta diretamente na capacidade de recuperação de um certo componente e indiretamente na área de membrana requerida e na vazão de alimentação necessária.
2. **Permeabilidade:** determina a área de membrana necessária.
3. **Tempo de vida da membrana:** influencia nos custos de manutenção.

Desta forma, para que o processo seja competitivo, as membranas devem apresentar permeabilidade e seletividade intrínsecas adequadas (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas utilizadas na permeação de gases são densas. Como o fluxo é inversamente proporcional à espessura e a seletividade não depende da espessura, é de grande interesse que a camada densa seja o mais fina possível. O interesse comercial se concretizou no início dos anos 70 devido ao desenvolvimento de membranas anisotrópicas, integrais e compostas. A partir de 1979 esta tecnologia começou a ser introduzida em escala industrial. Atualmente, diversos fabricantes disputam o mercado oferecendo membranas e permeadores com diferentes concepções (HABERT *et al.*, 2006).

O processo de separação de gases por membranas consiste em alimentar uma mistura gasosa em um módulo de permeação, no qual parte do gás permeia e parte é retida pela membrana. Dessa forma, a saída do módulo possui duas correntes: permeado e concentrado. Um esquema do processo de permeação de gás é ilustrado na Figura 2.8. Já que nas misturas contendo  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ocorre a permeação preferencial do  $\text{CO}_2$ , a corrente do permeado é enriquecida em  $\text{CO}_2$  e a corrente do concentrado é enriquecida em  $\text{CH}_4$ .

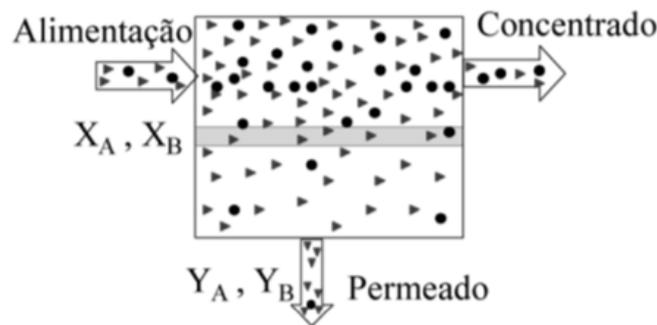


Figura 2.8: Processo de permeação de gás (HABERT *et al.*, 2006).

### 2.2.1.1 Transporte de gases em membranas densas

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 (HABERT *et al.*, 2006). No caso de membranas densas, o transporte se dá pelo mecanismo de sorção-difusão, conforme mostrado na Figura 2.9.

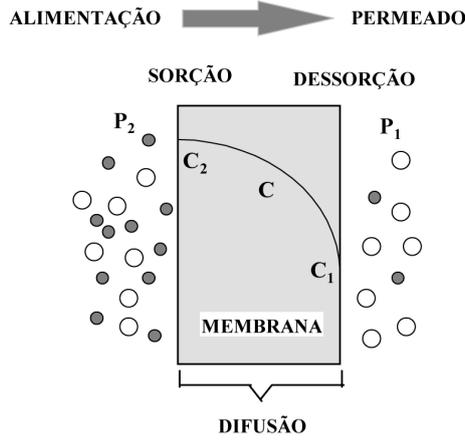


Figura 2.9: Mecanismo de sorção-difusão (HABERT *et al.*, 2006).

Considerando uma membrana polimérica de espessura  $l$  e área  $A$  submetida a um fluido e  $Q_i$  a quantidade de penetrante que passa pela membrana durante um tempo  $t$ , a quantidade de penetrante que atravessa a membrana durante uma unidade de tempo, através de uma área unitária, é dada por  $J_i$ , que é o fluxo permeado de uma molécula penetrante, dado por:

$$J_i = \frac{Q_i}{At} \quad (2.1)$$

A Lei de Fick estabelece uma relação linear entre o fluxo da substância através da membrana e o gradiente de concentração entre os dois lados da membrana (KLOPFER e FLACONNECHE, 2001):

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla C_i \quad (2.2)$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão do componente  $i$ .

Esta lei se aplica no estado estacionário, que é atingido quando a concentração não varia com o tempo e o fluxo é constante. No caso unidirecional, em que a difusão ocorre somente na direção  $x$ , a relação se simplifica a:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2.3)$$

Ao integrar para a espessura da membrana se obtém:

$$J_i = D_i \frac{(C_i^A - C_i^P)}{l} \quad (2.4)$$

A concentração local do gás dissolvido no polímero a uma dada temperatura pode ser relacionada à pressão pela lei de Henry:

$$C_i = S_i p_i \quad (2.5)$$

onde  $p_i$  é a pressão parcial e  $S_i$  é o coeficiente de solubilidade ou coeficiente de sorção.

$S_i$  está relacionado à termodinâmica: depende das interações polímero-penetrante e da condensabilidade do gás. A Lei de Henry apresentada na Equação (2.5) é válida para baixas pressões e gás ideal, pois nessas condições o coeficiente de solubilidade não varia significativamente com a concentração (KLOPFER e FLACONNECHE, 2001).

Combinando as Equações (2.4) e (2.5), tem-se:

$$J_i = D_i S_i \frac{(p_i^A - p_i^P)}{l} \quad (2.6)$$

O produto  $D_i S_i$  é chamado, por definição, coeficiente de permeabilidade:

$$P_i = D_i S_i \quad (2.7)$$

Assim sendo, a Equação (2.6) pode ser reescrita, resultando:

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

A Equação (2.8), 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.

Uma medida da capacidade da membrana em separar dois gases  $i$  e  $j$  é a razão de suas permeabilidades  $\alpha_{ij}$ , chamada seletividade ideal da membrana (BAKER, 2004).

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.9)$$

A seletividade ideal da membrana, calculada pela Equação (2.9), é obtida a partir da permeabilidade dos gases puros, e representa uma propriedade intrínseca do material. Entretanto, nos processos práticos de separação de gases são utilizadas misturas de gases. A seletividade medida com a mistura de gases poderá ser inferior à seletividade calculada para os gases puros se houver interação de um dos componentes com a membrana. Por exemplo, na mistura de dióxido de carbono e metano, um dos componentes (dióxido de carbono) é suficientemente solubilizado pela membrana a ponto de afetar a permeabilidade do outro componente (metano) (BAKER, 2004).

A Equação (2.9) também pode ser escrita como:

$$\alpha_{ij} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} \quad (2.10)$$

Conforme BAKER (2004), a razão  $D_i/D_j$  é a relação entre os coeficientes de difusão dos dois gases e pode ser vista como a seletividade dada pela mobilidade, refletindo os diferentes tamanhos das duas moléculas. Em todos os materiais poliméricos o coeficiente de difusão diminui quando o tamanho molecular aumenta, pois moléculas grandes interagem com mais segmentos da cadeia polimérica do que as moléculas pequenas. Portanto, a seletividade devida à mobilidade sempre favorece a passagem de moléculas pequenas. Os coeficientes de difusão em materiais vítreos decrescem muito mais rapidamente com o aumento do tamanho do permeante, quando comparados aos coeficientes de difusão em materiais elastoméricos.

A razão  $S_i/S_j$  é a relação entre os coeficientes de solubilidade dos dois gases e pode ser vista como a seletividade devida à sorção ou seletividade devida à solubilidade, refletindo as condensabilidades dos dois gases. O coeficiente de sorção aumenta com o aumento da condensabilidade do permeante. Essa dependência significa que o coeficiente de sorção também aumenta com o diâmetro molecular, porque, em geral, moléculas maiores são mais condensáveis. A diferença entre os coeficientes de sorção dos permeantes em polímeros vítreos e elastoméricos é muito menos pronunciada do que a diferença nos coeficientes de difusão (BAKER, 2004).

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

## 2.2.2 Materiais para a Membrana

Vários materiais poliméricos ou inorgânicos podem ser utilizados no preparo de membranas para a separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Entretanto, em escala industrial, somente materiais poliméricos têm sido utilizados, principalmente, devido ao seu baixo custo (BASU *et al.*, 2010). A Tabela 2.2 apresenta os principais materiais poliméricos utilizados comercialmente e suas características principais: **permeabilidade**  $P$  em Barrer<sup>1</sup> e **seletividade**  $\alpha$ .

A viabilidade da aplicação de membranas na separação de gases foi acelerada pelo desenvolvimento das membranas compostas, pois estas mantêm as características seletivas e possibilitam o aumento da permeabilidade. Muitas pesquisas têm focado atualmente na síntese de novos polímeros que permitam aliar altas seletividades com

---

<sup>1</sup> Barrer =  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

Tabela 2.2: Permeabilidade e seletividade de materiais poliméricos utilizados na permeação de gás (BASU *et al.*, 2010).

Material	Permeabilidade do CO <sub>2</sub> (Barrer)	Seletividade ( $\alpha$ CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
Acetato de celulose	6,3	30
Estéres celulósicos	26,5	1,4
Policarbonato	4,2	32,5
Polidimetisiloxano (PDMS)	2700	3,4
Polimida	10,7	42,8
Polimetilpropileno	84,6	5,8
Polióxido de fenileno	75,8	6,9
Polisulfona	5,6	22,4

altas permeabilidades. Algumas das abordagens mais promissoras são (SRIDHAR *et al.*, 2007):

1. Síntese de membranas de transporte facilitado;
2. Desenvolvimento de materiais de matriz mista (MMMs).

Segundo ZHANG *et al.* (2013), membranas de transporte facilitado são de interesse devido ao seu potencial de atingir alta seletividade sem sacrificar a permeabilidade. Esse tipo de membrana se baseia nas reações reversíveis entre carreadores e CO<sub>2</sub> nas membranas. Os carreadores reativos ao CO<sub>2</sub> incorporados à membrana criam mecanismos de difusão facilitada em adição ao mecanismo de sorção-difusão das membranas de permeação de gás. Os carreadores, que podem ser móveis ou fixos, reagem com o CO<sub>2</sub> dissolvido no lado da alimentação para formar complexos carreadores de CO<sub>2</sub>, que são transportados através da membrana e liberados no lado de baixa pressão, no sentido da força motriz.

As MMMs são membranas heterogêneas compostas de um material inorgânico na forma de partículas em nano ou microescala incorporados na matriz polimérica contínua. Pela combinação das vantagens dos componentes poliméricos e inorgânicos, MMMs podem ser consideradas uma abordagem revolucionária para aumentar ao mesmo tempo a permeabilidade e a seletividade. A vantagem das MMMs é suportada pelas propriedades de separação superiores atribuídas ao peneiramento molecular do enchimento inorgânico. As partículas inorgânicas podem ser categorizadas em dois grupos, porosas e não porosas. Alguns exemplos de partículas são: zeólitas porosas, peneiras moleculares de carbono, óxidos metálicos e sílica não porosa. A Tabela 2.3 destaca alguns estudos recentes utilizando MMMs para a separação de CO<sub>2</sub>.

Tabela 2.3: Estudos recentes de membranas de matriz mista

Polímero	Enchimento	Referência
acetato de celulose	zeólitas NaY	SANAEPPUR <i>et al.</i> (2015)
acetato de celulose	nanotubos de carbono	JAWAD <i>et al.</i> (2015)
acetato de celulose	sílica e sílica funcionalizada com Si-CL	MINHAS <i>et al.</i> (2015)
blenda de polivinilálcool e polisiloxano	nanotubos de carbono funcionalizados com amina	ANSALONI <i>et al.</i> (2015)
Pebax 1074	zeólita SAPO-34	RABIEE <i>et al.</i> (2015)
polieteretercetona (SPEEK)	microesferas de TiO <sub>2</sub> funcionalizadas com amina	XIN <i>et al.</i> (2014)
polieterimida	zeólita SAPO-34	BELHAJ MESSAOUD <i>et al.</i> (2015)
poliimida (Matrimid)	zeólita ZSM-5	DOROSTI <i>et al.</i> (2015)
poliimida (Matrimid)	zeólita sod-ZMOF	KILIÇ <i>et al.</i> (2015)
poliimida (PI) e polieterimida (PEI)	zeólitas 3A, 4A e 5A	OZTURK e DEMIRCIYEVA (2013)
polisulfona	nanofibras de carbono	DEHGHANI KIADEHI <i>et al.</i> (2015)
polisulfona	zeólita SAPO-34	JUNAIDI <i>et al.</i> (2015)
poliuretano	nanopartículas de alumina	AMERI <i>et al.</i> (2015)

### 2.2.3 Efeito de plastificação

Um dos principais desafios da separação por membranas em alta pressão é a ocorrência da plastificação. Por definição, plastificação é um fenômeno dependente da pressão causado pela dissolução de certos penetrantes na matriz polimérica. O fenômeno causa o inchamento e aumenta a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Em membranas de separação de gases, a plastificação induzida por penetrantes, especialmente o CO<sub>2</sub>, altera o desempenho e aumenta a suscetibilidade de ocorrências de falhas no material. Por exemplo, a redução da seletividade durante a purificação de uma mistura gasosa é atribuída à plastificação induzida por inchamento da membrana causada pelo CO<sub>2</sub>. De acordo com ISMAIL e LORNA (2002), a plastificação é típica de polímeros vítreos, ocasionando a redução das interações entre segmentos adjacentes das cadeias poliméricas e a redução da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. A magnitude da plastificação depende da quantidade de gás sorvido.

Em geral, a permeabilidade de um polímero vítreo diminui com o aumento da pressão do gás de alimentação. Para penetrantes plastificantes, um aumento contínuo da pressão do gás de alimentação acima de um valor crítico causa um aumento gradual da permeabilidade. A pressão na qual a permeabilidade começa a aumentar é chamada de pressão de plastificação (ADEWOLE *et al.*, 2015).

STERN e KULKARNI (1982) mediram a solubilidade do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em mem-

branas de acetato de celulose em pressões de até 40 atm. A pré-exposição das membranas ao CO<sub>2</sub> em alta pressão causou um aumento na solubilidade do CH<sub>4</sub> e também do CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a exposição das amostras ao CH<sub>4</sub> em alta pressão não alterou a solubilidade dos gases.

BOS *et al.* (1999) investigaram a plastificação em 11 polímeros distintos através de experimentos de permeação e sorção de gases puros. Os autores observaram que a pressão de plastificação variava em função do material.

ADEWOLE *et al.* (2015) desenvolveram um procedimento que integra modelos experimentais e matemáticos para analisar o desempenho de membranas poliméricas para remoção de CO<sub>2</sub> em altas pressões de alimentação. Os parâmetros que podem ser inferidos pelo modelo criado são a pressão de plastificação e a perda de produtividade na pressão de plastificação.

#### 2.2.4 Permeação de misturas gasosas

Experimentos de permeação de gás visando a separação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> vêm sendo realizados pelo menos desde o final da década de 70. PYE *et al.* (1976) construíram um equipamento para estudar a permeação de misturas de gases e vapores. O sistema utilizava o método do gás de arraste com análise de cromatografia gasosa para determinar os dados de permeação das espécies e detectores de condutividade térmica em linha para fornecer simultaneamente os dados de permeabilidade e difusão. Um banho de vaporização permitia a introdução de vapores como contaminantes ou permeantes.

ELLIG *et al.* (1980) testaram uma série de filmes poliméricos comerciais para a remoção de CO<sub>2</sub> de uma mistura sintética de biogás contendo 60% de CH<sub>4</sub> e 40% de CO<sub>2</sub>. O fluxo e a seletividade foram determinados em temperaturas variando entre 25 e 100°C na pressão de operação de 2068 kPa. Todos os filmes testados foram seletivos ao CO<sub>2</sub>. Dentre os materiais testados, os de melhor desempenho foram a polietersulfona, a polisulfona e o acetato de celulose.

DONOHUE *et al.* (1989) mediram a permeabilidade do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> através de membranas de acetato de celulose assimétricas. Os dados dos gases puros mostraram um aumento significativo da permeabilidade do CO<sub>2</sub> com a pressão. Esse efeito foi observado de forma menos intensa para o CH<sub>4</sub>, resultando no aumento da seletividade ideal com a pressão. Nos testes realizados com misturas dos dois gases, por outro lado, o aumento da pressão causou uma diminuição da seletividade.

RÖHR e WIMMERSTEDT (1990) avaliaram o desempenho de duas membranas comerciais quanto à permeabilidade e seletividade, sendo uma delas de polisulfona e a outra de acetato de celulose. A alimentação era composta de biogás com 60% de CH<sub>4</sub> e 40% de CO<sub>2</sub>. A pressão da alimentação foi variada entre 10 e 35 bar.

Da mesma forma que foi constatado no estudo de DONOHUE *et al.* (1989), para a membrana de acetato de celulose, o aumento da pressão causou um decréscimo na permeabilidade do CO<sub>2</sub> mais significativo que o decréscimo na permeabilidade do CH<sub>4</sub>. Esse comportamento resultou numa seletividade decrescente à medida que a pressão de trabalho aumentou. Na membrana de polisulfona as permeabilidades do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> caíram aproximadamente na mesma proporção, fazendo com que a seletividade fosse independente da pressão. A variação de temperatura (30 a 45°C para o acetato de celulose e 30 a 85°C para a polisulfona) indicou que o aumento da mesma levava, em geral, a um aumento da permeabilidade e a um decréscimo na seletividade.

HOUDE *et al.* (1996) determinaram a permeabilidade para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em acetato de celulose, na temperatura de 35°C e em pressões de até 54 atm. As medidas foram realizadas em gases puros e em misturas contendo 9,7, 24 e 46,1% de CO<sub>2</sub>. Nas medidas de gases puros a permeabilidade do CH<sub>4</sub> diminuiu com o aumento da pressão. O CO<sub>2</sub> passou por um mínimo e depois aumentou com o aumento da pressão, provavelmente devido ao efeito de plastificação. A seletividade das membranas de acetato de celulose decresceu ao aumentar a pressão total e, a uma pressão constante, decresceu com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na mistura.

As membranas de PDMS tem sido usadas em diversas aplicações de permeação de gás por apresentarem alta permeabilidade a uma gama variada de espécies, além do seu baixo custo e facilidade de manuseio. Um certo número de estudos de permeação de gás da literatura incluem o PDMS.

Por exemplo, ETTOUNEY e MAJEED (1997) desenvolveram funções para gases puros e misturas de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em função da força motriz para membranas de polisulfona e PDMS. As funções são expressas de forma linear com relação às pressões parciais das espécies presentes na mistura. Pesos positivos e grandes foram atribuídos às espécies que permeavam mais rapidamente. Para o PDMS, o autor observou baixas variações de permeabilidade entre os dados de gases puros e de mistura.

TREMBLAY *et al.* (2006) criaram um equipamento inovador para a determinação seletiva do fluxo de gás. O aparato permitiu a determinação da permeabilidade e coeficiente de difusão de diversos gases (N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e formaldeído). Materiais como o PDMS, poli-isopreno e poliuretano foram testados. O CO<sub>2</sub> foi o gás que apresentou a menor difusividade e a maior solubilidade em todas as membranas.

BEREAN *et al.* (2014) prepararam membranas de PDMS variando a temperatura de reticulação e avaliaram a permeação de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A investigação mostrou que a temperatura ótima de reticulação foi de 75°C, pois ocasionou as maiores permeabilidades: N<sub>2</sub> passou de 360 a 590 Barrer, CO<sub>2</sub> de 3190 a 3970 Barrer, e CH<sub>4</sub> de 850 a 1000 Barrer.

Alguns estudos mais recentes têm se concentrado em avaliar o efeito de um terceiro componente na mistura, tal como  $H_2S$  e a água. SCHOLES *et al.* (2010) investigaram a mudança na permeabilidade do  $CO_2$  e na seletividade  $N_2/CO_2$  para duas membranas vítreas na presença de 500 ppm de  $H_2S$ . O estudo indicou que o  $H_2S$  tem forte influência no desempenho da separação, ocorrendo a sorção competitiva deste componente na membrana. CHEN *et al.* (2015), por sua vez, expôs membranas planas de acetato de celulose ao  $CH_4$  seco e úmido e a misturas de  $CH_4$  e  $CO_2$ . Os dados indicaram que houve inchamento do polímero nos testes com gás úmido. A plastificação foi menor para polímeros com maior grau de acetilação.

### 2.2.5 Módulos de Permeação de Gás

Os módulos de separação de gases com membranas podem ser de fibra oca ou espiral (ilustrados na Figura 2.10). Atualmente a maior parte deles é de fibra oca, principalmente por apresentarem menores custos de fabricação, na faixa de U\$2–5/ $m^2$  contra U\$10–100/ $m^2$  para os módulos em espiral. Entretanto, o custo do módulo representa usualmente apenas 10–25% do custo total do investimento na planta, sendo sua importância frequentemente superestimada (BAKER, 2002).

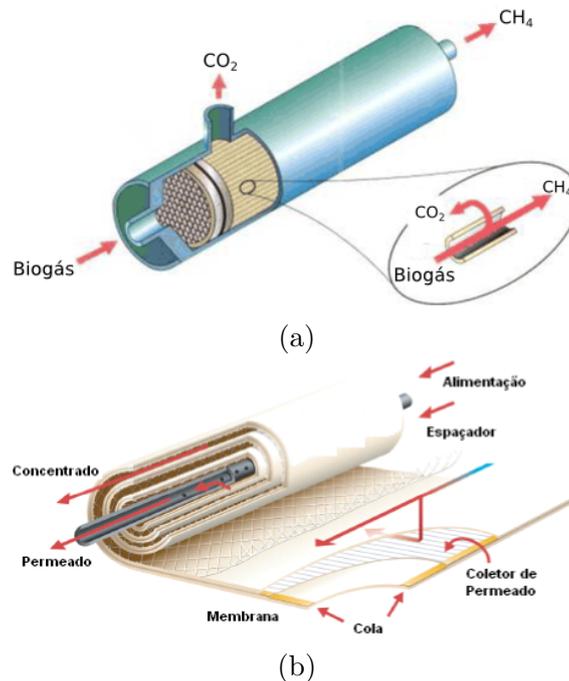


Figura 2.10: Módulos de permeação de gás: (a) Fibra oca (b) Espiral

Para correntes de gás limpo, livres de componentes que possam incrustar ou plastificar a membrana, os módulos de fibra oca funcionam bem. No entanto, quando o gás possui partículas suspensas e gases condensáveis, um pré-tratamento mais rigoroso é necessário em módulos de fibra oca, pois estes são menos robustos que os módulos em espiral para lidar com este tipo de problema (BAKER, 2002).

## 2.2.6 Processo de Permeação de Gás

Para a permeação de gás através de uma membrana a força motriz é a diferença de pressão parcial do componente entre os lados da alimentação e permeado:

$$\Delta p_i = p_i^A - p_i^P \quad (2.11)$$

Três métodos podem ser utilizados para obter a força motriz: compressão da alimentação, vácuo no lado do permeado, e a utilização de uma corrente de arraste no lado do permeado. SCHOLZ *et al.* (2013) compararam a energia específica em função da composição de CO<sub>2</sub> considerando uma mistura com CH<sub>4</sub> e um produto (corrente do retido) com 96% de CH<sub>4</sub>. Para a operação com vácuo, considerou-se a pressão da alimentação de 1,1 bar e a do permeado de 0,2 bar. No caso da compressão da alimentação, fixou-se a pressão de alimentação em 16 bar e a de permeado em 1 bar. A utilização de vácuo no permeado foi vantajosa para composições de CO<sub>2</sub> menores que 15%. Acima deste valor a pressurização da corrente de alimentação passa a ser mais vantajosa. Para ambas as condições, a demanda específica de energia aumenta abruptamente com a composição de CO<sub>2</sub>. Para o biogás a composição de CO<sub>2</sub> na alimentação está na faixa de 15 a 60% e a compressão deve ser priorizada.

O sistema de permeação deve conter, no mínimo, o compressor, os módulos de permeação, trocadores de calor para a corrente de alimentação e a unidade de tratamento da corrente permeada. O trocador de calor é necessário para proteger as membranas, pois há elevação da temperatura devido a etapa de compressão. Além do CO<sub>2</sub> removido, a corrente do permeado contém quantidades significativas de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> e necessita ser tratada antes de descarte. A composição de CH<sub>4</sub> no permeado determina o método de tratamento. Em composições inferiores a 2% a oxidação térmica pode ser aplicada. Para composições mais elevadas, 2 a 6%, tanto a oxidação térmica como a catalítica podem ser aplicadas (SCHOLZ *et al.*, 2013).

O processo de permeação pode ocorrer sem ou com reciclo da corrente de permeado. Na primeira situação a permeação ocorre em um único estágio, conforme mostrado na Figura 2.11 e a perda de CH<sub>4</sub> é determinada pela seletividade da membrana.(SCHOLZ *et al.*, 2013).

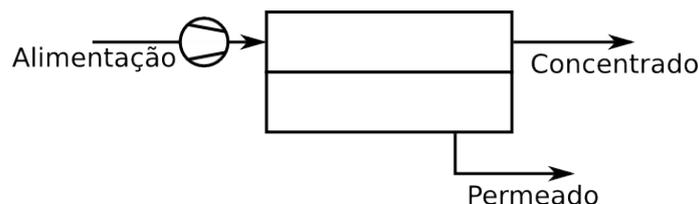


Figura 2.11: Processo de purificação do biogás em um único estágio (DENG e HÄGG, 2010).

Os parâmetros que caracterizam o processo em um único estágio são: as con-

dições de operação (pressão, temperatura, vazão de gás e concentração de  $\text{CO}_2$ ), a membrana (seletividade, permeabilidade e área) e o desempenho da separação (pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ ). A Figura 2.12 ilustra estes parâmetros.

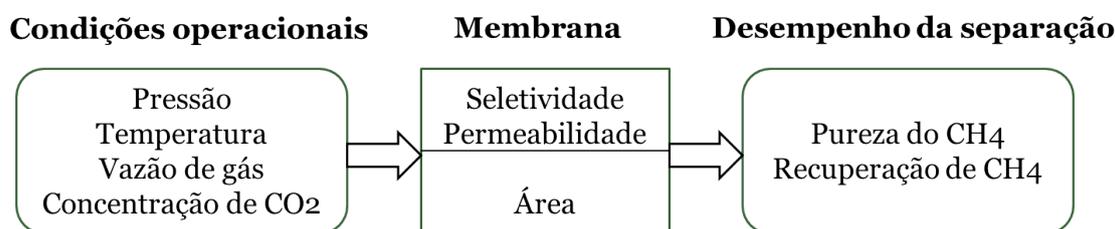


Figura 2.12: Parâmetros do processo em um único estágio (ZHAO *et al.*, 2012).

HARASIMOWICZ *et al.* (2007) realizaram testes em um módulo comercial de fibra oca com membranas de poliimida. O processo foi operado em um único estágio. Partindo-se da composição de alimentação equimolar de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , os autores obtiveram 89,5 % de  $\text{CH}_4$  no concentrado, porém o permeado ainda continha 10,5% de  $\text{CH}_4$ . A vazão de alimentação era de  $100 \text{ Ndm}^3/\text{h}$ , com vazões de permeado e concentrado iguais a  $50 \text{ Ndm}^3/\text{h}$ . A pressão de alimentação era de 6 bar, com aplicação de vácuo no permeado.

MOLINO *et al.* (2013) operaram uma planta piloto contendo um módulo comercial de fibra oca com membranas de poli(eter eter cetona) (PEEK). Os resultados experimentais em um único estágio mostraram que é preciso uma elevada diferença de pressão entre o gás de alimentação e o permeado para se obter purezas maiores do que 95%. À medida que a pureza aumenta, o grau de recuperação de  $\text{CH}_4$  diminui para o processo em um estágio. Assim, os autores recomendaram o uso de um estágio suplementar.

Com base na discussão acima, pode-se concluir que a operação em multiestágios deve ser aplicada nos processos de purificação do biogás, a fim de reduzir a perda de  $\text{CH}_4$  e obter alta pureza no produto. Em arranjos de dois estágios como o da Figura 2.13, o primeiro estágio remove  $\text{CO}_2$  da corrente de alimentação e tem seu permeado enviado como alimentação para o segundo estágio. A corrente de concentrado do segundo estágio contém uma concentração elevada de  $\text{CH}_4$  e é reciclada para a alimentação do primeiro estágio, reduzindo a perda de  $\text{CH}_4$ .

DENG e HÄGG (2010) realizaram um estudo de simulação do processo de purificação do biogás utilizando uma blenda polimérica de polivinilálcool (PVA) e polivinilamina (PVAm). As simulações foram realizadas em arranjos com dois estágios para uma mistura contendo 35% de  $\text{CO}_2$  e 65% de  $\text{CH}_4$ . O processo considerado ótimo do ponto de vista energético e de área de membrana requerida tinha pressão de alimentação de 20 bar no primeiro estágio e 10 bar no segundo estágio, com permeado na pressão de 1 bar e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . O processo permitiu a obtenção

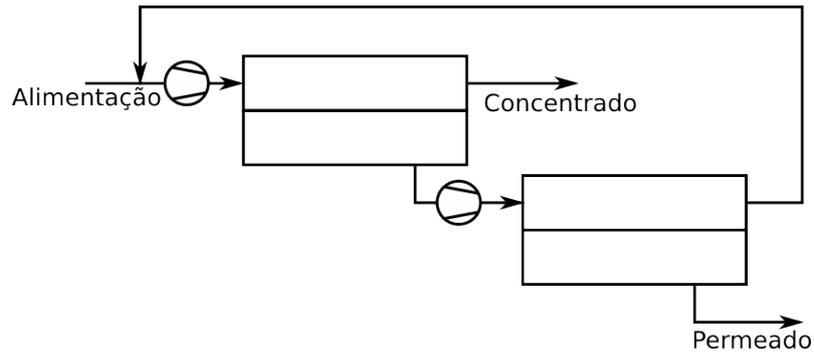


Figura 2.13: Processo de purificação do biogás em dois estágios (DENG e HÄGG, 2010).

de  $\text{CH}_4$  com pureza de 98%, e recuperação de 99% do  $\text{CH}_4$ . Os custos de produção do biogás purificado, levando em conta o gasto energético dos compressores e o envio para a rede de gás natural a 40 bar, mostraram-se favoráveis e inferiores ao preço do gás natural.

O processo patenteado pela Evonik (UNGERANK *et al.*, 2015), representado na Figura 2.14 utiliza membranas poliméricas de poliimida com seletividade ao  $\text{CO}_2$  em mistura superior a 45. No primeiro estágio o  $\text{CO}_2$ , presente em composição inicial de 50% em volume, é removido do  $\text{CH}_4$ . A corrente de retido alimenta o segundo estágio, obtendo-se a pureza final para o  $\text{CH}_4$ . A fim de aumentar a recuperação de  $\text{CH}_4$ , o permeado do segundo estágio é reciclado para a alimentação do primeiro estágio. Com o mesmo objetivo, o permeado do primeiro estágio alimenta um terceiro estágio e a corrente do retido deste estágio também é reciclada para a alimentação do primeiro estágio. A força motriz para a permeação do terceiro estágio é obtida mantendo o permeado do primeiro estágio pressurizado. Esta combinação permite atingir uma composição de  $\text{CH}_4$  de 98,5% e uma recuperação de 99,5%.

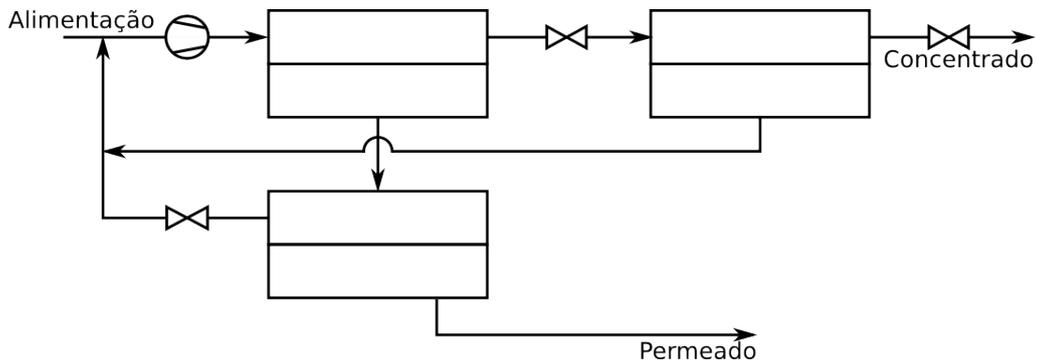


Figura 2.14: Processo de purificação do biogás em três estágios (UNGERANK *et al.*, 2015).

## 2.3 Contactores com membranas

Os contactores com membranas têm grande potencial no processo de absorção de  $\text{CO}_2$ , especialmente quando combinados com um absorvente químico (ZHANG *et al.*, 2013). Na separação de  $\text{CO}_2$  os contactores atuam como uma interface de um sistema gás-líquido, sendo que de um lado flui o gás a ser purificado e do outro lado, o líquido absorvente, conforme ilustrado na Figura 2.15. No caso das membranas microporosas, a seletividade do processo é dada pelo absorvente, e não pela membrana.

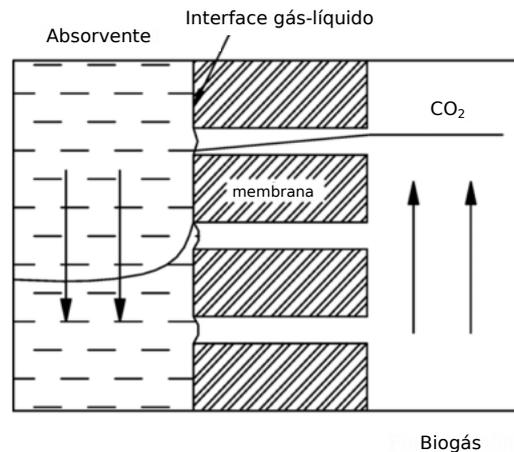


Figura 2.15: Princípio de funcionamento do contactor com membranas (YAN *et al.*, 2007).

Um processo de separação por absorção consiste na transferência de uma ou mais espécies da fase gasosa para a fase líquida. O processo pode ser classificado como de absorção física ou química. A absorção física se baseia na dissolução do gás na fase líquida, enquanto que a absorção química se baseia na reação química do gás com a fase líquida.

Tradicionalmente, as operações unitárias de absorção líquido-líquido e gás-líquido são realizadas em torres ou colunas. O maior desafio nesses processos é projetar e operar os equipamentos de forma a maximizar a taxa de transferência de massa, o que ocorre por meio da maximização da área de contato entre as fases. Nas colunas empacotadas isso requer a seleção criteriosa do material do recheio e a distribuição uniforme do fluido antes da entrada no leito empacotado. Uma desvantagem significativa dos sistemas convencionais é a interdependência das duas fases, o que pode levar a problemas tais como a formação de emulsão, inundação e espumas (GABELMAN e HWANG, 1999).

Os contactores com membranas oferecem uma série de vantagens com relação às técnicas convencionais (GABELMAN e HWANG, 1999). Primeiramente, a área disponível para a transferência de massa é constante e conhecida. Esta caracterís-

tica faz com que o desempenho seja previsto mais facilmente em comparação aos processos convencionais. Em colunas empacotadas, mesmo que a densidade de empacotamento seja conhecida, geralmente é difícil determinar a fração da área que está sendo usada efetivamente.

Outra vantagem relevante é a independência entre as vazões dos dois fluidos. Isso faz com que o problema de inundação seja contornado. Uma vez que não há dispersão de um fluido no outro, também é evitada a formação de emulsão e espumas.

Os contactores com membranas oferecem uma área de contato por unidade de volume maior que os processos de absorção convencionais. Com isso, podem ser mais eficientes e o tamanho das unidades pode ser reduzido de 63-65%. A Tabela 2.4 compara a superfície específica de alguns contactores.

Tabela 2.4: Densidade de empacotamento de alguns contactores (YAN *et al.*, 2007)

Contactor	Superfície específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
Coluna de bolhas	1-10
Coluna empacotada	100-800
Coluna agitada mecanicamente	50-150
Coluna de bandejas	10-100
Contactor com membranas	500-3000

Além das vantagens supracitadas, o funcionamento dos contactores não depende do campo gravitacional, o que faz com que os mesmos possam operar em qualquer posição.

Por outro lado, o processo de contactores com membranas possui algumas desvantagens (GABELMAN e HWANG, 1999). Uma delas é a resistência adicional à transferência de massa introduzida pela membrana. Entretanto, esta resistência nem sempre é significativa, e existem ações que podem ser tomadas para minimizá-la. Outra desvantagem é a formação de caminhos preferencias que podem ocorrer no lado do casco, resultando em perdas de eficiência. Para amenizar este problema deve-se melhorar o projeto do módulo.

### 2.3.1 Efeito de molhamento

Um fenômeno a ser evitado no processo é o molhamento dos poros da membrana. Quando os poros estão cheios ou parcialmente cheios com o líquido, a resistência à transferência de massa aumenta significativamente devido à resistência adicional da fase líquida estagnada no interior dos poros (ZHANG *et al.*, 2013). Por isso, a hidrofobicidade da superfície da membrana deve ser melhorada para evitar o molhamento.

A pressão mínima de molhamento, acima da qual o líquido pode penetrar nos poros da membrana é dada pela equação de Laplace (FRANKEN *et al.*, 1987):

$$\Delta P = \frac{4\sigma_L \cos \theta}{d_{max}} \quad (2.12)$$

onde  $\Delta P$  é a pressão mínima de molhamento,  $\sigma_L$  é a tensão superficial do líquido,  $\theta$  é o ângulo de contato entre a fase fluida e a membrana e  $d_{max}$  é o diâmetro de poro máximo da membrana.

A Equação (2.12) indica que, para que a pressão de molhamento seja elevada, a membrana deve ser hidrofóbica, possuir um ângulo de contato o maior possível e ter uma distribuição de tamanho de poros estreita, com tamanho de poro máximo relativamente pequeno. A membrana deve também possuir uma porosidade elevada para minimizar a resistência ao processo de transferência de massa.

Com o objetivo de entender melhor o molhamento em contactores com membranas, WANG *et al.* (2005) desenvolveram um modelo teórico para a absorção de CO<sub>2</sub> em água no modo molhado e não molhado. Além disso, foram realizados estudos experimentais utilizando um módulo de PP com o absorvente DEA, ao longo de três meses. Os resultados da simulação mostraram que a taxa de absorção de CO<sub>2</sub> é seis vezes maior no modo não molhado do que no modo molhado. A redução do coeficiente global de transferência de massa atingiu 20% ainda que os poros da membrana apresentassem apenas 5% de molhamento, nos 4 dias iniciais de operação. Após esse período não houve mais alterações de desempenho. MAVROUDI *et al.* (2006) também observaram a queda do fluxo em testes de longa duração. O fluxo inicial foi restaurado pela secagem dos poros da membrana com nitrogênio, indicando que o molhamento é reversível.

Algumas formas de evitar o molhamento são citadas a seguir (ZHANG *et al.*, 2013); (LI e CHEN, 2005):

- 1. Utilização de membranas hidrofóbicas:** Como os absorventes usados são, em geral, soluções aquosas, o uso de membranas hidrofóbicas implica em ângulos de contato maiores e, por consequência, minimiza o molhamento;
- 2. Modificação hidrofóbica da superfície:** A aplicação de uma camada mais hidrofóbica nas membranas hidrofóbicas existentes pode prevenir o molhamento dos poros da superfície. Vários estudos foram realizados visando o aumento da hidrofobicidade da membrana, dado que existe uma grande variedade de técnicas de modificação da superfície.
- 3. Uso de membranas compostas :** Membranas com cobertura densa e suporte microporoso previnem o molhamento. A camada densa deve ser altamente permeável aos componentes gasosos que se quer separar, além de ser suficientemente hidrofóbica.

**4. Escolha de líquidos com tensão superficial adequada:** líquidos com baixa tensão superficial tendem a penetrar mais facilmente nos poros da membrana devido à menor pressão capilar.

**5. Otimização das condições de operação:** a pressão do líquido deve ser mantida acima da pressão do gás de forma a prevenir a formação de bolhas. Entretanto, a operação de longo prazo com pressão do líquido elevada pode causar o molhamento da membrana.

### 2.3.2 Modelos de transporte

O processo de transferência de massa consiste em três etapas consecutivas: difusão da fase gás para a superfície da membrana; difusão através dos poros da membrana e dissolução ou reação no líquido absorvente. Assim, o coeficiente global de transferência de massa ( $K$ ) pode ser expresso por um modelo de resistências em série (LI e CHEN, 2005):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_g \frac{d_e}{d_i}} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{mEk_L} \quad (2.13)$$

O fator de reação  $E$  é dado pela razão entre o fluxo do componente gasoso na fase líquida com reação química e fluxo do mesmo componente na fase líquida com absorção física (LI e CHEN, 2005):

$$E = \frac{J_{quim}}{J_{fis}} \quad (2.14)$$

A Equação (2.13) é baseada nas seguintes considerações:

1. O sistema está em estado estacionário.
2. O equilíbrio foi atingido na interface entre os fluidos.
3. A transferência de massa entre as fases gás-líquido resulta da difusão em um filme. Não há gradiente de velocidade na zona de transferência de massa.
4. O efeito de curvatura na superfície da membrana é negligenciável para a transferência de massa.
5. A distribuição de tamanho de poros e a espessura da membrana são uniformes.
6. O líquido é homogêneo.
7. A força motriz para a absorção física e química é a mesma.

É importante mencionar que a Equação (2.13) tem várias limitações quando aplicada a contactores com membrana. A homogeneidade do líquido não pode ser assegurada. Ademais, o fator de reação pode conter diversos erros, pois nem sempre se pode garantir que a força motriz se mantém nos dois tipos de absorção.

Dado isso, o coeficiente global pode ser estimado de forma mais conveniente a partir de sua definição (HINES e MADDOX, 1985):

$$J_i = k_G \Delta C_i \quad (2.15)$$

onde  $k_G$  é o coeficiente de transferência de massa global com base na fase líquida.

Outra definição possível é a do coeficiente de transferência de massa global do componente com base na fase gás (HINES e MADDOX, 1985):

$$J_i = k_y \Delta y_i \quad (2.16)$$

onde  $k_y$  é o coeficiente de transferência de massa do componente com base na fase gás.

### 2.3.3 Módulos

Algumas características que influenciam no desempenho dos módulos de fibra oca utilizados como contactores com membranas são:

1. Arranjo espacial das fibras — as fibras devem estar distribuídas de maneira uniforme.
2. Densidade de empacotamento
3. Direção do fluxo — pode ser em paralelo ou contra-corrente.
4. Direção do fluxo das fases — os módulos são classificados em módulos de fluxo longitudinal e módulos de fluxo cruzado.

Nos módulos de fluxo longitudinal, as fases líquida e gás escoam paralelamente entre si, podendo operar em paralelo ou em contra-corrente. Um desenho esquemático deste módulo é apresentado na Figura 2.16. A vantagem deste tipo de módulo é a simplicidade de fabricação. Porém, a principal desvantagem é apresentar uma baixa eficiência na transferência de massa, quando comparado ao módulo de fluxo cruzado.

O que diferencia os módulos de fluxo cruzado dos módulos de fluxo longitudinal é a presença de chicanas, conforme mostra a Figura 2.17. As chicanas melhoram a transferência de massa, pois minimizam a formação de caminhos preferenciais e fazem surgir um componente de velocidade perpendicular à superfície da membrana.

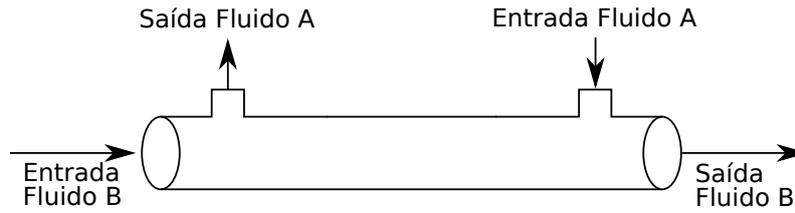


Figura 2.16: Diagrama esquemático de um módulo de fluxo longitudinal (LI e CHEN, 2005).

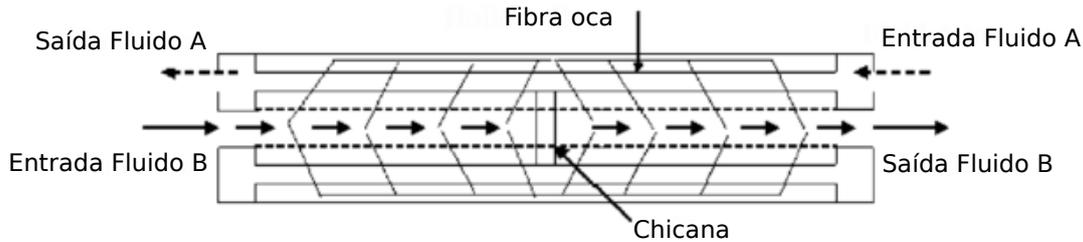


Figura 2.17: Diagrama esquemático de um módulo de fluxo cruzado (LI e CHEN, 2005).

### 2.3.4 Materiais para a membrana

Conforme discutido anteriormente, os materiais para a membrana nos contactos devem ser hidrofóbicos para evitar o molhamento dos poros. Os polímeros mais usados nesta aplicação são o polipropileno (PP) e o politetrafluoretileno (PTFE) (ZHANG *et al.*, 2013).

Os módulos microporosos de PP têm sido usados devido a seu baixo custo e por estarem disponíveis comercialmente. Porém, o desempenho é comprometido quando são empregados absorventes de baixa tensão superficial (RAJABZADEH *et al.*, 2009).

Já as membranas microporosas de PTFE são muito hidrofóbicas e apresentam bom desempenho e estabilidade, com baixa tendência ao molhamento. No entanto, apresentam a desvantagem de ter um custo mais elevado em comparação aos demais materiais.

Outro material polimérico hidrofóbico, que possui boa resistência térmica e química e vem sendo testado é o fluoreto de polivinilideno (PVDF). Todavia, alguns estudos mostraram que o PVDF não mantém o desempenho a longo prazo. Por exemplo, KHAISRI *et al.* (2009) observaram uma redução da absorção de CO<sub>2</sub> de 33% neste material após 40 horas de operação, ao passo que a membrana de PTFE manteve o fluxo de absorção durante 60 horas seguidas de operação.

## 2.3.5 Absorventes

Vários líquidos absorventes tem sido estudados experimentalmente. Estes incluem a água e soluções aquosas de NaOH, KOH, aminas e sais de aminoácidos.

Os principais critérios de escolha do absorvente a ser utilizado são (LI e CHEN, 2005): alta reatividade com o CO<sub>2</sub>, baixa tensão superficial, compatibilidade química com o material da membrana, boa estabilidade térmica e facilidade de regeneração. A facilidade de regeneração é importante para que o processo seja economicamente viável.

A seguir são descritos os absorventes mais comuns e as reações envolvidas.

### 2.3.5.1 Água

O CO<sub>2</sub> é solúvel em água, na qual mais de 99% se mantém como gás dissolvido e menos de 1% como ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). O H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se dissocia parcialmente em H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

A solubilidade do CO<sub>2</sub> em água é dada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Solubilidade do CO<sub>2</sub> na água em função da temperatura para pressão parcial de CO<sub>2</sub> de 1 atm.

T (°C)	Solubilidade (mol CO <sub>2</sub> / kg H <sub>2</sub> O)
0	0,077
10	0,064
20	0,0393
30	0,0302
40	0,0241
50	0,0198

As reações que ocorrem quando da dissolução de CO<sub>2</sub> em água podem ser escritas da seguinte forma (KNOCHE, 1981):



Assim, a concentração total de CO<sub>2</sub> presente em solução é dada por:

$$C_{\text{total}} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

É importante ressaltar que, em função do pH da água, o equilíbrio formado pela dissolução do CO<sub>2</sub> se desloca, favorecendo a formação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em pH mais baixo, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em pH em torno do neutro e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em pH elevado, conforme ilustrado no gráfico da Figura 2.18.

A regeneração da água que contém CO<sub>2</sub> dissolvido pode ser realizada através da passagem por um tanque de flash (PETERSSON e WELLINGER, 2009). Nesse

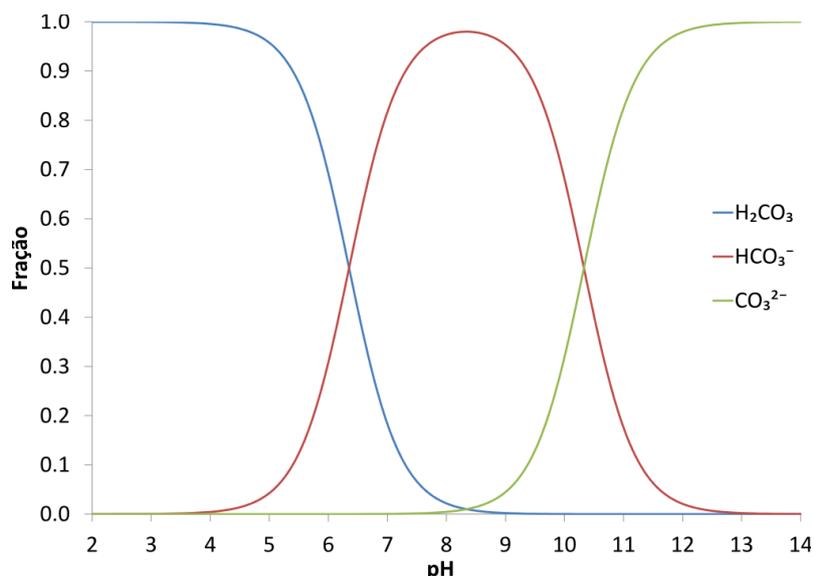
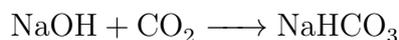


Figura 2.18: Equilíbrio ácido-base do CO<sub>2</sub> dissolvido em água

processo ocorre a despressurização, que move o equilíbrio para o lado da formação dos reagentes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), fazendo com que o CO<sub>2</sub> se desprenda da solução.

### 2.3.5.2 NaOH

Para o absorvente NaOH, a reação que ocorre durante a absorção do CO<sub>2</sub> é a seguinte:



Embora apresente alta eficiência como absorvente, o NaOH não possui um método de regeneração bem estabelecido, e, devido a isso, não é muito utilizado em processos industriais.

Porém, alternativas de regeneração do NaOH vem sendo estudadas. BACIOCCHI *et al.* (2013) testou em planta piloto um processo inovador no tratamento do biogás que permite a regeneração do NaOH com Ca(OH)<sub>2</sub>. O processo é baseado no tratamento de recuperação de soda cáustica, que já é usado em muitas aplicações industriais, tal como no processo Kraft da indústria de papel para produzir o carbonato de cálcio precipitado, e no processo de abrandamento aplicado nos sistemas de tratamento de água. Embora o processo de regeneração testado tenha se mostrado tecnicamente viável para aplicação no tratamento do biogás, a eficiência ficou limitada aos valores máximos de 50 a 60% e ainda precisa ser otimizado para ser aplicado em escala industrial.

### 2.3.5.3 Aminas

Historicamente, as aminas mais utilizadas como absorventes de CO<sub>2</sub> nos processos industriais são a metildietanolamina (MDEA), dietanolamina (DEA) e monoetanolamina (MEA) (BAUER *et al.*, 2013).

A seguinte reação ocorre quando da absorção do CO<sub>2</sub> por DEA (KESHAVARZ *et al.*, 2008):



Onde  $R$  é o radical orgânico, que não está especificado nas equações.

A absorção é favorecida a temperaturas baixas do ponto de vista termodinâmico (a solubilidade do CO<sub>2</sub> em água aumenta com o decréscimo da temperatura), porém a altas temperaturas do ponto de vista cinético (a taxa da reação aumenta com o aumento da temperatura). A dessorção ocorre por aquecimento e permite a regeneração da amina para reutilização no processo (PETERSSON e WELLINGER, 2009).

### 2.3.6 Estudos experimentais e de simulação

Diversos fatores influenciam no desempenho do processo de contactores com membranas, conforme mostrado de forma esquemática na Figura 2.19. Um dos fatores importantes é o material da membrana. Os parâmetros da fase líquida também são muito relevantes, dentre os quais se destacam a vazão ou velocidade de escoamento do líquido através do módulo, a natureza química e a concentração do absorvente empregado. Os parâmetros da fase gasosa que mais influenciam no desempenho são a pressão, a velocidade e a composição. Muitos estudos foram realizados investigando estes efeitos, conforme discutido a seguir.

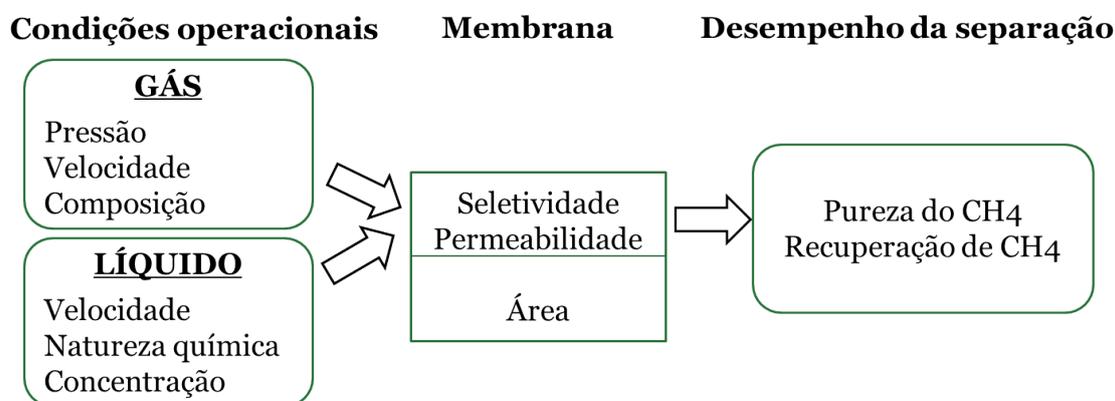


Figura 2.19: Parâmetros do processo de contactores com membranas.

AL-SAFFAR *et al.* (1997) realizaram experimentos utilizando contactores com membranas, com o objetivo de comparar módulos de fibra oca de membranas densas (PDMS) com microporosas (PP). Os módulos foram operados com o gás passando pelo lúmen e o absorvente líquido passando pelo casco. Este modo de operação foi baseado em estudos anteriores que afirmam que quando o gás passa pelas fibras a absorção é significativamente melhorada. Este comportamento pode ser atribuído à alta probabilidade da corrente de gás fluir na parte externa do tubo, melhorando a transferência para o líquido. Os líquidos empregados foram água e soluções aquosas de dietanolamina (DEA) em concentração de 10% em massa. A mistura gasosa continha 10% de CO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Segundo os autores, o uso de aminas aumentou significativamente a remoção de CO<sub>2</sub>. O desempenho das membranas microporosa e densa e foi praticamente equivalente, uma vez que a primeira apresentou maior fluxo e a segunda teve o baixo fluxo compensado por uma maior seletividade.

OZTURK e HUGHES (2012) também realizaram experimentos comparando uma membrana microporosa de PP com uma densa de PDMS. Suas conclusões, no entanto, diferiram das de AL-SAFFAR *et al.* (1997) no que diz respeito ao desempenho das membranas. Segundo o trabalho de OZTURK e HUGHES (2012), as membranas densas não só tiveram um menor fluxo, como apresentaram menor seletividade. Esse comportamento se fundamentou no fato de que a transferência de massa na membrana densa foi controlada pela própria membrana, tanto para o absorvente água quanto para as aminas testadas.

KRONEMBERGER (2007) utilizou contactores com membranas para controlar a concentração de oxigênio dissolvido no meio para a produção de biossurfactantes. Neste trabalho o autor concluiu que o uso de membranas compostas, ou seja, membranas microporosas cobertas com uma fina camada superficial de material denso, levava a uma maior capacidade de transferência de gás, se comparado ao uso de fibras microporosas simples.

AMARAL (2009) avaliou a remoção de CO<sub>2</sub> em contactores com membranas utilizando uma membrana microporosa de PP e uma membrana composta de PES com camada densa de PTFE. Os testes mostraram que o módulo de membrana composta foi mais eficiente que o de microporosa. O autor atribuiu esse fato a uma maior área disponível para a transferência de massa na membrana composta, uma vez que na membrana microporosa somente a área dos poros está disponível. Além do efeito do material da membrana, foram avaliados parâmetros como a vazão, pressão e temperatura do absorvente e a pressão da fase gasosa. O efeito da pressão da fase líquida teve pouca influência na absorção do CO<sub>2</sub>.

ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) estudaram a separação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a fim de verificar o potencial do processo. Os experimentos foram realizados em um módulo de PVDF. Os absorventes testados foram a água, o NaOH e a MEA. Foram testados

parâmetros operacionais, tais como o efeito da velocidade do gás e do líquido, a concentração de NaOH e a temperatura do absorvente. Ao aumentar-se a velocidade do líquido, observou-se um aumento na absorção de CO<sub>2</sub> pelo líquido, devido a um aumento no coeficiente de transferência de massa do gás na fase líquida. Sabe-se que a absorção física (utilização do absorvente água) possui menor eficiência que a absorção química. Assim, o fluxo de CO<sub>2</sub> para o absorvente NaOH na concentração de 1M foi aproximadamente seis vezes maior que o fluxo para o absorvente água. Além disso, quanto maior a concentração de NaOH, maior foi o fluxo de CO<sub>2</sub> obtido. Isto ocorreu porque o aumento da quantidade do reagente que estava absorvendo CO<sub>2</sub>, resultou em uma maior taxa de transferência de massa.

Ao comparar absorventes químicos entre si, ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) obtiveram um maior fluxo para o NaOH do que para a MEA a uma mesma concentração. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que a constante da taxa de reação do CO<sub>2</sub> com a hidroxila é maior que a do CO<sub>2</sub> com a MEA. AMARAL (2009) comparou o fluxo de CO<sub>2</sub> com NaOH e DEA nas mesmas condições de operação e chegou às mesmas conclusões.

YAN *et al.* (2007) avaliaram o efeito da temperatura do absorvente. Ao utilizar a água, o fluxo de CO<sub>2</sub> decresceu com o aumento da temperatura, devido ao decréscimo da solubilidade do gás. Para os absorventes químicos, o autor comentou que ao aumentar a temperatura existe a competição entre o aumento da taxa de reação química e da difusão, que favorecem o processo, com o decréscimo da solubilidade do CO<sub>2</sub> e o aumento da pressão de vapor do absorvente, que diminuem a eficiência da absorção.

MARZOUK *et al.* (2012) trataram uma mistura contendo CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub> utilizando contactores de fibra oca de PTFE e PFA, com os absorventes água, NaOH, MEA, DEA e DETA. Foi avaliado o efeito da pressão do gás de alimentação até 50 bar. Os resultados indicaram que os fluxos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foram maiores ao aumentar a pressão do gás de entrada, tanto para os absorventes químicos quanto para a água. No estudo de RONGWONG *et al.* (2012), que também avaliaram o processo de contactores com membranas para uma mistura contendo CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub>, os resultados experimentais mostraram que os fluxos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foram maiores com MEA do que com água, comprovando novamente a maior eficiência do absorvente químico em comparação ao físico. Um aumento na concentração do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa implicou num fluxo menor para o H<sub>2</sub>S. Isso foi explicado pelo aumento da força motriz para o CO<sub>2</sub>, que se dissolvia e reagia em maior quantidade, aumentando o consumo de absorvente e causando uma redução na absorção de H<sub>2</sub>S, que estava presente em pequenas quantidades. Além disso, os autores atribuíram o menor fluxo de H<sub>2</sub>S ao deslocamento do equilíbrio da reação de H<sub>2</sub>S e MEA para o lado da descomplexação, pela influência da MEA protonada resultante da reação

com CO<sub>2</sub>.

MCLEOD *et al.* (2013) mediram as perdas de CH<sub>4</sub>, alimentando uma mistura contendo 60% de CH<sub>4</sub> e 40% de CO<sub>2</sub> num módulo de PP. Ao utilizar o absorvente água, o processo era controlado pela velocidade do líquido e as perdas encontradas foram de aproximadamente 5,2% para altas vazões de líquido. Ao utilizar o NaOH como absorvente, o processo era controlado pela velocidade do líquido e as perdas obtidas foram de apenas 0,1% para altas vazões de líquido.

Os estudos recentes tem se concentrado cada vez mais na modelagem matemática do processo de contactores com membranas e na comparação dos resultados da simulação com dados experimentais.

YAN *et al.* (2014) simularam a purificação do biogás com contactores utilizando um método de fluidodinâmica computacional (CFD) em 2D, com operação no modo não molhado. Os efeitos dos parâmetros do líquido foram examinados, mostrando que o fluxo e remoção de CO<sub>2</sub> eram favorecidos com velocidades e concentrações do absorvente elevadas. Diversos absorventes foram testados, com eficiência de absorção PA > MEA > DEA > TEA > H<sub>2</sub>O. O aumento da velocidade do gás causou aumento no fluxo de CO<sub>2</sub>, porém fez diminuir o seu percentual de remoção. MEH-DIPOURGHAZI *et al.* (2015) também desenvolveram um modelo em 2D e avaliaram o efeito da velocidade do líquido e do gás, chegando a conclusões semelhantes às de YAN *et al.* (2014). Na mesma linha de trabalho, FAZAELI *et al.* (2015) também utilizaram CFD e avaliaram o efeito da velocidade e concentração do absorvente glicinato de tetrametilamônio, observando os efeitos já comentados anteriormente para o trabalho de YAN *et al.* (2014).

LOCK *et al.* (2015) realizaram simulações no simulador de processos Aspen HYSYS incluindo a avaliação econômica para o escoamento radial, em contracorrente e concorrente. O estudo indicou que nem sempre a configuração de melhor desempenho se traduz na mais econômica, sendo necessária uma avaliação criteriosa em diferentes condições de operação. Em situações de permeação muito elevada, áreas de membrana maiores podem ser obtidas, além de perdas de hidrocarboneto e gastos de energia que aumentam os custos.

GOYAL *et al.* (2015) desenvolveram um modelo para a absorção com DEA utilizando um módulo de PP, considerando o efeito de molhamento. Um mecanismo de molhamento foi formulado assumindo que os poros da membrana pudessem ser modelados como capilares cilíndricos. O desempenho com relação ao fluxo de CO<sub>2</sub>, coeficiente global de transferência de massa e eficiência de remoção foi analisado em diversas condições de operação, variando a concentração do absorvente, a hidrodinâmica, a pressão, a temperatura e as características da membrana. CUI *et al.* (2015), por sua vez, desenvolveram um modelo cinético para prever a distribuição do molhamento ao longo da fibra oca e o molhamento médio em função do tempo. Foram

realizados experimentos com o adsorvente DEA e módulos de PVDF e PP. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo cinético e mostraram que a adsorção do soluto na parede livre do poro controlava o molhamento.

# Capítulo 3

## Metodologia Experimental

### 3.1 Permeação de gases

#### 3.1.1 Mistura gasosa

A mistura gasosa utilizada nos testes foi preparada em linha no momento do teste, utilizando os gases  $\text{CH}_4$  (99,995% de pureza) e  $\text{CO}_2$  (99,99% de pureza), ambos fornecidos pela Linde.

Foram realizados testes de permeação com os gases puros para determinação da seletividade ideal, além de testes com misturas, nas quais as composições volumétricas foram de 20, 40, 50, 60 e 80% de  $\text{CO}_2$ . Os diferenciais de pressão aplicados entre a alimentação e o permeado nos testes de permeação foram de 6, 11 e 16 bar.

#### 3.1.2 Membranas

As membranas selecionadas para os experimentos foram as seguintes:

1. Membrana composta comercial de acetato de celulose;
2. Filme denso de polidimetilsiloxano — PDMS — preparado em laboratório.

A verificação da morfologia da membrana composta de acetato de celulose foi feita por microscópio eletrônico de varredura (Quanta 200, Fei Company) do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ).

O filme de PDMS foi preparado pesando-se 30g de solução polimérica RTV615A e 3g de reticulante RTV615B (ambos fabricados pela Momentive). Os dois componentes foram misturados com auxílio de um bastão de vidro, até que a composição ficasse homogênea. A mistura resultante foi colocada num dessecador fechado sob vácuo por aproximadamente 1 hora, com o objetivo de eliminar as bolhas de ar. A

seguir, a solução foi vertida sobre uma placa de Teflon retangular para produzir um filme de espessura uniforme, utilizando uma faca de espalhamento de aço inox.

### 3.1.3 Unidade de teste e metodologia

Os testes de permeação com os gases puros e com as misturas gasosas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  foram realizados no sistema automatizado apresentado na Figura 3.1 cujo fluxograma é mostrado na Figura 3.2. Os parâmetros de realização do teste foram ajustados através de um painel de controle supervisorio mostrado na Figura 3.3, necessitando da intervenção manual somente no momento de inserir a membrana no interior da célula de permeação.



Figura 3.1: Sistema de permeação de gás utilizado nos experimentos

O sistema de permeação de gás permitiu o ajuste da composição e vazão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  na mistura de alimentação através dos controladores de fluxo mássico MFC-1 e MFC-2. O controle da pressão de alimentação foi realizado pela válvula VSP-1. O sistema continha três células de permeação (C1, C2 e C3) que podiam ser operadas independentemente. Assim, foi possível a realização de até três testes simultaneamente, porém compartilhando a mesma mistura gasosa de alimentação. Um banho isotérmico cujo líquido circulava na parte exterior das células fez o controle de temperatura durante os testes de permeação. As células de permeação foram operadas

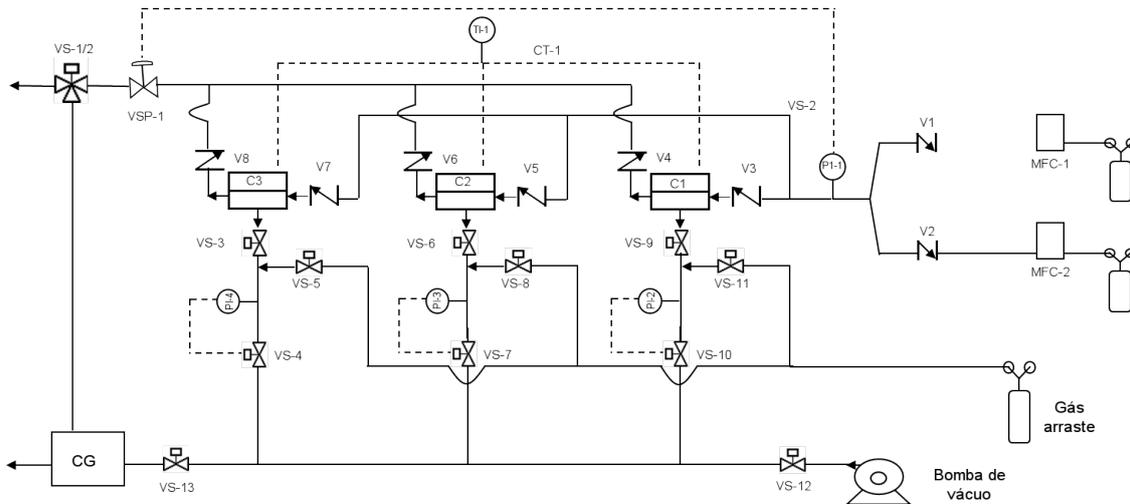


Figura 3.2: Fluxograma do sistema de permeação de gás

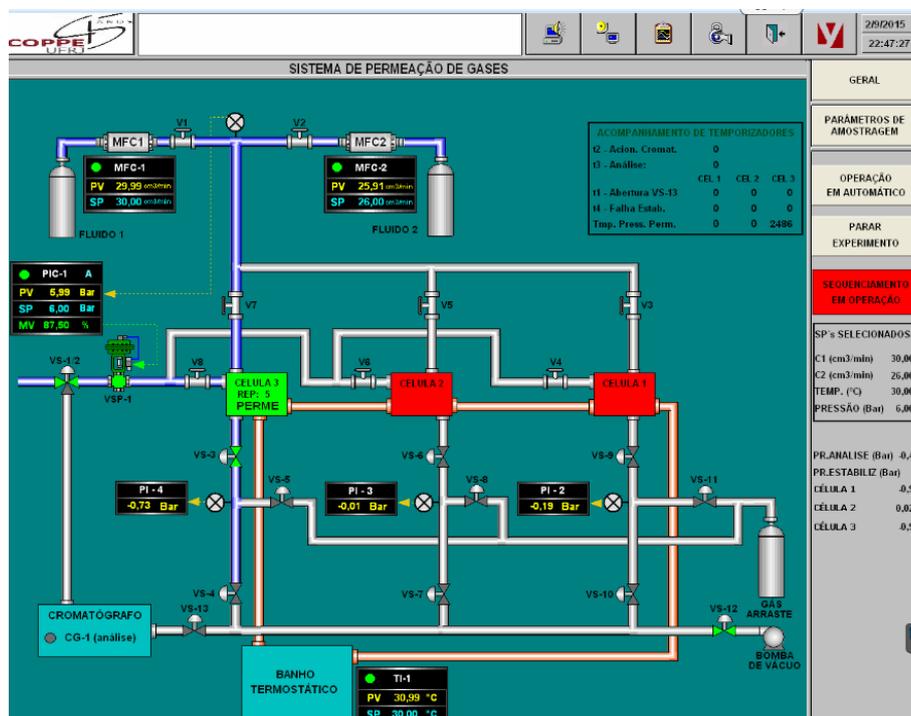


Figura 3.3: Tela principal do painel de controle supervisor do sistema de permeação de gás

com membranas planas de pequena área. O sistema de coleta do permeado continha as válvulas VS-3 a VS-13; os sensores de pressão PI-2, PI-3 e PI-4; uma bomba de vácuo e gás de arraste (Hélio).

O procedimento de teste de permeação de gás consistiu, inicialmente, em colocar uma amostra de membrana plana no interior da célula e garantir que o sistema não tivesse vazamentos. A verificação da vedação do sistema foi feita aplicando vácuo no sistema do permeado e observando se o vácuo foi atingido corretamente e mantido. A seguir, ajustou-se a vazão, composição e pressão da alimentação e a temperatura do teste. Nos testes com misturas, a análise da composição da alimentação foi realizada num cromatógrafo gasoso instalado em linha com o sistema de permeação. A vazão utilizada para cada gás foi baixa, entre 10 e 40 mL/min, uma vez que o objetivo foi apenas manter constante a composição da alimentação na superfície da membrana, através da circulação contínua de gás. Atingidos os parâmetros da alimentação e a temperatura, o teste pôde ser iniciado no item do painel de controle “Iniciar experimento”. Durante o teste ocorreram as seguintes etapas, descritas para o caso em que somente a célula 3 estivesse operando para facilitar o entendimento:

1. Abertura da VS-12, VS-3 e VS-4 para a aplicação de vácuo no sistema de coleta do permeado;
2. Início da permeação pelo fechamento da VS-4, mantendo-se aberta a VS-3;
3. Monitoramento pelo PI-4 da pressão ao longo do tempo, sendo que a pressão do permeado aumentou à medida que ocorreu a permeação;
4. Atingimento do limite de pressão escolhido para o final da corrida de permeação. Os valores finais de pressão do permeado variaram para cada teste, podendo ir de 0,7 até 1,3 bar;
5. Abertura da válvula VS-5 para permitir a entrada do gás de arraste no sistema de coleta do permeado;
6. Abertura da VS-4, VS-13 e injeção da corrente do permeado no cromatógrafo gasoso, que foi conectado em linha;
7. Terminada a análise do permeado pelo cromatógrafo, o experimento foi finalizado. A repetição do teste pôde ser programada para iniciar automaticamente por até 5 vezes.

A imagem externa do cromatógrafo gasoso utilizado nas análises dos testes com misturas gasosas é mostrada na Figura 3.4 e as especificações de operação são dadas na Tabela 3.1.



Figura 3.4: MicroCG

Tabela 3.1: Especificações do cromatógrafo gasoso

Cromatógrafo gasoso	MicroCG CP 4900, Varian
Coluna	PoraPLOT Q 10m
Temperatura do forno	60°C
Duração da corrida	1 min
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás de arraste	100 kPa

A medição da permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  puros e em mistura foi realizada para as membranas de acetato de celulose e PDMS na unidade de teste descrita anteriormente. As medidas das permeabilidades foram obtidas monitorando-se o aumento de pressão do lado do permeado com o tempo,  $dp^P/dt$ .

Para o cálculo do coeficiente de permeabilidade dos gases puros, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), utilizou-se a seguinte equação, válida para gás ideal:

$$\left(\frac{P}{\ell}\right)_i = \frac{dp_i^P}{dt} \frac{V_s}{A \Delta p_i} \frac{T_{\text{CNTP}}}{T p_{\text{CNTP}}} \quad (3.1)$$

onde  $(P/\ell)_i$  é a permeabilidade por unidade de comprimento ou permeância, dada em GPU<sup>1</sup>,  $dp_i^P/dt$  é a inclinação da curva da pressão em função do tempo, determinada a partir do experimento de permeação,  $V_s$  é o volume da célula de permeação,  $A$  é a área da célula de permeação,  $\Delta p_i$  é a diferença de pressão aplicada através da membrana,  $T$  é a temperatura na qual o experimento foi realizado,  $T_{\text{CNTP}}$  e  $p_{\text{CNTP}}$  são a temperatura e pressão nas CNTP.

A metodologia para determinar a permeabilidade para os gases em mistura con-

<sup>1</sup>1 GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

sistiu em isolar  $dp_i^P/dt$  na Equação (3.1), chegando-se a uma equação diferencial para cada componente da mistura:

$$\frac{dp_i^P}{dt} = \left(\frac{P}{\ell}\right)_i \frac{A}{V_s} \frac{TP_{CNTP}}{T_{CNTP}} (p_i^A - p_i^P) \quad (3.2)$$

Como a permeação inicia a partir do vácuo, a pressão do permeado no início do teste é nula, e pode-se aplicar a seguinte condição inicial:

$$p_i^P(t = 0) = 0 \quad (3.3)$$

A resolução da equação diferencial (3.2) fornece:

$$p_i^P(t) = p_i^A \left\{ 1 - \exp \left[ - \left(\frac{P}{\ell}\right)_i \frac{A}{V_s} \frac{TP_{CNTP}}{T_{CNTP}} t \right] \right\} \quad (3.4)$$

A Equação (3.4) representa o comportamento da pressão parcial de cada gás no permeado em função tempo. Como as misturas são compostas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , a variação da pressão total com o tempo é dada pela soma da variação da pressão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  com o tempo, ou seja:

$$p^P(t) = p_{\text{CO}_2}^A \left\{ 1 - \exp \left[ - \left(\frac{P}{\ell}\right)_{\text{CO}_2} \frac{A}{V_s} \frac{TP_{CNTP}}{T_{CNTP}} t \right] \right\} + p_{\text{CH}_4}^A \left\{ 1 - \exp \left[ - \left(\frac{P}{\ell}\right)_{\text{CH}_4} \frac{A}{V_s} \frac{TP_{CNTP}}{T_{CNTP}} t \right] \right\} \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) apresenta como incógnitas as permeâncias:  $(P/\ell)_{\text{CO}_2}$  e  $(P/\ell)_{\text{CH}_4}$ , que se quer determinar. A determinação foi realizada através do Solver do Microsoft Excel, por minimização dos quadrados. O método de minimização aplicado foi o Gradiente Reduzido Generalizado não linear, impondo como restrição que a seletividade calculada no final do teste fosse igual à obtida experimentalmente. A seletividade foi calculada a partir das composições do permeado e da alimentação, sendo que a composição do permeado foi obtida a partir dos dados estimados de pressão parcial.

O volume do sistema foi determinado previamente utilizando membranas de permeabilidade conhecida. A área de permeação foi medida na célula. A seletividade foi calculada em termos da razão entre as permeabilidades dos gases considerados. Os valores de permeabilidade e seletividade  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  para os gases puros e as misturas encontram-se no Capítulo 5.

## 3.2 Contactores

### 3.2.1 Reagentes e gases

Para a execução dos testes experimentais foram necessários os seguintes reagentes e gases:

1. Água destilada;
2. NaOH p.a. 98% de pureza, Vetec;
3. Dietanolamina (DEA) pura, 99% de pureza, Vetec;
4. CH<sub>4</sub> 99,995% de pureza, Linde;
5. CO<sub>2</sub> 99,99% de pureza, Linde.

### 3.2.2 Membranas e módulos

Foram testados três módulos de fibra oca, sendo dois comerciais e outro preparado no laboratório a partir de fibras comerciais. Os módulos comerciais selecionados foram:

1. Fiberflo, fabricado pela Minntech com membranas microporosas de polipropileno (PP);
2. Superphobic 2.5 x 8 fabricado pela Membrana-Charlotte com membranas compostas.

O módulo montado no laboratório (PES/PTFE) foi feito com membranas compostas comerciais da Innovative Membrane Systems. As fibras tinham suporte de polietersulfona (PES) e cobertura de politetrafluoretileno (PTFE). Para a confecção do módulo, as fibras foram dispostas longitudinalmente em tubo de PVC, inserindo resina epóxi (Adesivo Araldite 24h - Brascola) nas extremidades do tubo para adesão das fibras ao tubo e vedação do mesmo. A parte interna das fibras foi mantida aberta nas duas extremidades.

Os módulos são mostrados na Figura 3.5, enquanto que as especificações dos módulos e fibras estão descritas na Tabela 3.2.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5: Módulos utilizados nos experimentos: (a) membrana microporosa, (b) membrana composta de PES/PTFE, (c) membrana composta Superphobic

Tabela 3.2: Especificações das fibras e dos módulos selecionados para os experimentos

		Membrana microporosa	Membrana composta Superphobic	Membrana composta PES/PTFE
Módulo	Comprimento útil do módulo (cm)	10	20,32	17
	Número de fibras	≈ 2200	≈ 2503	50
	Área de membrana (m <sup>2</sup> )	0,2	1,25	0,0126
	Diâmetro hidráulico, casco (cm)	1,61	5	2,07
Fibras	Diâmetro externo (μm)	300	782	472
	Diâmetro interno (μm)	240	613	283
	Tamanho de poros (μm)	0,03	–	–
	Porosidade (%)	30	–	–
	Tortuosidade	2,6	–	–

### 3.2.3 Caracterização das membranas

A morfologia das fibras de PES/PTFE foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelas propriedades de transporte (permeabilidade e seletividade). As fibras do módulo Superphobic foram caracterizadas somente quanto às propriedades de transporte. As fibras de PP não foram caracterizadas.

#### 3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A verificação das morfologias das membranas compostas de PES/PTFE foi feita por microscópio eletrônico de varredura (Quanta 200, Fei Company) do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ). As membranas foram previamente imersas em nitrogênio líquido para assim, fraturá-las sem o risco de deformação da estrutura. Depois, as amostras foram colocadas em um suporte de latão sendo mantidas por fita adesiva de dupla face e então metalizadas com ouro em uma câmara de metalização a frio “sputtering” (JFC-1500, Jeol). Os resultados das imagens obtidas do MEV são mostrados no próximo Capítulo 5.

#### 3.2.3.2 Permeação de gás

Para caracterizar os módulos de membranas compostas PES/PTFE e Superphobic, permeou-se  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  separadamente através de um sistema de permeação. O fluxograma do sistema de permeação de gases é mostrado na Figura 3.6. O gás era alimentado no lúmen das fibras e o que permeou pelas membranas era medido por fluxímetro de bolhas. A pressão desejada foi ajustada na entrada do módulo. Os módulos foram avaliados segundo o fluxo de permeado e seletividade.

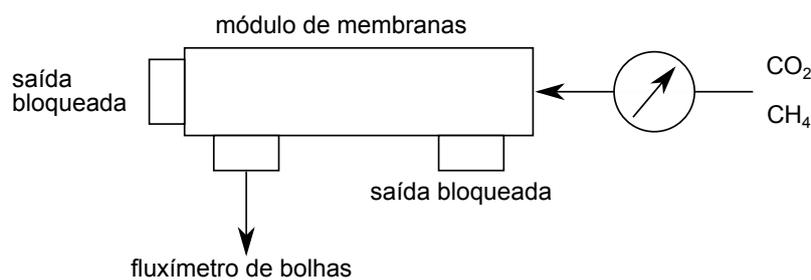


Figura 3.6: Fluxograma de permeação de gás do sistema de contactores com membranas

### 3.2.4 Unidade de teste e metodologia

O sistema de contactores com membranas utilizado nos experimentos continha os seguintes acessórios e instrumentos:

1. Tanque de acrílico de 1 L de volume;
2. Bomba de engrenagens Gear Pump Drive, Cole-Parmer;
3. Medidor de vazão de líquido em aço inox KDS-120, Heinrichs Messtechnik;
4. Fluxímetro de bolhas de 20 mL;
5. 2 Controladores de fluxo mássico 2179A, MKS Instruments;
6. Instrumento de ajuste dos controladores de fluxo mássico, MKS Instruments;
7. Controlador de temperatura Polystat, Cole-Parmer;
8. Agitador magnético M 21/1, Framo-Gerätechik;
9. 2 Manômetros de inox de 0 a 4 bar, Famabras;
10. 2 Manômetros de inox de 0 a 2 bar, Famabras;
11. Regulador de pressão em aço inox, Swargelok;
12. 2 válvulas tipo “3 vias” em aço inox, Swargelok;
13. 1 válvula tipo “esfera” em aço inox, Swargelok;
14. 1 válvula tipo “agulha” em aço inox, Hooke;
15. 1 válvula tipo “micrométrica” em aço inox, Swargelock;
16. Serpentina de aço inox  $\frac{1}{4}$ ”;
17. Tubulações de poliflor  $\frac{1}{4}$ ”;
18. Tubulações de aço inox  $\frac{1}{8}$ ”.

Os testes de absorção da mistura gasosa de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram realizados no sistema apresentado na Figura 3.7 cujo fluxograma é mostrado na Figura 3.8.

Primeiramente, 800 mL de absorvente eram adicionados no tanque de acrílico e colocados para recircular no sistema até que a temperatura desejada fosse atingida. Em seguida, a vazão de cada gás era ajustada no controlador de fluxo mássico com auxílio de um fluxímetro de bolhas para que se obtivesse a proporção volumétrica de interesse. Esta mistura gasosa, que consistia na corrente de alimentação, era então analisada por cromatografia gasosa. Feito isso, o gás era direcionado para o módulo de contactores e eram ajustadas simultaneamente a pressão da fase gasosa, bem como a vazão e a pressão da fase líquida. Reguladas a corrente de gás e a corrente de líquido, independentemente, na vazão e pressão desejada, a aquisição dos dados



Figura 3.7: Sistema de contactores com membranas

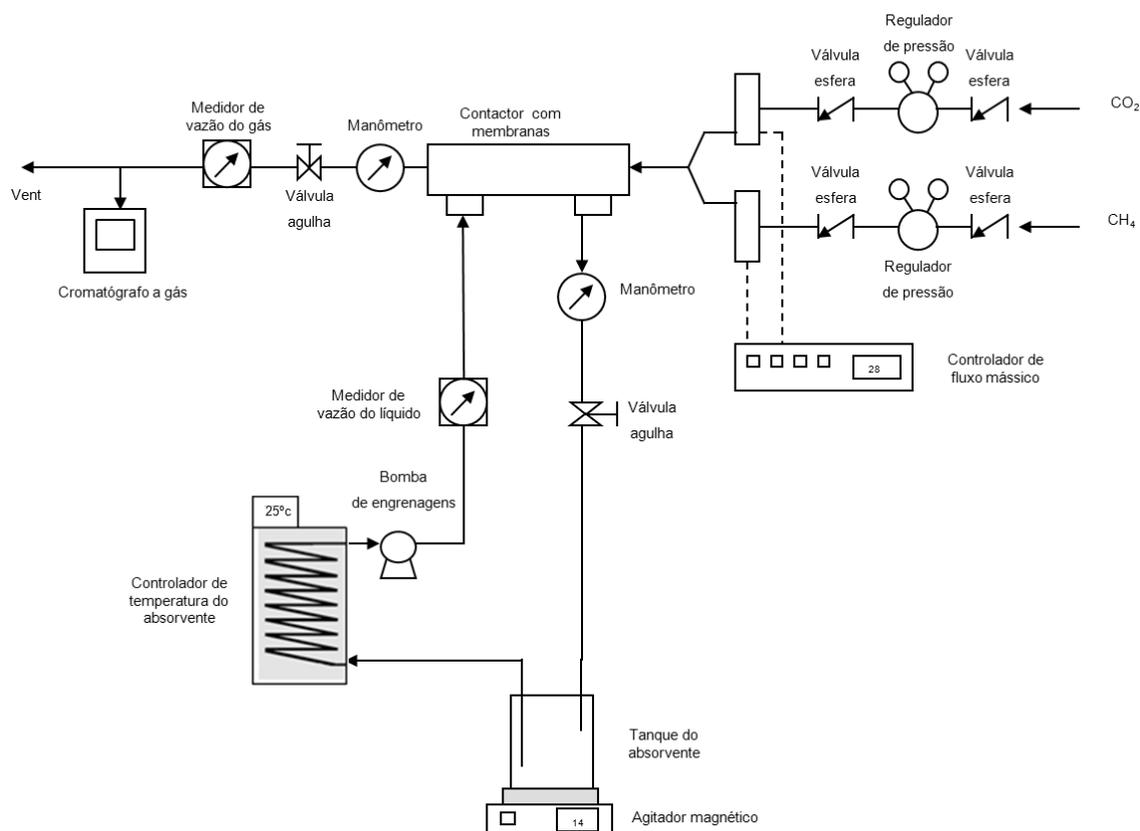


Figura 3.8: Fluxograma do sistema de contactores com membranas

de composição e vazão da corrente do concentrado era realizada após o atingimento do regime estacionário. Em todos os experimentos o líquido absorvente circulava pelo casco do módulo e o gás era alimentado nas fibras.

O absorvente se encontrava em circuito fechado: saía do tanque de acrílico, passava por uma serpentina imersa em um banho isotérmico e pelo módulo de contactores e, por fim, retornava para o tanque. O ajuste da vazão de líquido era realizado pela regulagem da bomba de engrenagens e sua medida era visualizada no medidor de vazão colocado após a saída da bomba. O ajuste da pressão da fase líquida era realizado por uma válvula do tipo “agulha” na saída do módulo de membranas. Manômetros instalados na entrada e na saída do módulo permitiam a leitura da pressão do líquido. No início de cada teste era realizada a lavagem com 200 mL de absorvente e ao final do teste o casco do módulo era esvaziado com auxílio da bomba. Este procedimento era adotado para evitar contaminações da solução absorvente com testes anteriores. Os absorventes testados foram água destilada e soluções aquosas de DEA e NaOH.

A entrada do gás no sistema era liberada por uma válvula tipo “esfera” e após essa válvula o gás passava por um regulador de pressão para manter a pressão estabilizada no sistema. Logo em seguida as 2 correntes de gás, onde uma continha  $\text{CO}_2$  e a outra  $\text{CH}_4$  passavam nos controladores de fluxo mássico. A mistura dos gases

era promovida pela passagem em um tubo de aço inox  $\frac{1}{4}$ " de 20 cm de comprimento recheado com esferas de vidro e, logo após, entrava no módulo de membranas. Para regular a pressão do gás, na saída do módulo foi colocado uma válvula tipo "agulha". Manômetros instalados na entrada e na saída do módulo permitiam a leitura da pressão do gás. Após sair do módulo, a corrente de gás (concentrado) tinha sua vazão e composição medidas periodicamente por um fluxímetro de bolhas e um cromatógrafo gasoso, respectivamente. A proporção da mistura gasosa sintética de alimentação foi fixada em 50% de cada gás, por se encontrar dentro da faixa de composição típica do biogás.

As medidas da composição da fase gasosa foram realizadas por cromatografia gasosa com o mesmo equipamento Micro-GC Varian CP-4900 utilizado nos testes de permeação de gás (descrito na Figura 3.4 e Tabela 3.1), através de amostragens feitas na entrada e na saída dos contactores com membranas. As vazões da alimentação e do concentrado foram medidas por fluxímetro de bolhas de 20 mL. Por meio de balanço de massa, pôde-se então determinar a vazão de permeado de cada componente ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). O fluxo foi determinado considerando a área total de fibras. A partir dos dados de vazão de permeado e de alimentação foi também possível calcular o percentual de remoção de  $\text{CO}_2$  e estimar a perda de  $\text{CH}_4$  no processo.

# Capítulo 4

## Modelagem matemática

### 4.1 Estrutura e equações básicas

Para a realização das simulações, foi necessário o desenvolvimento de um modelo matemático para o processo de permeação de gás e os contactores com membranas. O modelo é composto por balanços de massa global e por componente.

A Figura 4.1 ilustra a estrutura dos modelos construídos. A partir das constantes de cada gás, tais como a massa molar, viscosidade, solubilidade e a temperatura, dos dados experimentais e das condições iniciais (pressão, número de Reynolds, composição da alimentação), são calculados os balanços molares dos componentes ao longo do módulo. De posse dos resultados dos balanços molares é possível obter os principais dados de desempenho dos processos, que são a pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ .

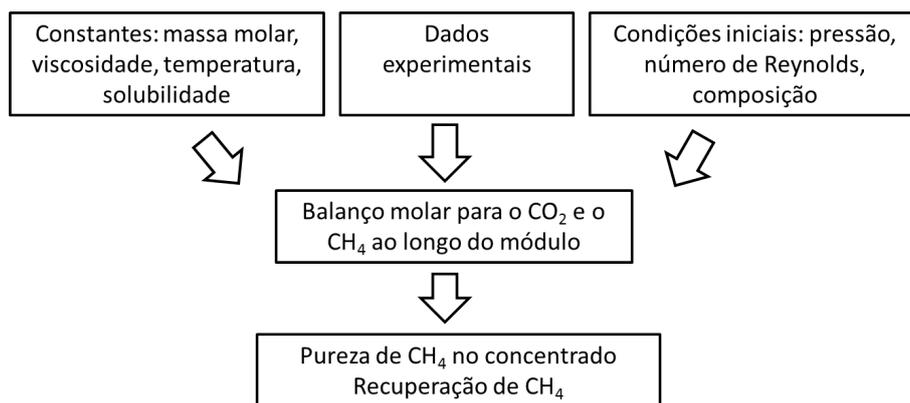


Figura 4.1: Estrutura básica do modelo utilizado para simular os processos de permeação de gás e contactores com membranas.

As hipóteses simplificadoras consideradas neste modelo foram:

- Escoamento pistonado;
- Distribuição homogênea da corrente de alimentação no módulo;

- Homogeneidade nas dimensões do módulo;
- Operação isotérmica;
- Comportamento de gás ideal;
- Os efeitos de polarização não são considerados.

#### 4.1.1 Balanço molar

Considerando  $F$  a vazão molar total,  $z$  o comprimento do módulo,  $J_i$  o fluxo permeado molar de cada espécie e  $Per$  o perímetro da membrana, o balanço molar global fornece:

$$\frac{dF}{dz} = Per \sum_{i=1}^{nc} J_i \quad (4.1)$$

O balanço molar por componente resulta em:

$$\frac{dF_i}{dz} = Per J_i \quad (4.2)$$

#### 4.1.2 Cálculo das propriedades de mistura

A massa específica de cada componente,  $\rho_i$ , é calculada considerando o modelo de gás ideal:

$$\rho_i = \frac{pM_i}{RT} \quad (4.3)$$

Para calcular a massa específica da mistura é necessário determinar a fração mássica,  $w_i$ , a partir da fração molar de cada componente,  $x_i$ , e da massa molar,  $M_i$ :

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^{nc} x_i M_i} \quad (4.4)$$

Assim, partindo-se da massa específica de cada componente,  $\rho_i$ , e da fração mássica,  $w_i$ , a massa específica da mistura ( $\rho_{mist}$ ) é dada por:

$$\rho_{mist} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{nc} \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (4.5)$$

O cálculo da viscosidade da mistura,  $\mu_{mist}$ , é feito com base nos dados de viscosidade de cada componente ( $\mu_i$ ) e das respectivas frações molares:

$$\mu_{mist} = \sum_{i=1}^{nc} \mu_i x_i \quad (4.6)$$

As constantes utilizadas nas simulações foram as seguintes:

- Massas molares: 44,01 g/mol (CO<sub>2</sub>) e 16,04 g/mol (CH<sub>4</sub>);
- Viscosidades:  $1,501 \times 10^{-5}$  Pa.s (CO<sub>2</sub>) e  $1,12 \times 10^{-5}$  Pa.s (CH<sub>4</sub>).

### 4.1.3 Equações dependentes da geometria do módulo

As geometrias de módulo utilizadas nas simulações foram a de fibra oca e espiral. Na permeação de gás, os módulos de PDMS são tipicamente fabricados a partir de membranas na forma de fibras ocas e os módulos de membranas planas de acetato de celulose estão disponíveis comercialmente na geometria espiral, de forma que as simulações procuraram reproduzir os sistemas utilizados industrialmente. As simulações dos contactores consideraram módulos constituídos por membranas na forma de fibras ocas.

#### 4.1.3.1 Módulo de fibra oca

No módulo de fibra oca, a área da seção transversal ao escoamento no interior das fibras ( $A_{st}$ ) é dada pela equação:

$$A_{st} = \pi r^2 \quad (4.7)$$

onde  $r$  é o raio da fibra.

E a área de membrana na geometria de fibra oca pode ser calculada pela expressão:

$$A = 2\pi r z \quad (4.8)$$

onde  $z$  é o comprimento da fibra.

As Equações (4.7) e (4.8) foram definidas para um módulo contendo somente uma fibra. Caso o módulo possua  $n$  fibras, basta multiplicar os resultados das equações por  $n$ .

#### 4.1.3.2 Módulo em espiral

As dimensões características no módulo na geometria espiral são: a largura  $W$ , a altura do espaçador no lado da alimentação  $h$  e o comprimento do módulo,  $z$ . A Figura 4.2 apresenta um desenho esquemático do módulo em espiral desenrolado, identificando a largura e o comprimento da membrana que foram usados na simulação.

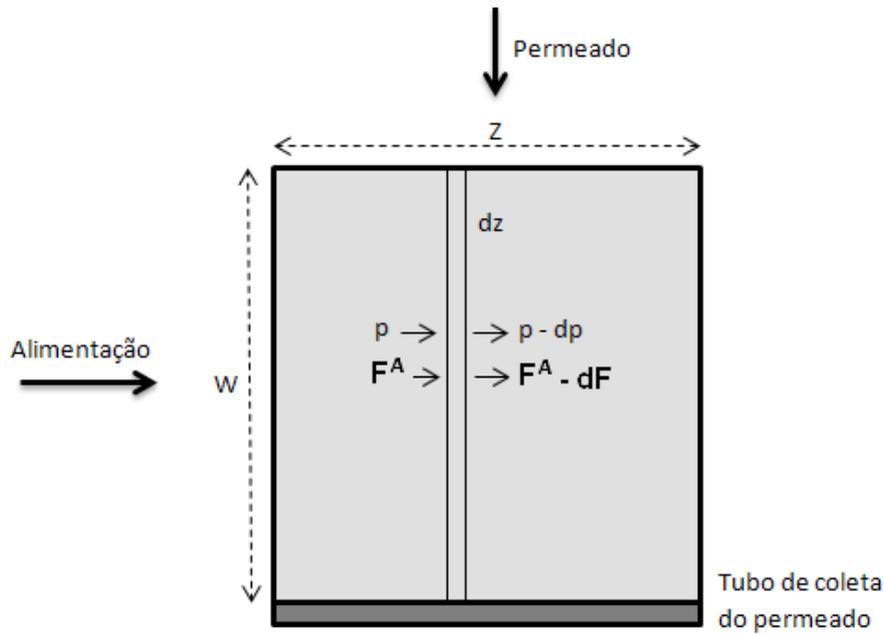


Figura 4.2: Figura esquemática do módulo em espiral.

No módulo em espiral, a área transversal ao escoamento da alimentação é dada por:

$$A_{st} = Wh \quad (4.9)$$

O cálculo do diâmetro hidráulico de escoamento na geometria espiral pode ser realizado pela seguinte definição:

$$D_h = \frac{4A_{st}}{Perimetro} \quad (4.10)$$

Esta expressão aplicada às dimensões do módulo resulta em:

$$D_h = \frac{4hW}{2W + 2h} \quad (4.11)$$

Como o tamanho do espaçador  $h$  é muito pequeno quando comparado à dimensão de  $W$ , a equação acima pode ser simplificada a:

$$D_h = 2h \quad (4.12)$$

Por fim, a área de membrana na geometria espiral pode ser calculada pela expressão:

$$A = 2Wz \quad (4.13)$$

#### 4.1.4 Cálculo da potência requerida

A fim de comparar as tecnologias de permeação de gás e contactores, foi determinado o desempenho energético de cada um dos processos, dado em vazão volumétrica nas CNTP de CH<sub>4</sub> puro produzido por unidade de potência gasta (m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kWh).

A potência gasta foi estimada por meio de um cálculo simplificado:

- O consumo de energia do processo de contactores foi considerado como sendo devido ao bombeamento do líquido absorvente, à regeneração do absorvente DEA e à compressão do gás até 16 bar para injeção na rede de gás natural.
- O consumo de energia da permeação de gás foi considerado como sendo devido à compressão da corrente gasosa na entrada do(s) módulo(s).

O cálculo da energia para o bombeamento do líquido foi realizado considerando uma perda de carga de 0,1 bar. Na regeneração do absorvente DEA a energia necessária foi estimada em 132 kJ/mol de CO<sub>2</sub>, conforme DINCA (2013).

## 4.2 Permeação de gás

### 4.2.1 Equação do fluxo através da membrana

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:

$$J_i = \left(\frac{P}{\ell}\right)_i (x_i p - y_i p_p) \quad (4.14)$$

As permeabilidades usadas no modelo foram determinadas nos ensaios de permeação de gás.

### 4.2.2 Queda de pressão ao longo do módulo

No presente modelo foram considerados apenas os efeitos de fricção, sendo as variações de pressão no lado do concentrado estimadas pela equação de Hagen-Poiseuille.

Para a geometria de fibra oca, a equação pode ser escrita sob a forma:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{8\mu_{mist} F^A M_{mist}}{\pi r^4 \rho_{mist}} \quad (4.15)$$

onde  $F^A$  é a vazão molar total no lado do concentrado e  $M_{mist}$  é a massa molar da mistura.

Para o módulo na geometria espiral, a seguinte equação é aplicável:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{12\mu_{mist}F^AM_{mist}}{Wh^3\rho_{mist}} \quad (4.16)$$

### 4.2.3 Condições de operação utilizadas na modelagem

As simulações de permeação de gás foram realizadas para as membranas de acetato de celulose e PDMS.

Nas simulações da membrana de acetato de celulose, foi utilizada a geometria em espiral com dimensões da largura  $W$  igual a 12,3 m e espaçador  $h$  igual a 400  $\mu\text{m}$ .

Nas simulações da membrana de PDMS, foi utilizada a geometria de fibra oca com raio da fibra igual a 0,59 mm, baseado em valores típicos de módulos comerciais. A espessura da camada densa de PDMS foi considerada igual a 10  $\mu\text{m}$ , diferentemente do filme de 400  $\mu\text{m}$  utilizado nos experimentos, de forma que a permeância do PDMS se tornasse mais elevada, melhorando a viabilidade do processo.

A pressão no lado do permeado foi considerada nula, ou seja, supôs-se a realização de vácuo no permeado.

Nas simulações, testaram-se as seguintes condições para a mistura de entrada no módulo:

- Pressão de 6, 11 e 16 bar (escala absoluta);
- Número de Reynolds variando entre 50 e 500, correspondendo a velocidades de 0,03 a 0,3 m/s para a configuração fibra oca e de 0,04 a 0,4 m/s para a configuração espiral;
- Composição inicial contendo 50% (v/v) de  $\text{CH}_4$ ;
- Temperatura de 25 °C.

O modelo foi implementado na linguagem de programação Python e encontra-se em Apêndice na dissertação.

### 4.2.4 Arranjos propostos

Foram propostos dois tipos de arranjo para a simulação da permeação de gás: processo em um estágio e processo em cascata. Os fluxogramas dos arranjos são apresentados na Figura 4.3.

A configuração em cascata proposta prevê um arranjo de 2 estágios em série e um estágio adicional. O concentrado do primeiro estágio da série é enviado para o segundo estágio, cujo permeado é reciclado para o primeiro estágio e o concentrado corresponde à corrente rica em  $\text{CH}_4$ . O permeado do primeiro estágio é enviado ao

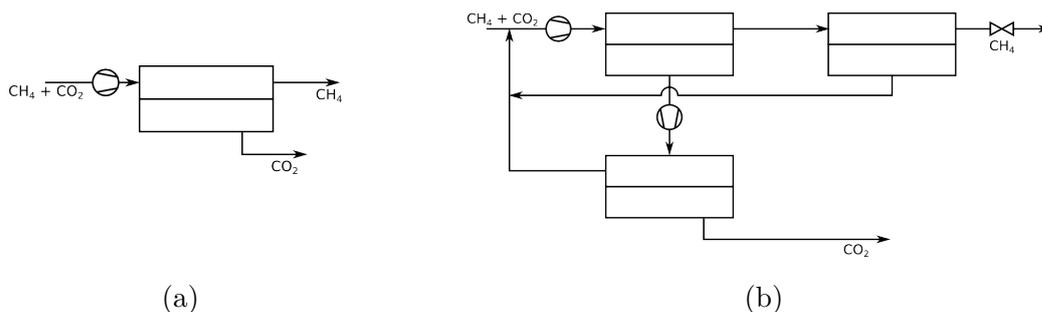


Figura 4.3: Arranjos utilizados na simulação da permeação de gás: (a) Processo em um único estágio; (b) Processo em cascata.

estágio adicional, a fim de reduzir a perda de  $\text{CH}_4$ . O estágio adicional recicla o seu concentrado para o primeiro estágio e o seu permeado corresponde à corrente final rica em  $\text{CO}_2$ .

Uma consideração importante imposta na simulação em cascata foi que a concentração da corrente de reciclo fosse igual à de entrada do estágio para o qual ela estava sendo reciclada. Essa condição foi aplicada tanto no reciclo do estágio em série, quanto no reciclo do estágio adicional.

## 4.3 Contactores com membranas

### 4.3.1 Equação do fluxo através da membrana

O fluxo de um componente através da membrana pode ser modelado com base na fase líquida, através da equação:

$$J_i = k_G(H_i y_i p - C_i) \quad (4.17)$$

onde  $k_G$  é o coeficiente de transferência de massa global com base na fase líquida, dado em  $\text{m/s}$ ,  $H_i$  é a constante da lei de Henry, dada em  $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{bar})$ ,  $y_i$  é a fração molar do gás,  $p$  é a pressão e  $C_i$  é a concentração no líquido em  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

No caso da absorção física, a concentração da espécie no líquido é inicialmente nula e aumenta à medida que ocorre a permeação. Para a absorção química, pode-se considerar que a concentração do gás no líquido é nula, uma vez que a espécie que permeia é consumida pela reação química.

Os valores de  $k_G$  do  $\text{CO}_2$  e do  $\text{CH}_4$  foram determinados experimentalmente para implementação no modelo.

Os valores da constante da Lei de Henry foram considerados iguais a  $34 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{bar})$  para o  $\text{CO}_2$  e  $1,3 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{bar})$  para o  $\text{CH}_4$ , na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

### 4.3.2 Condições de operação utilizadas na modelagem

As simulações de contactores com membranas foram realizadas com base nos dados experimentais. A membrana escolhida foi a de PES/PTFE, pois foi a que apresentou os resultados de fluxo mais promissores para a remoção de CO<sub>2</sub> do biogás. O módulo simulado possuía geometria de fibra oca. O diâmetro externo de cada fibra foi considerado o mesmo das fibras de PES/PTFE testadas, ou seja, 0,472 mm. O diâmetro externo foi utilizado nos cálculos de perímetro e área de membrana, pois o processo foi modelado com base na fase líquida, que estava em contato com o exterior das fibras.

Nas simulações, testaram-se as seguintes condições:

- Temperatura constante de 25 °C;
- Pressão da corrente gasosa de 2 bar (pressão absoluta), mantida constante ao longo do módulo;
- Composição inicial da mistura gasosa contendo 50% (v/v) de CH<sub>4</sub>;
- Pressão da corrente líquida de 2,2 bar (pressão absoluta);
- Vazão da corrente líquida variando de 20 a 50 L/h;
- Nos casos em que se desejou estimar a área de membrana necessária e a potência para comparação com a permeação de gás, supôs-se o aumento de escala para o tratamento de uma corrente de 10 Nm<sup>3</sup>/h de biogás mantendo-se o regime de escoamento da fase gás e da fase líquida (número de Reynolds) utilizado nos experimentos;
- Absorventes: água, DEA 0,5M e NaOH 0,5M.

O modelo foi implementado no software Microsoft Excel.

### 4.3.3 Arranjo proposto

Os cálculos de balanço de massa ao longo da fibra foram realizados ponto a ponto, de forma que o escoamento da fase gás e da fase líquida se dava em sentido co-corrente. Um esquema simplificado do processo simulado pode ser visto na Figura 4.4, na qual os módulos foram arranjados em série, com o absorvente do CO<sub>2</sub> circulando em co-corrente. A colocação de um só módulo ou de vários módulos em série com o mesmo comprimento total é equivalente para a situação proposta.

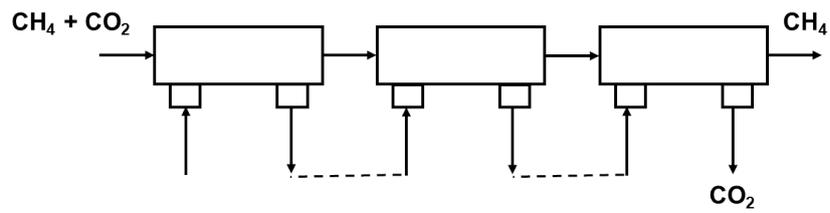


Figura 4.4: Arranjo proposto para simular o processo de contactores com membranas.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

### 5.1 Resultados experimentais

#### 5.1.1 Permeação de Gás

##### 5.1.1.1 Caracterização das membranas

As fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana comercial de acetato de celulose podem ser observadas na Figura 5.1. As Figuras 5.1a e 5.1b mostram que a membrana possui superfície superior sem poros nas magnitudes observadas, como esperado para membranas de permeação de gás. Na análise por MEV não foi observado nenhum defeito nas amostras. A Figura 5.1c mostra que a camada densa da membrana possui morfologia esponjosa, com espessura de aproximadamente 33  $\mu\text{m}$ , desconsiderando o suporte de tecido “non woven”.

##### 5.1.1.2 Testes de permeação de gás

Os experimentos de permeação de gás geraram curvas de pressão do permeado em função do tempo, conforme exemplificado na Figura 5.2, na qual são apresentados os dados para a membrana composta de acetato de celulose a 25°C e com pressão da alimentação igual a 6 bar. As curvas mostram que o teste é iniciado com vácuo e, logo a seguir, passa a ocorrer o aumento da pressão do permeado ao longo do tempo devido à permeação da mistura gasosa. No gráfico nota-se claramente que a inclinação das curvas se altera em função da composição da mistura gasosa. O aumento da pressão com o tempo ocorre mais rapidamente para o  $\text{CO}_2$  puro e a condição na qual se tem o aumento mais vagaroso da pressão com tempo é no caso do  $\text{CH}_4$  puro. Este comportamento evidencia que a membrana é seletiva ao  $\text{CO}_2$ . Para as misturas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , o aumento da pressão ocorre com velocidade intermediária à dos gases puros, sendo que misturas com mais  $\text{CO}_2$  em sua composição permeiam mais rapidamente.

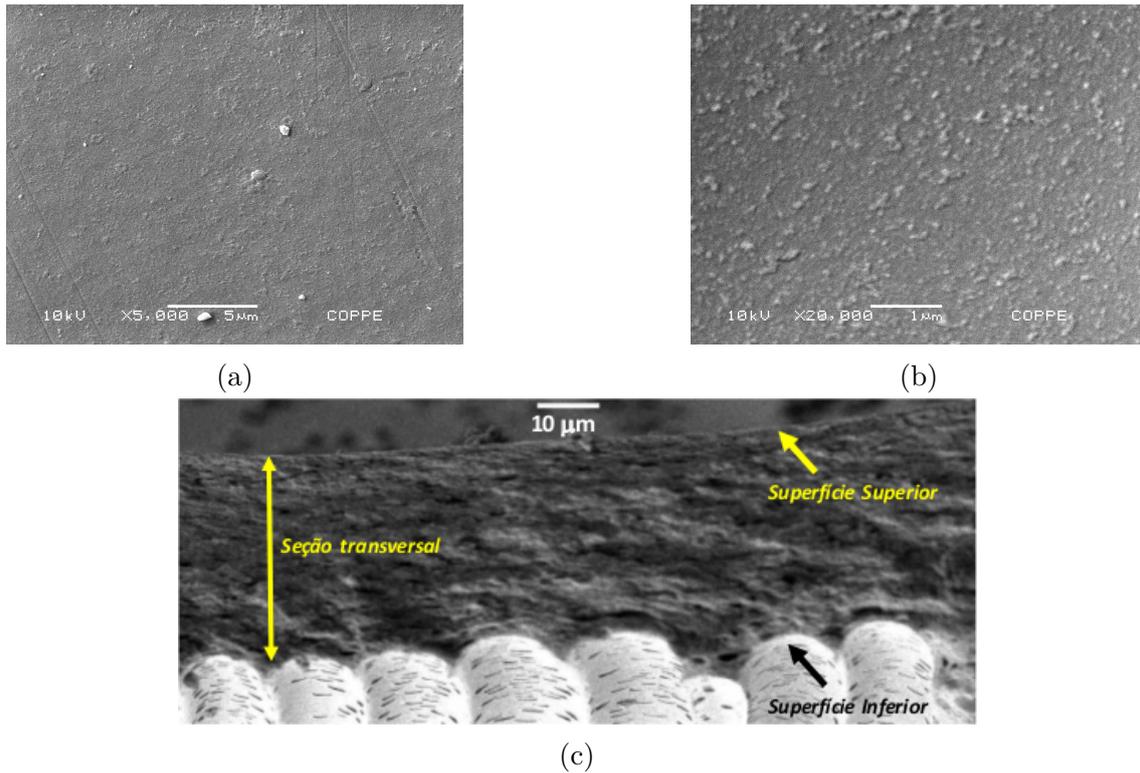


Figura 5.1: Fotomicrografias da membrana comercial de acetato de celulose: (a) superfície externa ampliada 5000 x, (b) superfície externa ampliada 20 000 x, (c) seção transversal

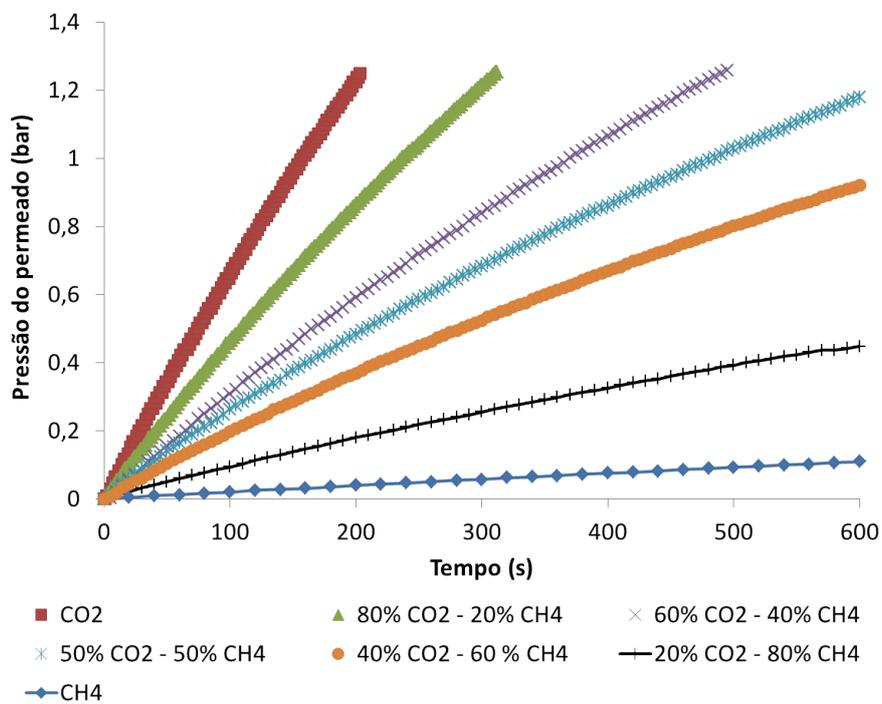


Figura 5.2: Pressão do permeado em função do tempo variando a composição da alimentação. Membrana de acetato de celulose;  $\Delta p$ : 6 bar; T: 25°C.

Aplicando-se o modelo de permeação de gás aos testes com misturas, por meio da Equação (3.5), conforme descrito no Capítulo 3, foi possível estimar a pressão em função do tempo previsto pelo modelo e compará-lo com os dados experimentais. Assim, verificou-se que o modelo se ajustava corretamente. Um exemplo de ajuste da pressão em função do tempo é mostrado na Figura 5.3 para a membrana de acetato de celulose, com uma mistura contendo 50% de  $\text{CO}_2$  e pressão de alimentação de 16 bar. O gráfico confirma que o modelo teórico de permeação (pressão estimada) representa adequadamente os dados medidos (pressão medida).

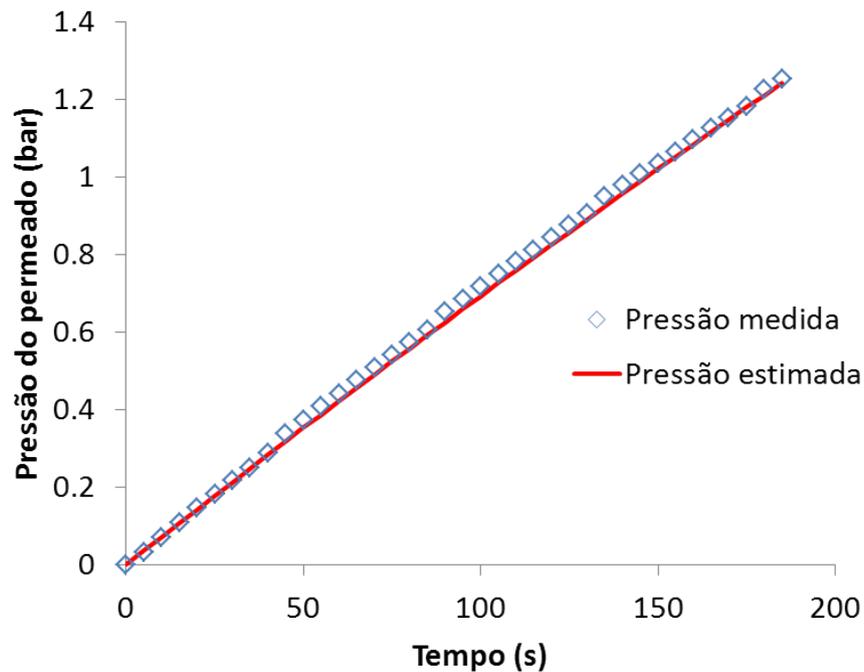


Figura 5.3: Comparação entre a pressão medida e a pressão estimada pelo modelo de permeação de gás. Membrana de acetato de celulose; Alim.: 50%  $\text{CO}_2$  e 50%  $\text{CH}_4$ ;  $\Delta p$ : 16 bar; T: 25°C.

O modelo de permeação de gás da Equação (3.5) permitiu ainda calcular a pressão parcial de cada gás no permeado em função do tempo e prever a evolução da seletividade ao longo do teste, conforme exemplo ilustrado na Figura 5.4 para uma mistura contendo 80% de  $\text{CH}_4$  com pressão de 6 bar na alimentação e membrana de acetato de celulose. Como as membranas testadas são seletivas ao  $\text{CO}_2$ , a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  no permeado aumentava mais rapidamente que a pressão parcial do  $\text{CH}_4$ . Dessa forma, a força motriz para a permeação do  $\text{CO}_2$  se reduzia mais rapidamente, ocasionando uma perda de seletividade ao longo do teste. No caso da Figura 5.4, a seletividade prevista pelo modelo no início do teste era de 16,0, caindo para 12,7 ao final do teste. Isto mostra que, como o sistema de coleta do permeado é fechado, o processo se torna transiente. Assim, supondo-se que o teste fosse realizado por um tempo suficientemente longo, a seletividade medida no final

se aproximaria de 1. Isto evidencia a necessidade de utilizar o modelo matemático expresso pela Equação (3.5) para estimar corretamente os valores de permeabilidade e seletividade dos gases nas misturas, já que a simples análise da composição das amostras em um único intervalo do experimento poderia levar a conclusões errôneas.

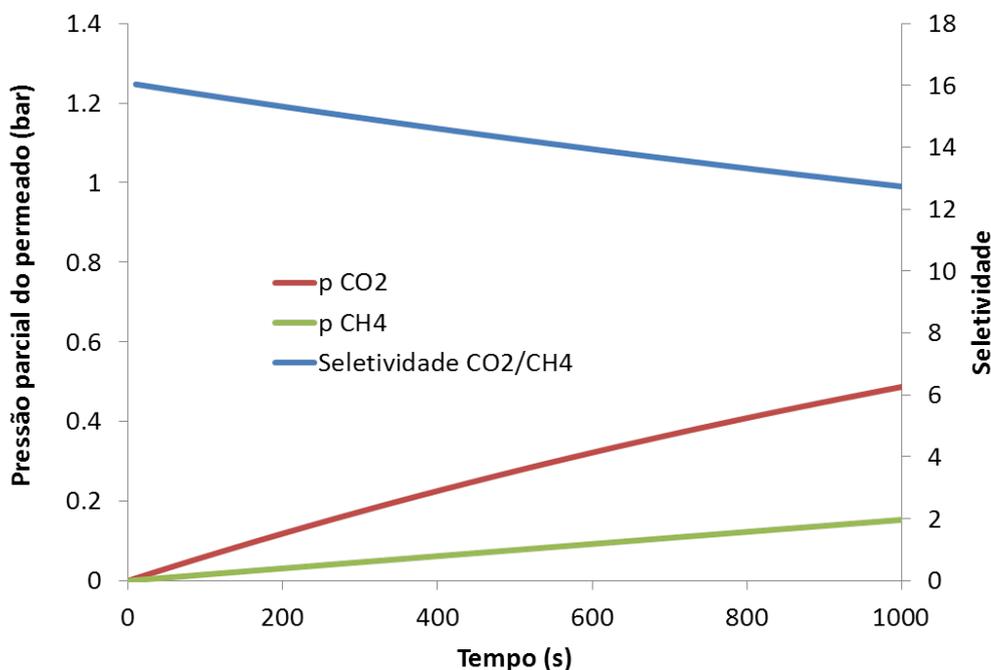


Figura 5.4: Variação da seletividade e da pressão parcial em função do tempo. Membrana de acetato de celulose; Alim.:20% CO<sub>2</sub> e 80% CH<sub>4</sub>; Δp: 6 bar; T: 25°C.

A seguir são apresentados os resultados de permeabilidade e seletividade para as membranas de acetato de celulose e PDMS. Os valores de permeabilidade do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para as misturas gasosas foram obtidos pela aplicação dos dados experimentais ao modelo de permeação da Equação (3.5), tomando-se os valores do tempo inicial do teste, que correspondem à seletividade máxima.

### Membrana de acetato de celulose

Os resultados da membrana de acetato de celulose são apresentados em termos de permeância, em GPU<sup>1</sup>, uma vez que a espessura da membrana utilizada nos testes não era exatamente conhecida e não podia ser medida diretamente a cada teste, por se tratar de uma membrana composta. Para a membrana de PDMS, como se tratava de um filme denso, foi possível medir exatamente a espessura da membrana utilizada em cada teste, que foi de aproximadamente 400 μm. Por isso, os resultados da membrana de PDMS foram expressos em termos de permeabilidade, em Barrer<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

<sup>2</sup> Barrer =  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

A Figura 5.5 apresenta a permeância ao  $\text{CO}_2$  para a membrana de acetato de celulose em função da composição de  $\text{CO}_2$  na mistura, para três pressões de alimentação (6, 11 e 16 bar). A análise dos dados permite inferir que a permeância ao  $\text{CO}_2$  puro é mais elevada que a permeância ao  $\text{CO}_2$  na mistura. Além disso, à medida que se aumenta a composição de  $\text{CO}_2$  na mistura, se obtém uma permeância maior a este gás. Isso é devido ao efeito plastificante do  $\text{CO}_2$  sobre o material da membrana. O efeito de plastificação se acentuou ao aplicar-se pressões de alimentação mais elevadas. Assim, as permeabilidades a 11 e 16 bar foram em geral maiores quando comparadas com as permeabilidades a 6 bar.

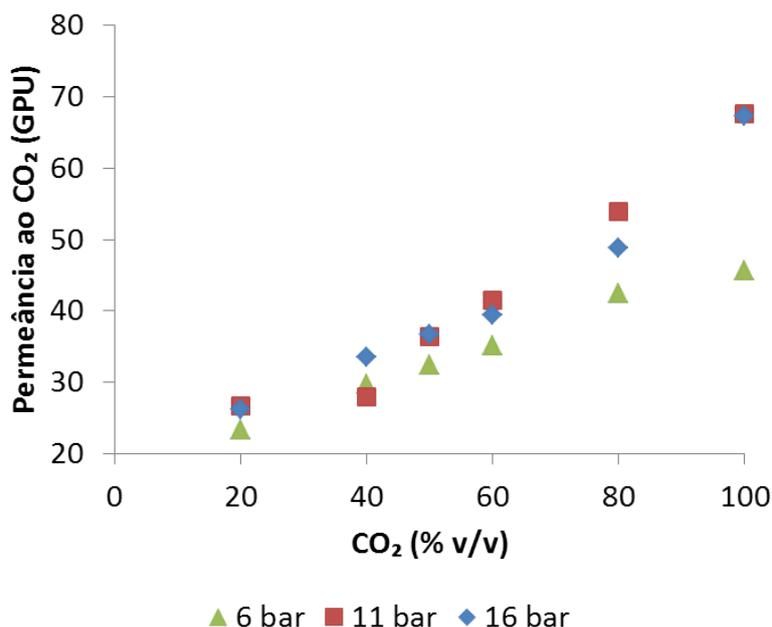


Figura 5.5: Permeância ao  $\text{CO}_2$  em função da composição da alimentação. Membrana de acetato de celulose;  $\Delta p$ : 6, 11 e 16 bar; T: 25°C.

Os valores de permeância ao  $\text{CH}_4$  em função da composição de  $\text{CO}_2$  para a membrana de acetato de celulose são apresentados na Figura 5.6. No caso do  $\text{CH}_4$ , também ocorre o aumento da permeância à medida que cresce o percentual de  $\text{CO}_2$  na mistura. Assim, a permeabilidade mínima é obtida para o  $\text{CH}_4$  puro. O favorecimento da permeação do  $\text{CH}_4$  quando em mistura com o  $\text{CO}_2$  se deve ao efeito de plastificação. Como observado para o  $\text{CO}_2$ , os pontos experimentais mais afetados pela plastificação foram os que continham alto teor de  $\text{CO}_2$  na mistura e pressões da alimentação mais elevadas (11 e 16 bar).

O erro experimental associado aos resultados de permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  e ao  $\text{CH}_4$  foi baixo para as membranas testadas, uma vez que o coeficiente de variação ficou abaixo de 2%. Por exemplo, no ensaio com pressão de alimentação de 11 bar e mistura contendo 50% de cada um dos gases, a média da permeância ao  $\text{CO}_2$  foi de 36,0 GPU, com desvio padrão de 0,42 GPU e coeficiente de variação de 1,2%. A

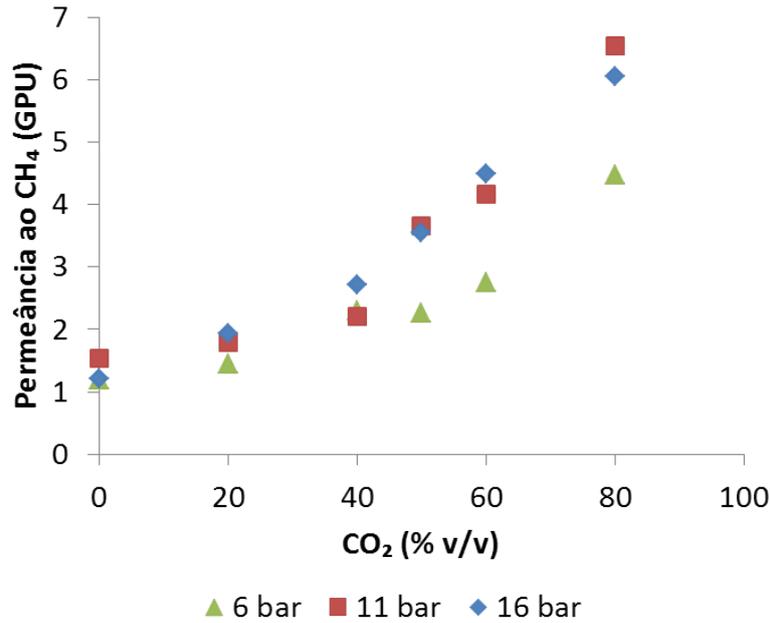


Figura 5.6: Permeância ao CH<sub>4</sub> em função da composição da alimentação. Membrana de acetato de celulose;  $\Delta p$ : 6, 11 e 16 bar; T: 25°C.

permeância ao CH<sub>4</sub> neste mesmo teste foi de 3,6 GPU, com desvio padrão de 0,06 GPU e coeficiente de variação de 1,5%.

Ao dividir-se a permeância ao CO<sub>2</sub> pela permeância ao CH<sub>4</sub> se obtém a seletividade, que é mostrada na Figura 5.7 para a membrana de acetato de celulose. Os valores de seletividade indicados para 0% de CO<sub>2</sub>, no eixo das ordenadas, correspondem aos resultados da seletividade ideal nas três pressões testadas. A seletividade ideal foi maior para as pressões mais elevadas, devido ao efeito de plastificação, que fez com que aumentasse a permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, enquanto que a permeabilidade ao CH<sub>4</sub> permaneceu praticamente constante com a pressão. Na pesquisa realizada por DONOHUE *et al.* (1989) com acetato de celulose, também se observou um aumento bastante significativo na permeabilidade do CO<sub>2</sub> com a pressão, resultando num aumento da seletividade ideal com a pressão. A faixa de pressões testada pelos autores é semelhante à do presente trabalho, e as seletividades ideais também se situaram na faixa de 30 a 60.

Outra conclusão importante que pode ser tirada a partir da observação da Figura 5.7 é que as seletividades de mistura foram consideravelmente menores que a seletividade ideal. Enquanto que as seletividades ideais se encontraram acima de 30, as seletividades das misturas apresentaram valores entre 8 e 16. Os experimentos mostram que há uma tendência de redução da seletividade à medida que se aumenta a composição de CO<sub>2</sub> na mistura. Em geral, para os testes com mistura, as seletividades obtidas foram maiores a 6 bar, o que pode ser atribuído a um efeito de plastificação menor em pressões mais baixas.

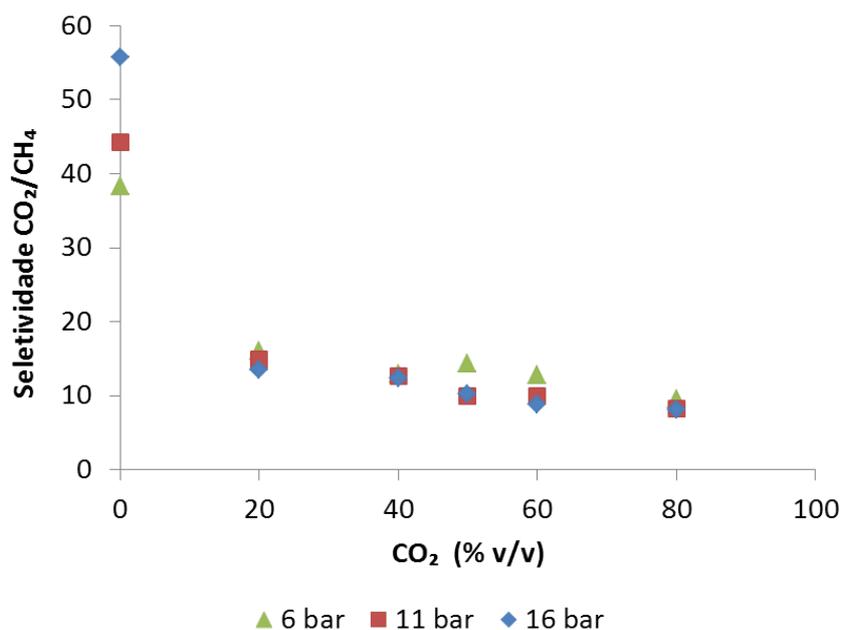


Figura 5.7: Seletividade  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  em função da composição da alimentação. Membrana de acetato de celulose;  $\Delta p$ : 6, 11 e 16 bar; T: 25°C.

DONOHUE *et al.* (1989), ao realizarem testes com misturas, verificaram que a seletividade de mistura era função da composição da alimentação e da pressão de operação. Nas misturas, o aumento da pressão resultou em uma menor seletividade, ao se manter a composição da alimentação constante, enquanto que as seletividades obtidas a partir da permeabilidade dos gases puros aumentaram com a pressão de operação. Maiores concentrações de  $\text{CO}_2$  na alimentação implicaram em menores seletividades para uma mesma pressão de operação. RÖHR e WIMMERSTEDT (1990) avaliaram o desempenho de uma membrana de acetato de celulose partindo de uma mistura de 60% de  $\text{CH}_4$  e 40% de  $\text{CO}_2$ . A pressão da alimentação foi variada entre 10 e 35 bar. Na membrana de acetato de celulose, a seletividade decresceu à medida que a pressão de trabalho aumentou. Os autores explicaram o aumento da permeabilidade do  $\text{CO}_2$  com o aumento da pressão como sendo causado pela alta sorção do  $\text{CO}_2$  em acetato de celulose. A elevada sorção ocasiona a plastificação do polímero a altas pressões. O presente estudo confirma a mesma tendência dos resultados obtidos por DONOHUE *et al.* (1989) e RÖHR e WIMMERSTEDT (1990).

### Membrana de PDMS

A partir dos experimentos com a membrana de PDMS foi traçado o gráfico da permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  em função da composição da mistura, conforme mostrado na Figura 5.8. As pressões de operação testadas foram 6 e 16 bar. A análise dos

dados permite inferir que quase não houve variação da permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  com a pressão. Essa conclusão está de acordo com ETTOUNEY e MAJEED (1997), que afirmaram que nas membranas elastoméricas como o PDMS, variações pequenas são obtidas entre os gases puros e as misturas em função da pressão da alimentação. Por outro lado, observou-se um certo aumento da permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  com o aumento do teor de  $\text{CO}_2$  na mistura, indicando a ocorrência de plastificação.

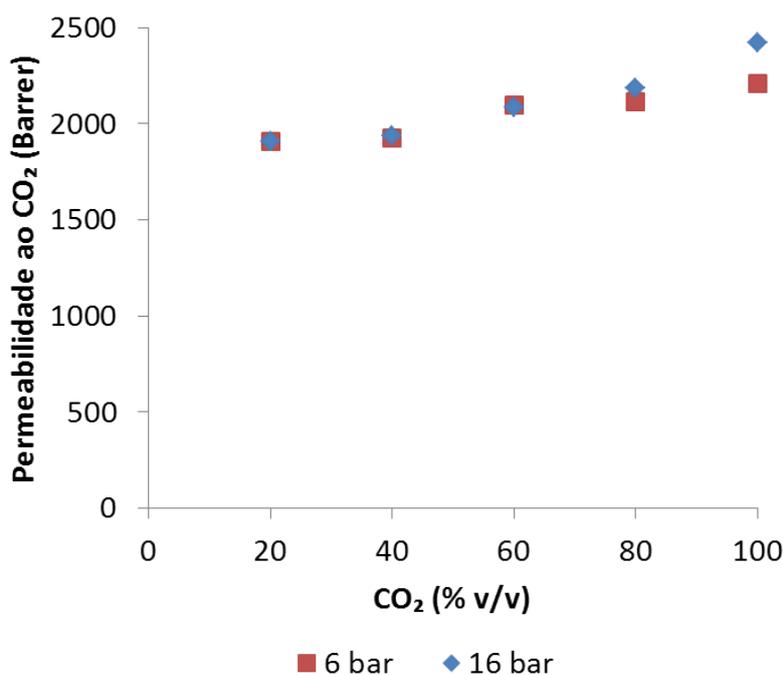


Figura 5.8: Permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  em função da composição da alimentação. Membrana de PDMS;  $\Delta p$ : 6 e 16 bar; T: 25°C.

Ao observar a permeabilidade ao  $\text{CH}_4$  em função da composição da mistura (Figura 5.9), pode-se afirmar que este gás teve sua permeabilidade variando de forma mais significativa que o  $\text{CO}_2$  com a pressão e a composição. O efeito de inchamento da membrana pelo  $\text{CO}_2$  em alta pressão fez com que a permeabilidade ao  $\text{CH}_4$  fosse um pouco mais elevada a 16 bar em comparação aos pontos medidos a 6 bar. Além disso, as menores permeabilidades foram obtidas para o  $\text{CH}_4$  puro, e estas aumentaram com a elevação do teor de  $\text{CO}_2$  na mistura, o que é condizente com a ocorrência de plastificação.

A partir da permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  e ao  $\text{CH}_4$  foi possível calcular a seletividade. O gráfico da seletividade em função da composição da mistura é mostrado na Figura 5.10. Por meio da comparação da Figura 5.7 com a Figura 5.10, nota-se que os valores de seletividade apurados para a membrana de PDMS são bastante inferiores àqueles obtidos para a membrana de acetato de celulose.

Para o PDMS a seletividade ideal se situou em torno de 4,5, enquanto que para o acetato de celulose foram obtidos valores acima de 30. A seletividade do PDMS

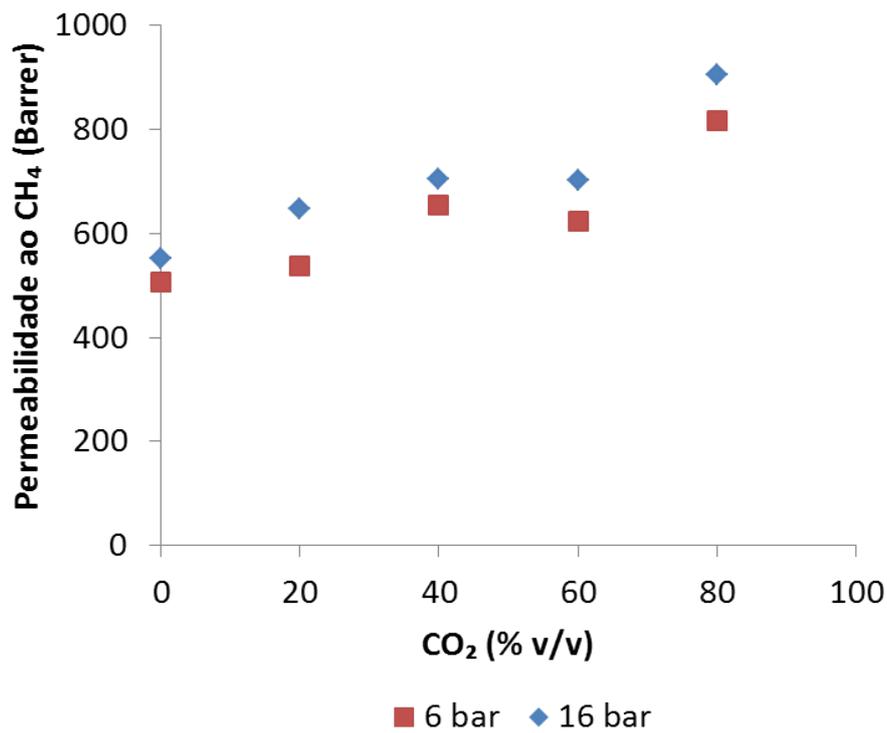


Figura 5.9: Permeabilidade ao CH<sub>4</sub> em função da composição da alimentação. Membrana de PDMS;  $\Delta p$ : 6 e 16 bar; T: 25°C.

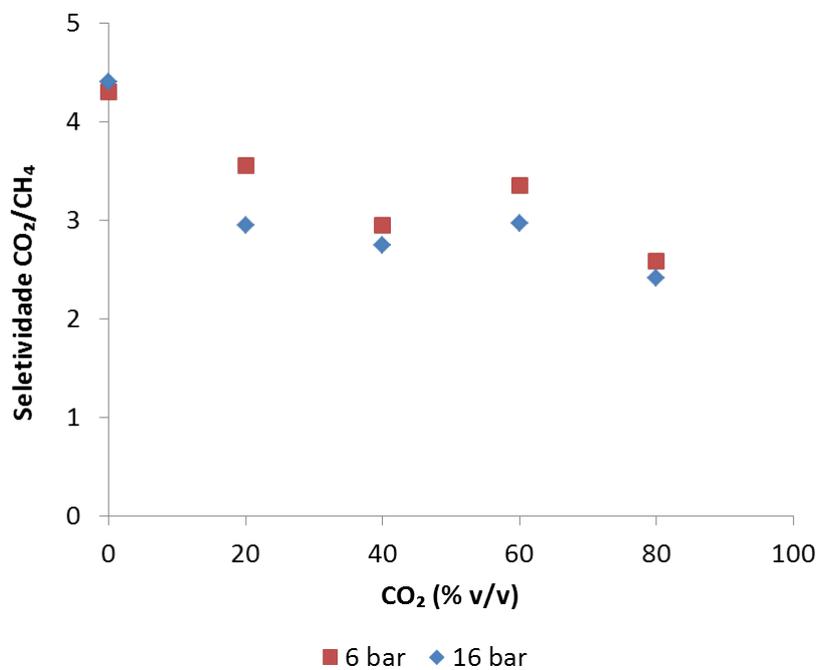


Figura 5.10: Seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em função da composição da alimentação. Membrana de PDMS;  $\Delta p$ : 6 e 16 bar; T: 25°C.

também caiu com o aumento da pressão e da composição de  $\text{CO}_2$  na alimentação, porém de forma menos expressiva que na membrana de acetato de celulose. A queda da seletividade no PDMS foi consequência, principalmente, de um aumento da permeabilidade ao  $\text{CH}_4$  mais expressivo que o aumento da permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  devido ao efeito de plastificação, de forma análoga ao que já foi discutido para a membrana de acetato de celulose.

Finalmente, a Figura 5.11 examina o comportamento da permeância ao  $\text{CO}_2$  do PDMS em função da espessura da membrana para a composição de mistura de 50% de  $\text{CO}_2$  e 50% de  $\text{CH}_4$ , com base nos experimentos realizados com a membrana de espessura média de 400  $\mu\text{m}$ , que apresentou permeabilidade aproximada de 2000 Barrer para o  $\text{CO}_2$ . O gráfico mostra que quanto menor for a espessura da membrana, maior será sua permeância ao  $\text{CO}_2$ . Como a membrana de PDMS apresentou resultados de seletividade muito menores que os da membrana de acetato de celulose, para que a membrana de PDMS se mostrasse competitiva, ela necessitaria compensar essa desvantagem com valores de permeância bem maiores que os do acetato de celulose. Por isso, seria desejável que o processo industrial fosse realizado com membranas de pequena espessura, o que é possível com a confecção de membranas compostas.

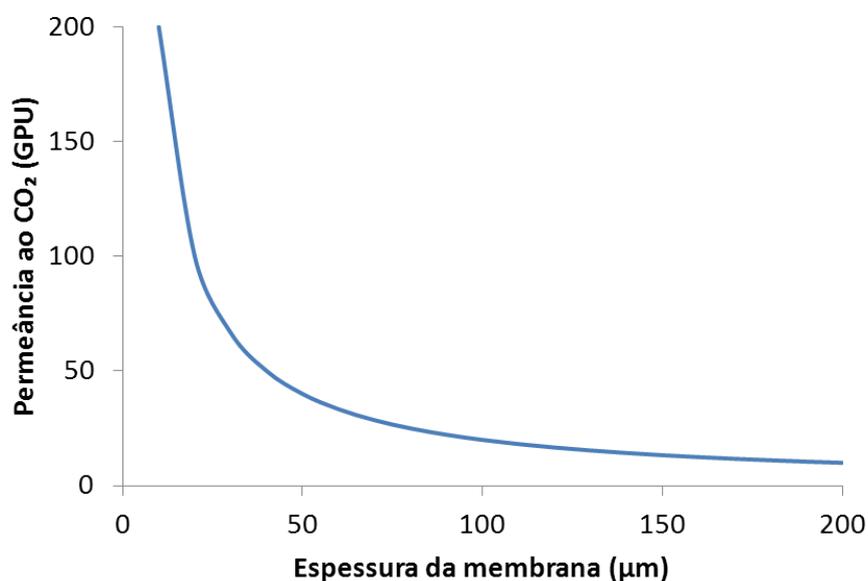


Figura 5.11: Permeância do PDMS ao  $\text{CO}_2$  em função da espessura de membrana. Composição da mistura: 50%  $\text{CO}_2$  e 50%  $\text{CH}_4$ ; T: 25°C.

A membrana de acetato de celulose testada apresentou permeância ao  $\text{CO}_2$  em torno de 36 GPU nesta composição (50%/50%). Ao se trabalhar com membranas de PDMS de espessura da camada densa de 10  $\mu\text{m}$ , seria possível obter uma permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  em torno de 200 GPU. Ou seja, apesar da baixa seletividade, a membrana de PDMS possui a vantagem de apresentar elevada permeabilidade,

quando a espessura de membrana empregada for pequena. Uma comparação de desempenho mais detalhada entre as membranas de acetato de celulose e PDMS é realizada na etapa de simulação.

## 5.1.2 Contactores com Membranas

### 5.1.2.1 Caracterização das membranas

As fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas compostas de PES com camada densa de PTFE podem ser observadas na Figura 5.12. A partir das imagens da MEV, verifica-se a anisotropia na seção transversal da membrana e a uniformidade nos diâmetros interno e externo da membrana, bem como a presença da fina camada densa na parte externa da fibra. As imagens foram usadas para a determinação do diâmetro médio externo e interno das fibras.

A utilização de membranas compostas em contactores no processo de remoção de gases ácidos garante a utilização de toda a área superficial da membrana. Por outro lado, na utilização de membranas microporosas a região de transferência de massa é apenas a interface gás-líquido dos poros. Nas membranas compostas a seletividade resulta da combinação das propriedades do material da pele e da absorção dos permeantes na fase líquida, enquanto que nas membranas microporosas a seletividade deve-se apenas à solubilidade no absorvente.

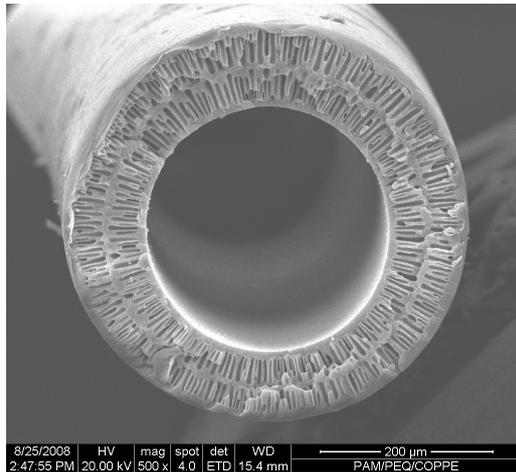
Os módulos com membranas compostas comerciais Superphobic e PES/PTFE foram caracterizados por permeação de gás a fim de verificar sua seletividade ao CO<sub>2</sub>. A Tabela 5.1 mostra os resultados dos testes de permeação, que foram realizados utilizando os gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> puros. Todos os testes foram realizados com diferencial de pressão de 0,5 bar.

Tabela 5.1: Caracterização das fibras compostas comerciais por permeação de gases.

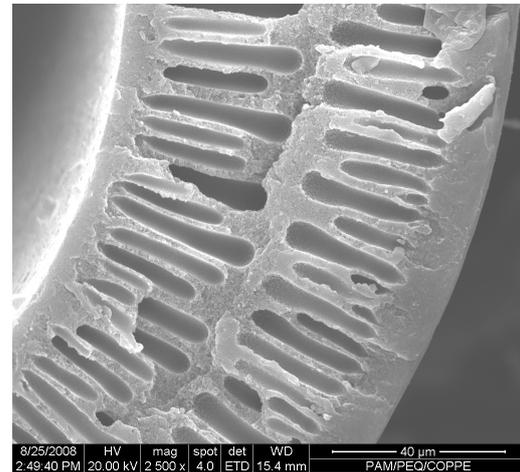
Módulo	Fluxo CH <sub>4</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	Fluxo CO <sub>2</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	Seletividade ideal
Superphobic	$1,27 \times 10^{-5}$	$5,83 \times 10^{-5}$	4,6
PES/PTFE	$8,75 \times 10^{-4}$	$5,07 \times 10^{-3}$	5,8

Os dois módulos testados apresentaram seletividade ao CO<sub>2</sub>. O módulo PES/PTFE apresentou a seletividade mais elevada. Seu valor está de acordo com a seletividade típica da camada seletiva da membrana: PINNAU e TOY (1996) encontraram seletividades ideais CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na faixa de 5,7 a 6,5 para o PTFE.

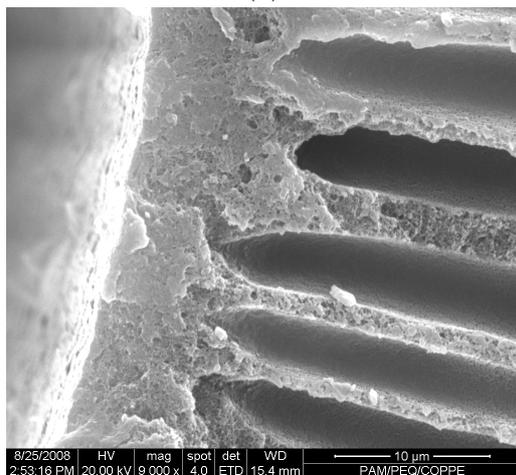
O fabricante do módulo Superphobic não informa qual é a composição do material da camada densa. Com base no resultado de seletividade, é possível supor que se trata de PDMS.



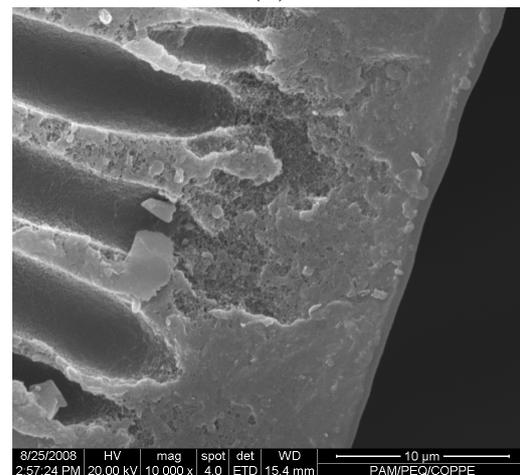
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de PES coberta com PTFE: (a) seção transversal da fibra oca ampliada 500 x, (b) suporte e pele da membrana ampliados 2500 x, (c) suporte interno ampliado 9000 x, (d) camada densa de PTFE ampliada 9000 x.

Os resultados dos testes de permeação de gases comprovaram a natureza densa da camada superior das membranas utilizadas.

### 5.1.2.2 Testes de absorção de CO<sub>2</sub>

A Figura 5.13 mostra o comportamento típico de um teste de absorção de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo com o módulo PES/PTFE, para uma mistura contendo quantidades equimolares de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. As medidas de vazão e composição do concentrado foram realizadas periodicamente ao longo do tempo, por aproximadamente 30 minutos. O valores permaneceram estáveis ao longo do tempo, indicando que o experimento foi conduzido sem que ocorresse saturação da fase líquida. A vazão de entrada de gás no experimento da Figura 5.13 era de 100 mL/min e a vazão de concentrado na saída do módulo se reduziu para 76 mL/min, mostrando que 24 mL/min de gás permearam para a fase líquida. A composição de CH<sub>4</sub> na entrada do módulo era de 50% v/v e aumentou para 64% v/v na saída do módulo, ou seja, o concentrado foi enriquecido em CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> foi absorvido preferencialmente pela fase líquida, conforme o desejado.

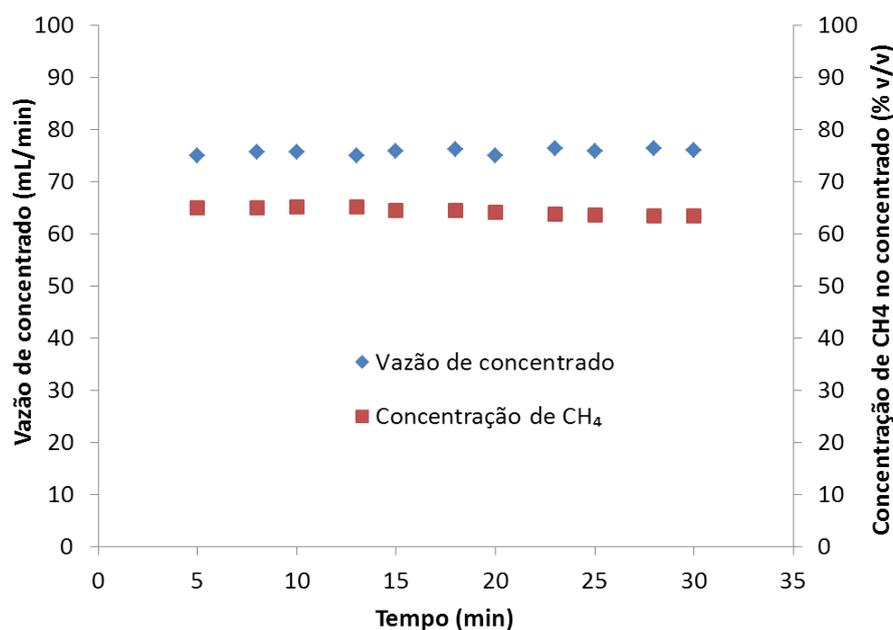


Figura 5.13: Medidas de vazão e composição da corrente do concentrado ao longo do tempo de teste. Membrana PES/PTFE; Alim: 50% CO<sub>2</sub> e 50% CH<sub>4</sub>; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; Vazão líq: 20 L/h; Absorvente: DEA 0,5M; T: 25°C.

Por meio de um balanço de massa, foi possível determinar os fluxos médios de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e estimar os percentuais médios de remoção de CO<sub>2</sub> e perda de CH<sub>4</sub>, conforme exemplo mostrado na Figura 5.14.

A análise da Figura 5.14 permite a constatação de que o processo remove CO<sub>2</sub>

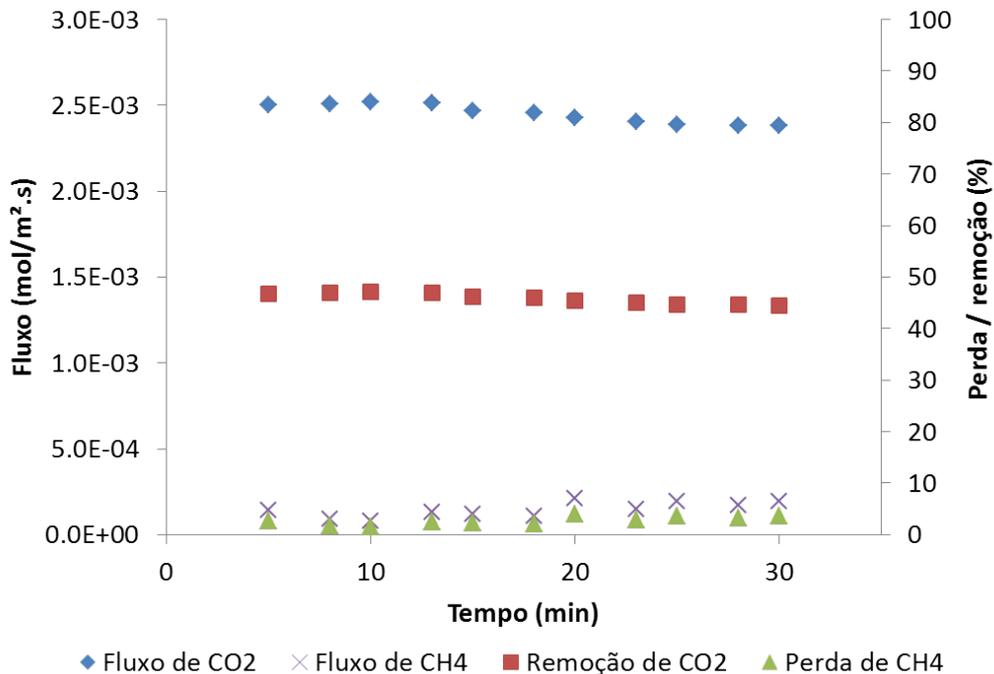


Figura 5.14: Fluxo permeado, remoção de CO<sub>2</sub> e perda de CH<sub>4</sub> em função do tempo. Membrana PES/PTFE; Alim: 50% CO<sub>2</sub> e 50% CH<sub>4</sub>; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; Vazão líq: 20 L/h; Absorvente: DEA 0,5M; T: 25°C.

de forma seletiva, pois o fluxo de CH<sub>4</sub> se mantém muito abaixo do fluxo de CO<sub>2</sub> e as perdas de CH<sub>4</sub> são de aproximadamente 2%. A remoção média de CO<sub>2</sub> obtida neste teste foi de 46%. Os percentuais de remoção são muito promissores, uma vez que se trata de um teste em escala de laboratório. Os resultados obtidos no sistema de bancada possibilitam uma estimativa inicial da área requerida em uma unidade industrial. Nesta unidade seria possível otimizar as condições operacionais a fim de se atingir alto grau de pureza do metano.

### Comparação entre os módulos

A fim de se comparar o fluxo permeado de CO<sub>2</sub>, realizaram-se testes em condições semelhantes de temperatura, pressão e regime de escoamento da fase líquida e da fase gás nos módulos selecionados para uma mistura de biogás sintético contendo 50% (v/v) de CH<sub>4</sub> e 50% (v/v) de CO<sub>2</sub>. Os experimentos foram realizados com os absorventes água e DEA 0,5M e são apresentados na Figura 5.15.

A Figura 5.15 mostra que o fluxo permeado de CO<sub>2</sub> foi significativamente maior no módulo PES/PTFE em comparação aos demais, tanto para o absorvente água quanto para o absorvente DEA. A morfologia do suporte de PES apresenta uma grande quantidade de macrovazios, que diminuem a resistência à transferência de massa. A camada seletiva possui seletividade de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em torno de 5,8. Para

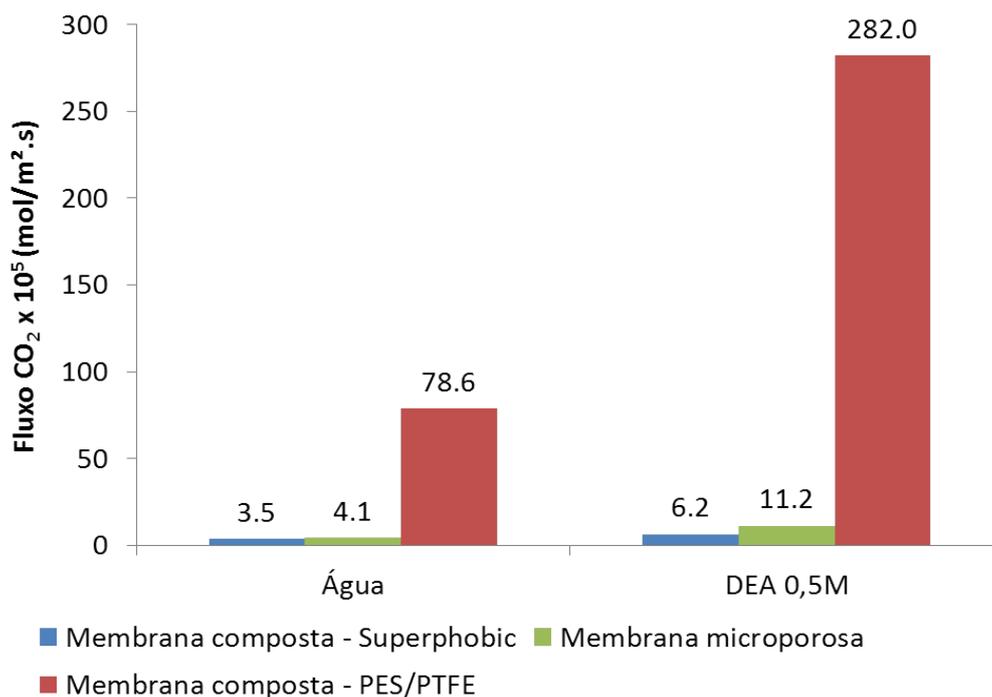


Figura 5.15: Comparação entre os módulos testados quanto ao fluxo permeado de CO<sub>2</sub>. Alim: 50% CO<sub>2</sub> e 50% CH<sub>4</sub>; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min e 140 mL/min para Superphobic; T: 25°C; Número de Reynolds do líquido: 439–512.

esta membrana, a área total da fibra está disponível para a transferência de massa e a seletividade ao CO<sub>2</sub> também corrobora com o aumento de fluxo. Isso permite inferir que estas membranas possuem um desempenho promissor na remoção de CO<sub>2</sub> do biogás. Em função disso, a maior parte dos ensaios de contactores com membranas apresentados neste trabalho foram realizados com este módulo.

Na membrana microporosa cerca de 20% da área total apresenta poros. Considerando que o restante da morfologia é constituída por polipropileno, a transferência de massa ocorrerá apenas na região de poros. Esta característica justifica os fluxos menores observados para esta membrana, quando comparados aos fluxos obtidos com o módulo de PES/PTFE. Para o módulo de membrana composta Superphobic, os dados do fabricante não informam sobre a morfologia da membrana e nem especificam de que material é feita a camada seletiva. Porém, os valores do fluxo de permeado foram inferiores aos demais módulos, levando à suposição de que o suporte forneça uma grande resistência à transferência de massa.

Como esperado, os dados indicam que a transferência de CO<sub>2</sub> é mais eficiente com o emprego do absorvente químico (DEA) em comparação ao absorvente físico (água), para todos os módulos testados. Essa constatação confirma o que está previsto na literatura. Por exemplo, os fluxos de CO<sub>2</sub> obtidos para o absorvente químico nos

testes realizados por WANG *et al.* (2005) foram significativamente maiores quando comparados ao absorvente físico.

### Efeito da concentração de absorvente

O efeito da concentração de absorvente foi avaliado por meio de ensaios com soluções aquosas de DEA nas concentrações 0,1M; 0,5M e 1M no módulo de membranas microporosas, conforme Figura 5.16. Observou-se que, ao aumentar a concentração de absorvente, houve aumento no fluxo permeado de CO<sub>2</sub>. Porém, entre as concentrações de 0,5 e 1M o aumento no fluxo foi menos pronunciado, indicando que nesta faixa de concentração o fluxo tendia a um valor limite. No estudo de YAN *et al.* (2007) também foi observada uma tendência de aumento no fluxo de CO<sub>2</sub> com a utilização de concentrações de absorvente mais elevadas. O efeito de saturação da taxa de transferência de massa a uma dada concentração também foi constatado pelos autores. Segundo YAN *et al.* (2007), um compromisso deve ser feito entre o aumento da taxa de transferência de massa do CO<sub>2</sub> pelo aumento da concentração do absorvente e o aumento do potencial de molhamento da membrana causado pela diminuição da tensão superficial do absorvente.

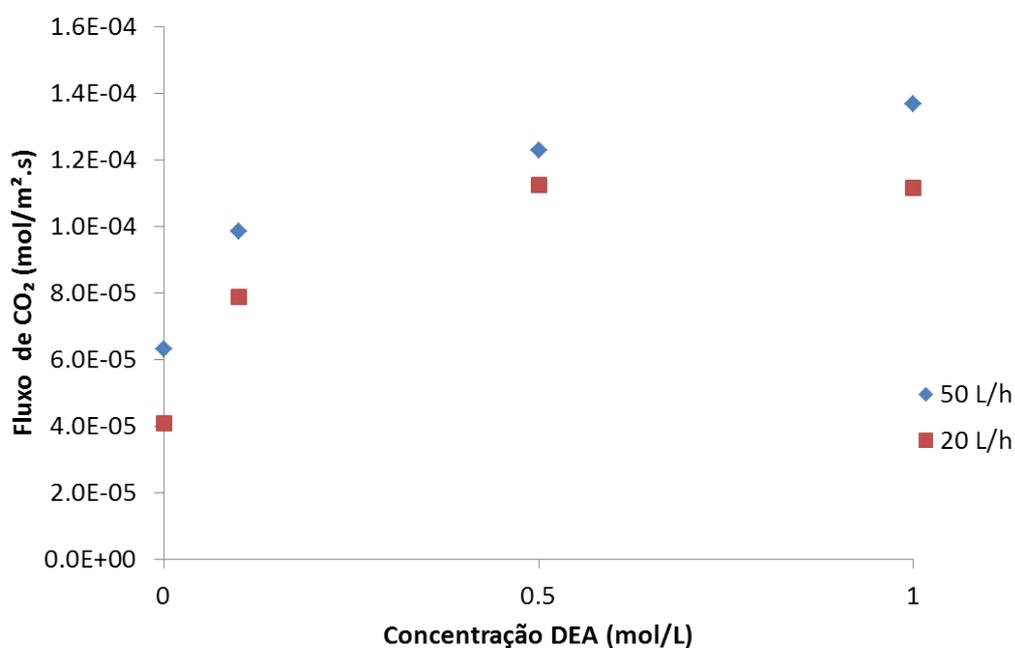


Figura 5.16: Efeito da concentração de DEA no fluxo permeado de CO<sub>2</sub>. Membrana microporosa; alim: 50% CO<sub>2</sub> e 50% CH<sub>4</sub>; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; T: 25°C.

## Efeito da velocidade do absorvente

Os testes da Figura 5.16 foram realizados para duas vazões distintas na fase líquida. Dessa forma, além de avaliar o efeito da concentração, foi possível verificar a influência da velocidade de escoamento do absorvente. Ficou evidente a partir dos resultados que a vazão de líquido mais elevada produziu fluxo permeado de  $\text{CO}_2$  mais elevado. Em outras palavras, o aumento da vazão do absorvente provocou a diminuição da camada limite hidrodinâmica, diminuindo a resistência à transferência de massa do  $\text{CO}_2$  para a fase líquida. Isso indica que a polarização de concentração é importante neste processo, para as condições testadas.

O efeito da vazão do líquido pode ser visualizado mais claramente na Figura 5.17. Os resultados de fluxo de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  são mostrados para os absorventes água e DEA, variando a vazão da fase líquida, no módulo PES/PTFE. WANG *et al.* (2005) realizaram este mesmo experimento com os absorventes água e DEA 2M, mostrando que havia acréscimo no fluxo de  $\text{CO}_2$  com o aumento da vazão do líquido, o que também ocorreu nos ensaios do presente trabalho.

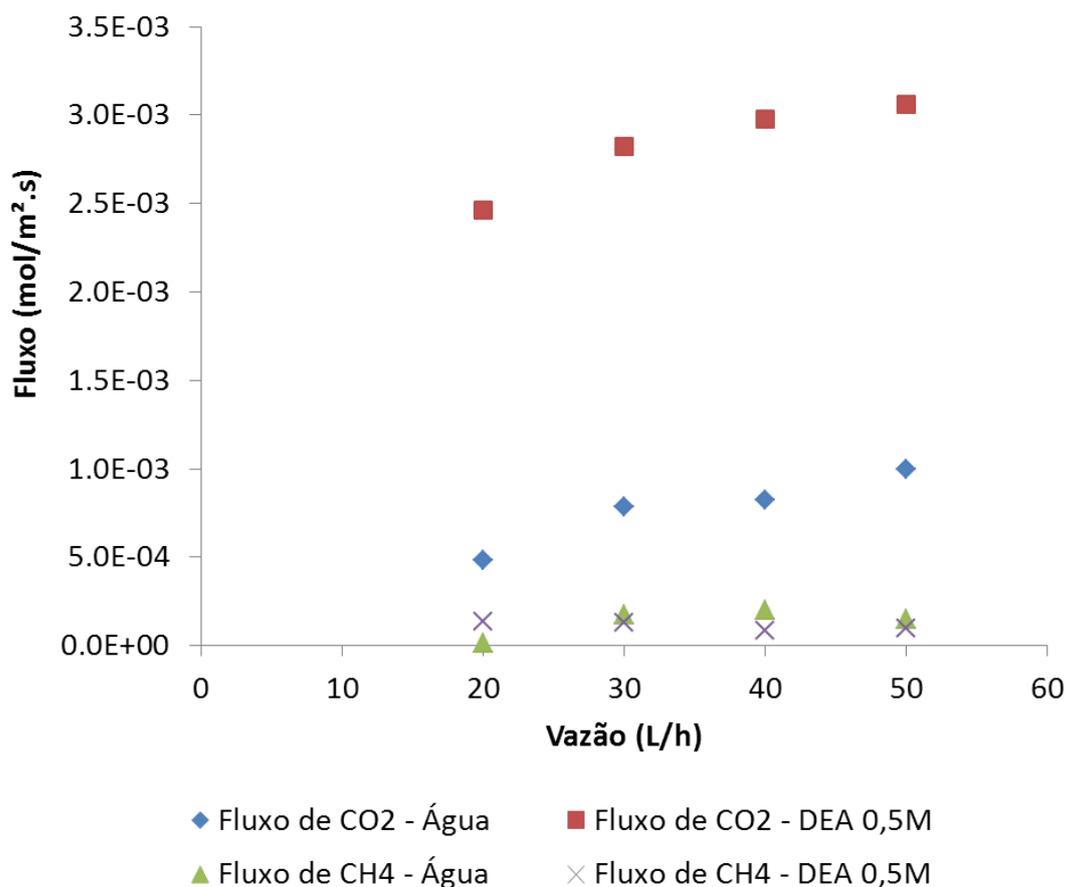


Figura 5.17: Efeito da vazão de absorvente no fluxo permeado de  $\text{CO}_2$ . Membrana PES/PTFE; Alim: 50%  $\text{CO}_2$  e 50%  $\text{CH}_4$ ; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; T: 25°C.

Outra consideração importante que pode ser feita a partir da Figura 5.17 está relacionada à comparação do fluxo de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{CH}_4$ . Nota-se que o fluxo de  $\text{CO}_2$  foi significativamente mais elevado que o fluxo de  $\text{CH}_4$ , tanto para o absorvente físico quanto para a DEA. Além de apresentar valores baixos, com média de aproximadamente  $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s})$ , o fluxo de  $\text{CH}_4$  se manteve praticamente constante em todas as condições testadas. Não houve aumento significativo do fluxo deste gás na presença do absorvente ou pelo aumento da vazão.

### Efeito da temperatura

A Figura 5.18 apresenta o efeito da temperatura na absorção de  $\text{CO}_2$ . As temperaturas testadas foram: 15, 25, 35 e 40°C.

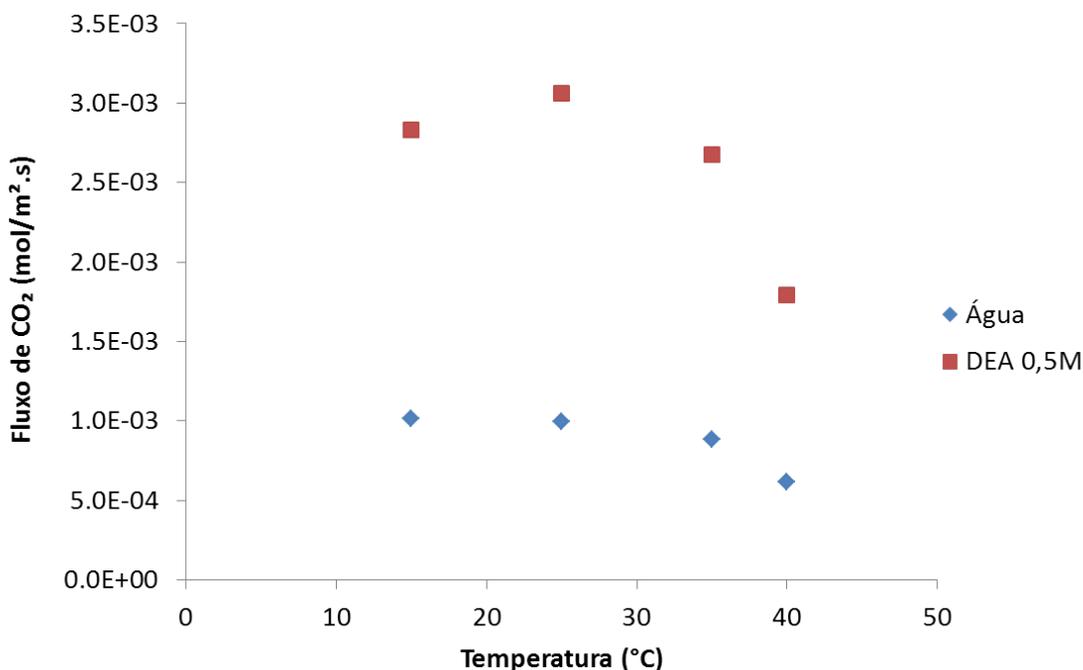


Figura 5.18: Efeito da temperatura do absorvente no fluxo permeado de  $\text{CO}_2$ . Membrana PES/PTFE; Alim: 50%  $\text{CO}_2$  e 50%  $\text{CH}_4$ ; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; Vazão de líquido: 50 L/h.

Para o absorvente água, os resultados indicam que o fluxo máximo de  $\text{CO}_2$  é obtido a baixas temperaturas, em função do aumento da solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água com a redução da temperatura. Os experimentos realizados por AMARAL (2009) e ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) apresentaram o mesmo comportamento.

No caso do absorvente DEA, o efeito da temperatura é mais complexo, pois é influenciado por diversos fatores. O aumento da temperatura favorece a taxa de reação química, conforme a lei de Arrhenius. Porém, quanto maior a temperatura, menor a solubilidade do  $\text{CO}_2$ , desfavorecendo a absorção. Além disso, a reação entre a amina e o  $\text{CO}_2$  é exotérmica, o que faz com que o equilíbrio se desloque para o

lado dos reagentes com o aumento da temperatura, o que contribui para a queda de desempenho observada em temperaturas elevadas (acima de 25°C). Com isso, a temperatura de 25°C se mostrou a mais favorável para o processo nas condições testadas. Além da influência da solubilidade, do equilíbrio químico e da taxa de reação, é importante lembrar que a variação de temperatura também provoca alterações na viscosidade e no coeficiente de difusão, que podem interferir no comportamento do fluxo permeado de CO<sub>2</sub>.

### Avaliação da seletividade dos absorventes

A fim de avaliar o fluxo e seletividade do processo de contactores com membranas frente aos absorventes água, DEA e NaOH, foram realizados experimentos variando a composição do gás de alimentação do módulo. As composições escolhidas para o CH<sub>4</sub> na mistura foram 50, 60, 70, 80 e 89%.

A Figura 5.19 contém os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> obtidos para as misturas, em função da composição de CH<sub>4</sub>. Todos os experimentos foram realizados com pressão total de 2 bar na fase gasosa. O fluxo de CO<sub>2</sub> diminuiu com o aumento da proporção de CH<sub>4</sub>. Este comportamento pode ser interpretado como resultante da queda da força motriz do CO<sub>2</sub> à medida que se aumentou a proporção do CH<sub>4</sub>. Por outro lado, o fluxo de CH<sub>4</sub> não aumentou de forma tão significativa com o aumento da força motriz do CH<sub>4</sub>. Uma comparação entre os dados do gráfico permite inferir que o fluxo de CO<sub>2</sub> é mais elevado que o de CH<sub>4</sub> na maior parte das composições de mistura. No entanto, quando a proporção de CH<sub>4</sub> na mistura aumenta, os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> começam a se aproximar dos valores de fluxo de CH<sub>4</sub> e a seletividade do processo diminui. Com isso, na composição de 89% de CH<sub>4</sub>, os fluxos de CO<sub>2</sub> para todos os absorventes passam a ser muito próximos dos fluxos de CH<sub>4</sub>. Nesta composição, os fluxos de CO<sub>2</sub> foram:  $1,8 \times 10^{-4}$  mol/(m<sup>2</sup>s) (água),  $3,3 \times 10^{-4}$  mol/(m<sup>2</sup>s) (DEA) e  $4,5 \times 10^{-4}$  mol/(m<sup>2</sup>s) (NaOH) e o fluxo de CH<sub>4</sub> manteve-se para todos os experimentos com misturas na média de  $1,2 \times 10^{-4}$  mol/(m<sup>2</sup>s).

Além da avaliação realizada com misturas gasosas, foi medido o fluxo de gás puro para o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> com o absorvente água. Neste caso, o fluxo de CO<sub>2</sub> foi de  $4,6 \times 10^{-3}$  mol/(m<sup>2</sup>s), o que correspondeu ao fluxo máximo em comparação aos resultados de mistura, o que é facilmente explicado pela sua força motriz ser máxima neste ensaio. Assim como no caso do CO<sub>2</sub>, o fluxo máximo de CH<sub>4</sub> foi observado no teste realizado com CH<sub>4</sub> puro:  $6,6 \times 10^{-4}$  mol/(m<sup>2</sup>s).

Na Figura 5.20 são apresentadas as composições de CH<sub>4</sub> na entrada do módulo de contactores com membranas em função das composições de CH<sub>4</sub> no concentrado, ao sair do módulo. Os ensaios foram realizados no módulo PES/PTFE utilizando os absorventes água, DEA e NaOH, estando os dois últimos na concentração de 0,5M. A reta pontilhada na Figura E representa a curva  $x = y$ . Todos os pontos estão

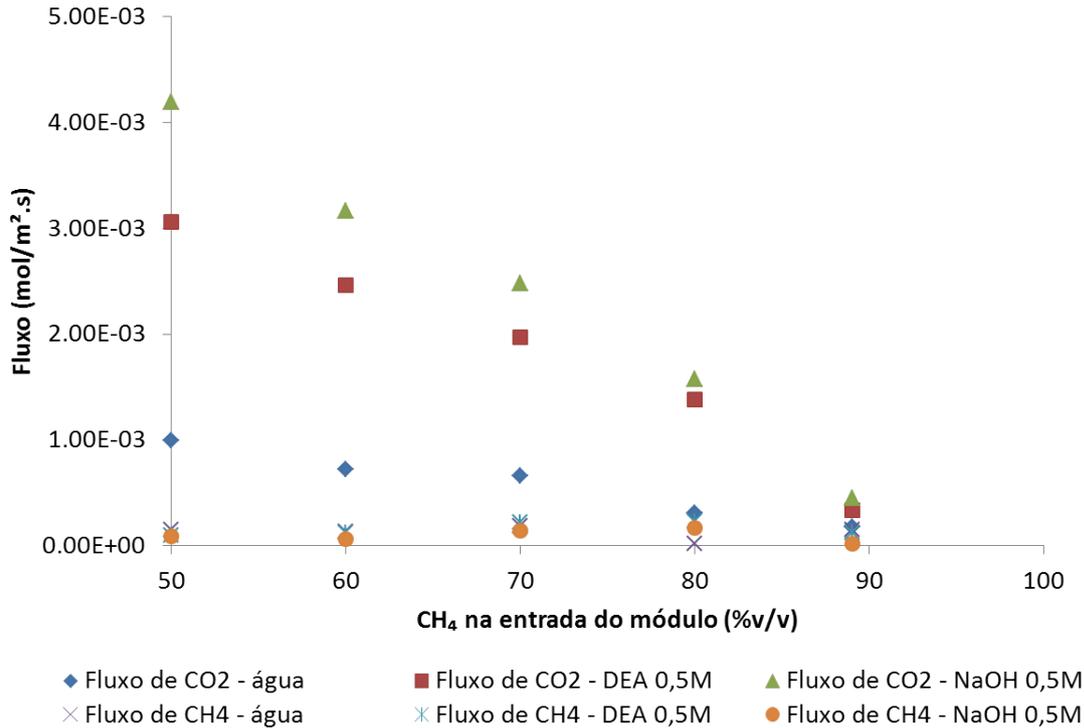


Figura 5.19: Fluxo permeado com os absorventes água, DEA e NaOH em função da composição da mistura. Membrana PES/PTFE; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; T: 25°C; Vazão de líquido: 50 L/h.

acima da reta  $x = y$ , o que indica que o processo é seletivo. A ordem de seletividade obtida foi: água < DEA < NaOH. Por exemplo, para uma alimentação de biogás sintético contendo 50% de CH<sub>4</sub>, o concentrado na saída do módulo passou a ter 54% de CH<sub>4</sub> com o absorvente água, 70% com DEA e 82% com NaOH.

É de conhecimento comum que a absorção física possui menor eficiência de separação que a absorção química, conforme já foi discutido anteriormente. No caso dos dois absorventes químicos testados, o enriquecimento do concentrado em CH<sub>4</sub> foi mais elevado ao utilizar NaOH em comparação à DEA na mesma concentração. Este resultado é relatado por muitos pesquisadores, dentre os quais ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) e AMARAL (2009), e pode ser explicado pelo fato de que a constante da taxa de reação química entre o CO<sub>2</sub> e a hidroxila é maior que a constante da taxa de reação entre o CO<sub>2</sub> e a DEA.

Apesar do NaOH apresentar melhor eficiência como absorvente químico, este apresenta o inconveniente de ser de mais difícil regeneração, pois sua reação com o CO<sub>2</sub> ocorre de forma irreversível. Assim, embora a DEA tenha tido um desempenho inferior na remoção de CO<sub>2</sub>, ela apresenta a vantagem de ser regenerada facilmente. Em função disso, os processos convencionais de remoção de CO<sub>2</sub> em torres de absorção utilizam aminas como absorvente.

A análise da Figura 5.20 indica também que para proporções elevadas de CH<sub>4</sub>

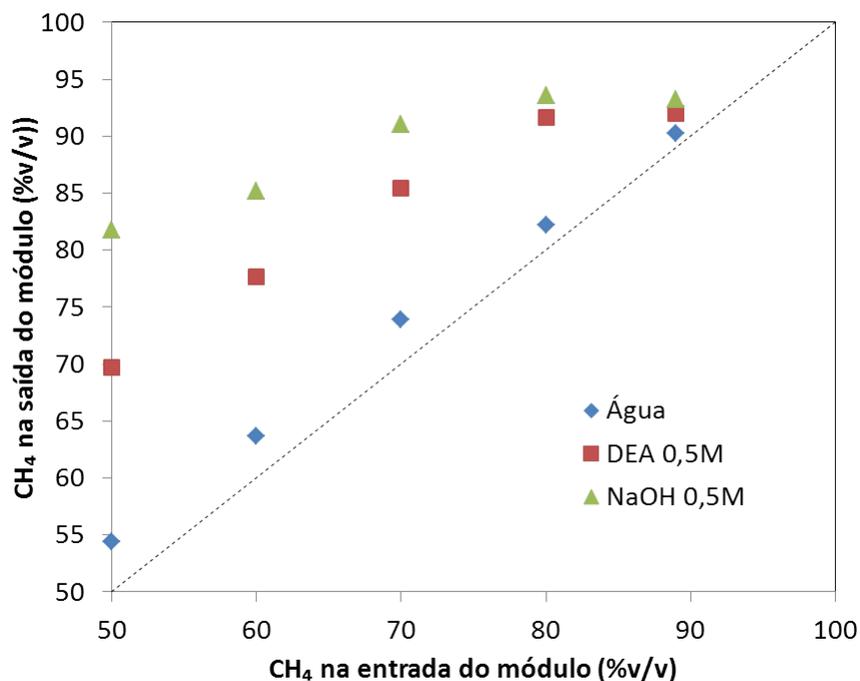


Figura 5.20: Seletividade do processo com os absorventes água, DEA e NaOH. Membrana PES/PTFE; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; T: 25°C; Vazão de líquido: 50 L/h.

na alimentação (89%) a eficiência dos absorventes ficou próxima entre si, e, uma vez que a composição de CH<sub>4</sub> na saída ficou próxima à da entrada, pode-se dizer que o processo atingiu um limite no qual a obtenção de um biogás mais purificado se torna mais difícil.

### Coefficientes globais de transferência de massa com base na fase gasosa

Além da análise dos fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, é possível avaliar a eficiência da separação pelo cálculo do coeficiente global de transferência de massa. Os dados de  $k_y$ , coeficiente global de transferência de massa com base na fase gasosa, foram obtidos segundo a definição que consta no Capítulo 2.

Os resultados de  $k_y$  variando a composição da alimentação e o tipo de absorvente são mostrados na Tabela 5.2. Primeiramente, pode-se observar que o  $k_y$  do CO<sub>2</sub> foi mais muito mais elevado que o  $k_y$  do CH<sub>4</sub> em todos os experimentos, o que mostra que o transporte de CO<sub>2</sub> ocorre preferencialmente ao de CH<sub>4</sub>. O  $k_y$  do CO<sub>2</sub> não variou de forma muito significativa com a composição da alimentação, porém variou em função do absorvente utilizado. Os dados de  $k_y$  confirmam o que já foi discutido sobre o fluxo e a seletividade: o transporte de CO<sub>2</sub> foi maior para os absorventes químicos em comparação ao físico. Os dados de  $k_y$  do CH<sub>4</sub> tiveram uma flutuação maior que os de CO<sub>2</sub>, provavelmente por causa da pequena ordem de grandeza dos mesmos, que fez com que o erro em sua determinação aumentasse. Pode-se dizer,

então, que os dados de  $k_y$  do  $\text{CH}_4$  não apresentaram uma tendência clara de aumento ou diminuição nas condições testadas.

Tabela 5.2: Coeficientes de transferência de massa com base na fase gás variando a composição da alimentação. Membrana PES/PTFE; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; T: 25°C; Vazão de líquido: 50 L/h.

Absorvente	$\text{CH}_4$ na alim. (% v/v)	$k_y \text{ CO}_2$ (cm/s)	$k_y \text{ CH}_4$ (cm/s)
Água	50	$2,6 \times 10^{-3}$	$0,36 \times 10^{-3}$
Água	60	$2,3 \times 10^{-3}$	$0,27 \times 10^{-3}$
Água	70	$2,8 \times 10^{-3}$	$0,32 \times 10^{-3}$
Água	80	$1,8 \times 10^{-3}$	$0,13 \times 10^{-3}$
Água	89	$2,4 \times 10^{-3}$	$0,74 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	50	$9,4 \times 10^{-3}$	$0,20 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	60	$9,8 \times 10^{-3}$	$0,23 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	70	$11 \times 10^{-3}$	$0,35 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	80	$12 \times 10^{-3}$	$0,33 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	89	$5,2 \times 10^{-3}$	$0,83 \times 10^{-3}$
NaOH 0,5M	50	$15 \times 10^{-3}$	$0,17 \times 10^{-3}$
NaOH 0,5M	60	$14 \times 10^{-3}$	$0,11 \times 10^{-3}$
NaOH 0,5M	70	$16 \times 10^{-3}$	$0,22 \times 10^{-3}$
NaOH 0,5M	80	$15 \times 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-3}$
NaOH 0,5M	89	$7,3 \times 10^{-3}$	$0,83 \times 10^{-3}$

A Tabela 5.3 mostra os resultados de  $k_y$  do  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  para os tipos e vazões de absorvente testados. Existe um claro aumento, ainda que em pequenas proporções, do transporte de  $\text{CO}_2$  com o aumento da vazão do absorvente. O aumento no transporte ocorre devido à diminuição da polarização de concentração, como já foi discutido anteriormente. Essa tendência é observada tanto para o absorvente água, quanto para o absorvente DEA. Para o  $\text{CH}_4$  não houve uma variação significativa do coeficiente de transferência de massa com respeito ao tipo de absorvente e à vazão de absorvente empregada.

Tabela 5.3: Coeficientes de transferência de massa com base na fase gás variando a vazão do absorvente. Membrana PES/PTFE; Alim: 50% CO<sub>2</sub> e 50% CH<sub>4</sub>; p Líq: 2,2 bar; p Gás: 2,0 bar; Vazão gás: 100 mL/min; T: 25°C.

Absorvente	Vazão de absorvente (L/h)	$k_y$ CO <sub>2</sub> (cm/s)	$k_y$ CH <sub>4</sub> (cm/s)
Água	20	$1,4 \times 10^{-3}$	$0,32 \times 10^{-3}$
Água	30	$2,0 \times 10^{-3}$	$0,41 \times 10^{-3}$
Água	40	$2,2 \times 10^{-3}$	$0,49 \times 10^{-3}$
Água	50	$2,6 \times 10^{-3}$	$0,36 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	20	$7,2 \times 10^{-3}$	$0,29 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	30	$8,4 \times 10^{-3}$	$0,27 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	40	$9,0 \times 10^{-3}$	$0,17 \times 10^{-3}$
DEA 0,5M	50	$9,4 \times 10^{-3}$	$0,20 \times 10^{-3}$

O erro experimental foi medido através de testes em triplicata, realizados com absorvente DEA 0,5M a 25°C com vazão de 50 L/h, utilizando a membrana de PES/PTFE e mistura gasosa contendo 50% de CH<sub>4</sub> (pressão da fase líquida de 2,2 bar; pressão da fase gás de 2,0 bar e vazão do gás de 100 mL/min). A média do fluxo de CO<sub>2</sub> foi de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/(m<sup>2</sup>s), com desvio padrão de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/(m<sup>2</sup>s) e coeficiente de variação de 3,4%. O fluxo de CH<sub>4</sub> apresentou média de  $9,8 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>s), desvio padrão de  $1,1 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>s) e coeficiente de variação de 11,0%. Para o coeficiente de transferência de massa na fase gás, a média foi de  $9,4 \times 10^{-3}$  cm/s para o CO<sub>2</sub> e  $0,2 \times 10^{-3}$  cm/s para o CH<sub>4</sub>, conforme mostrado na Tabela 5.3, com desvio padrão igual a  $4,8 \times 10^{-4}$  cm/s para o CO<sub>2</sub> e  $2,1 \times 10^{-5}$  cm/s para o CH<sub>4</sub>, e coeficiente de variação de 5,1% e 10,5%, respectivamente. Os valores de desvio padrão e coeficiente de variação podem ser considerados satisfatórios nas condições experimentais utilizadas. As principais fontes de erro estão associadas ao ajuste das condições operacionais (vazão, pressão e temperatura) e aos instrumentos de medição (fluxímetro de bolhas, cromatógrafo gasoso).

Em suma, os resultados dos ensaios mostraram que é possível remover de forma seletiva o CO<sub>2</sub> do biogás sintético contendo CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. A modelagem será usada para estimar o comportamento de um processo capaz de purificá-lo até os valores finais desejados (no máximo 3% de CO<sub>2</sub>). Assim sendo, a modelagem possibilitará a comparação do processo de contactores com a permeação de gás.

## 5.2 Modelagem e simulação

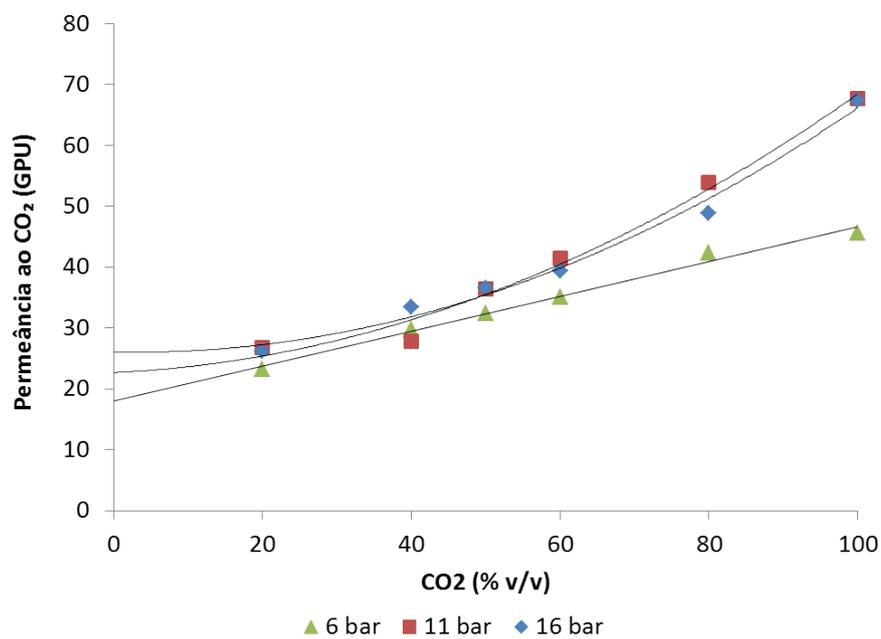
### 5.2.1 Permeação de Gás

#### 5.2.1.1 Equações para estimar a permeabilidade

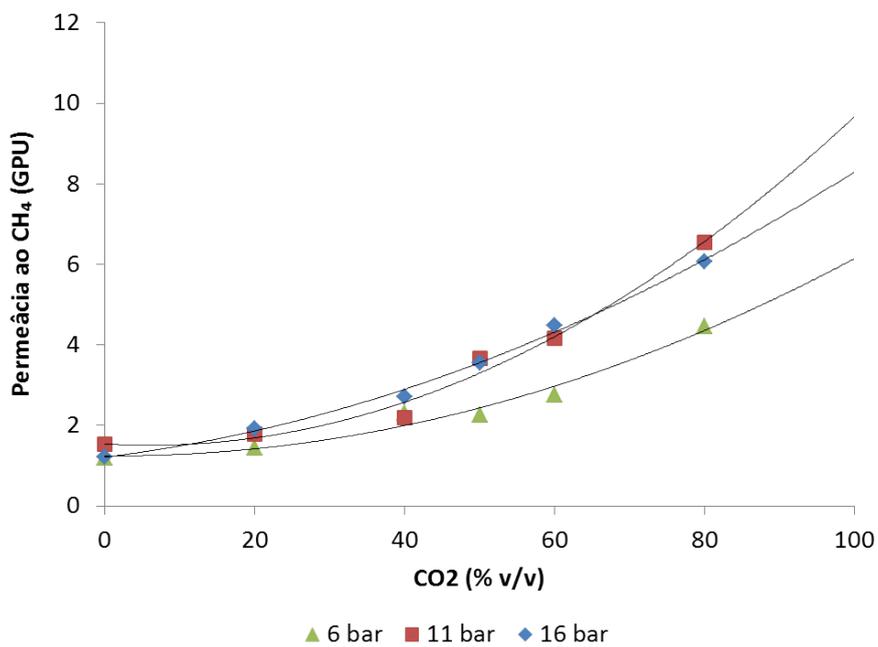
Com base nos experimentos de permeação realizados, a permeabilidade dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em função da proporção de  $\text{CO}_2$  foi estimada por equações empíricas. O formato das curvas de aproximação pode ser visualizado juntamente com os dados experimentais na Figura 5.21 (acetato de celulose) e na Figura 5.22 (PDMS). As equações estimando a permeabilidade para todas as condições de pressão de alimentação e membranas testadas foram obtidas por regressão utilizando o software Microsoft Excel e são apresentadas na Tabela 5.4. Nesta Tabela a variável  $y$  corresponde à permeabilidade ou permeância e a variável  $x$  corresponde ao percentual de  $\text{CO}_2$  na mistura.

Tabela 5.4: Equações empíricas utilizadas na modelagem para estimar a permeabilidade.

Membrana	Componente	Pressão (bar)	Equação empírica
Acetato de celulose	$\text{CO}_2$	6	$y = 0,287x + 18,013$
Acetato de celulose	$\text{CO}_2$	11	$y = 0,004x^2 + 0,0556x + 22,688$
Acetato de celulose	$\text{CO}_2$	16	$y = 0,0043x^2 - 0,0269x + 26,09$
Acetato de celulose	$\text{CH}_4$	6	$y = 0,0005x^2 - 0,0014x + 1,245$
Acetato de celulose	$\text{CH}_4$	11	$y = 0,0009x^2 - 0,0109x + 1,5391$
Acetato de celulose	$\text{CH}_4$	16	$y = 0,0005x^2 + 0,023x + 1,2123$
PDMS	$\text{CO}_2$	6	$y = 3,6825x + 1847,9$
PDMS	$\text{CO}_2$	16	$y = 0,0639x^2 - 1,2857x + 1903,2$
PDMS	$\text{CH}_4$	6	$y = 0,0266x^2 + 1,4451x + 509,95$
PDMS	$\text{CH}_4$	16	$y = 0,0273x^2 + 1,6284x + 571,27$



(a)



(b)

Figura 5.21: Curvas empíricas da permeância em função da proporção de CO<sub>2</sub>. (a) Permeância ao CO<sub>2</sub>; (b) Permeância ao CH<sub>4</sub>. Membrana de acetato de celulose;  $\Delta p$ : 6, 11 e 16 bar; T: 25°C.

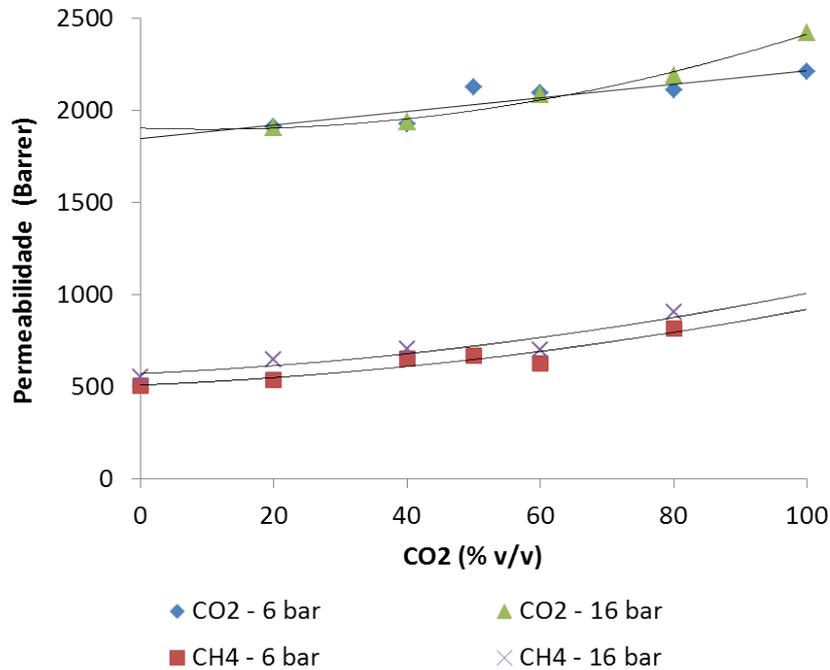


Figura 5.22: Curvas de tendência empíricas da permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e ao CH<sub>4</sub> em função da proporção de CO<sub>2</sub>. Membrana de PDMS; Δp: 6 e 16 bar; T: 25°C.

### 5.2.1.2 Perfis de concentração ao longo do módulo

A modelagem da permeação de gás para um estágio permitiu a avaliação do comportamento da pureza do CH<sub>4</sub> na corrente concentrada ao longo do módulo. As Figuras 5.23 e 5.24 mostram, respectivamente, o comportamento da fração molar de CH<sub>4</sub> no concentrado em função do comprimento do módulo para as membranas de acetato de celulose e PDMS.

Em ambas as Figuras, nota-se que a pureza do CH<sub>4</sub> aumenta ao longo do comprimento. A análise da pureza foi realizada para números de Reynolds do gás na entrada do módulo iguais a 50, 100, 200 e 500. Observa-se que o número de Reynolds no qual o sistema estiver sendo operado influencia no comprimento de membrana necessário. Isso se deve à alteração do tempo de residência do gás no módulo. Quanto maior o tempo de residência (o que corresponde a um número de Reynolds baixo), menor o comprimento do módulo necessário para que o gás atinja purezas elevadas. Observa-se ainda, ao comparar a Figura 5.23 com a Figura 5.24, que o PDMS, devido à sua elevada permeabilidade, requereu comprimento de módulo menor em relação ao acetato de celulose para o atingimento da pureza máxima do CH<sub>4</sub>. Porém, isto não significa que o seu desempenho de separação foi melhor, pois estas Figuras apresentam somente a fração molar de CH<sub>4</sub> na corrente do concentrado ao longo do módulo, sem avaliar a eficiência da separação, que está ligada à seletividade da membrana.

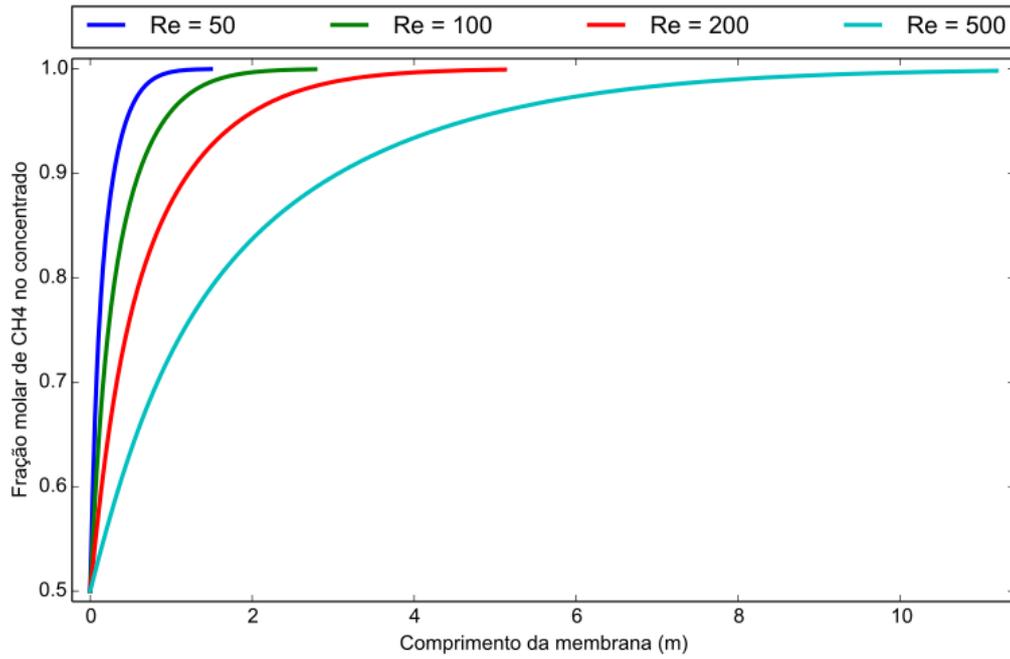


Figura 5.23: Fração molar de CH<sub>4</sub> em função do comprimento do módulo para a membrana de acetato de celulose variando o número de Reynolds na entrada do módulo. Composição de CH<sub>4</sub> na alimentação: 50% v/v; Pressão da alimentação: 16 bar; T: 25°C.

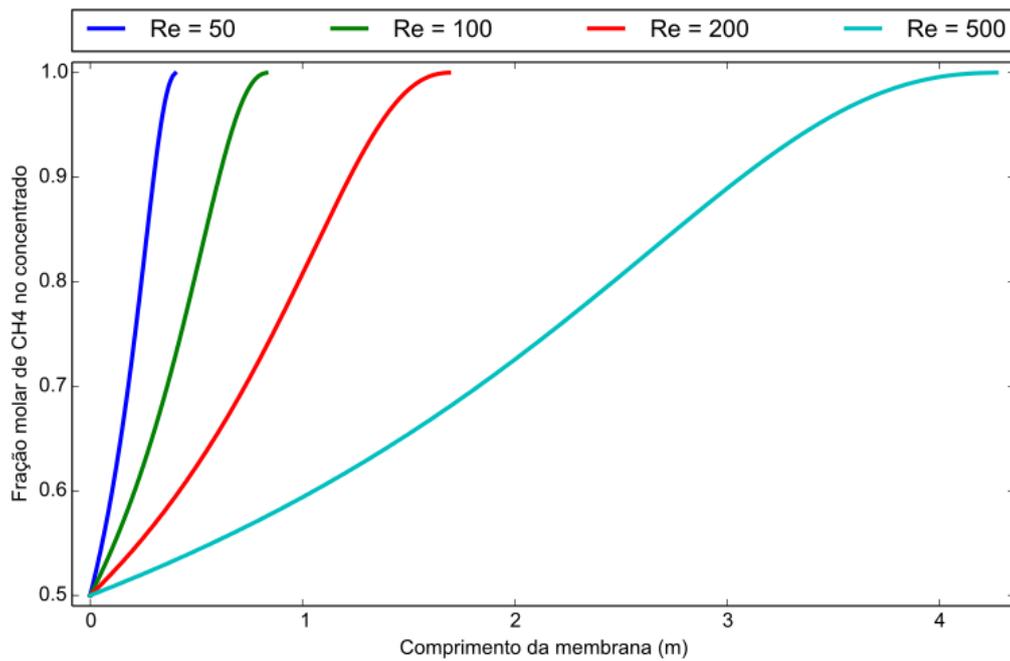


Figura 5.24: Fração molar de CH<sub>4</sub> no concentrado em função do comprimento do módulo para a membrana de PDMS variando o número de Reynolds na entrada do módulo. Composição de CH<sub>4</sub> na alimentação: 50% v/v; Pressão da alimentação: 16 bar; T: 25°C.

O efeito da seletividade fica evidenciado nas Figuras que seguem, as quais apresentam o comportamento da fração molar de  $\text{CH}_4$  no concentrado em função da fração molar no permeado para as membranas testadas (Figuras 5.25 e 5.26). Os gráficos foram construídos nas pressões de alimentação avaliadas nos experimentos: 6, 11 e 16 bar para o acetato de celulose; 6 e 16 bar para o PDMS. Em todos os gráficos, a composição do  $\text{CH}_4$  inicia em 50% e vai aumentando até atingir 100%. Enquanto isso, a composição do permeado também acaba por aumentar o percentual de  $\text{CH}_4$ , pois a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  vai diminuindo ao longo do módulo e acaba facilitando o transporte de  $\text{CH}_4$ .

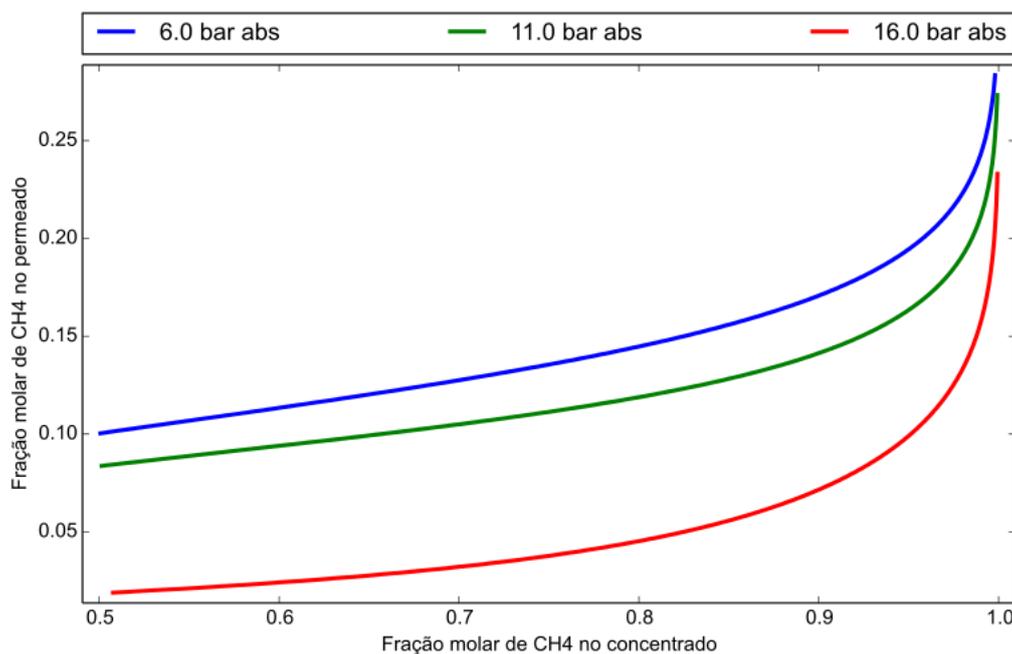


Figura 5.25: Fração molar no concentrado em função da fração no permeado de  $\text{CH}_4$  para a membrana de acetato de celulose. Composição de  $\text{CH}_4$  na alimentação: 50% v/v; T: 25°C.

A membrana de acetato de celulose apresentou teores menores de  $\text{CH}_4$  no permeado, por ser muito mais seletiva que a membrana de PDMS. Por exemplo, na pressão de 16 bar e composição de 80% de  $\text{CH}_4$  no concentrado, o acetato de celulose apresentou apenas em torno de 5% de  $\text{CH}_4$  no permeado, enquanto que o PDMS continha aproximadamente 37% de  $\text{CH}_4$  nessas mesmas condições. A pressão de 16 bar foi a mais favorável para o acetato de celulose, pois foi a pressão na qual se obtiveram os menores teores de  $\text{CH}_4$  no permeado. Para o PDMS a pressão de 6 bar foi um pouco mais promissora que 16 bar, porém a diferença não foi tão significativa. Assim, fixou-se a pressão de 16 bar para as simulações de permeação de gás que são apresentadas a seguir.

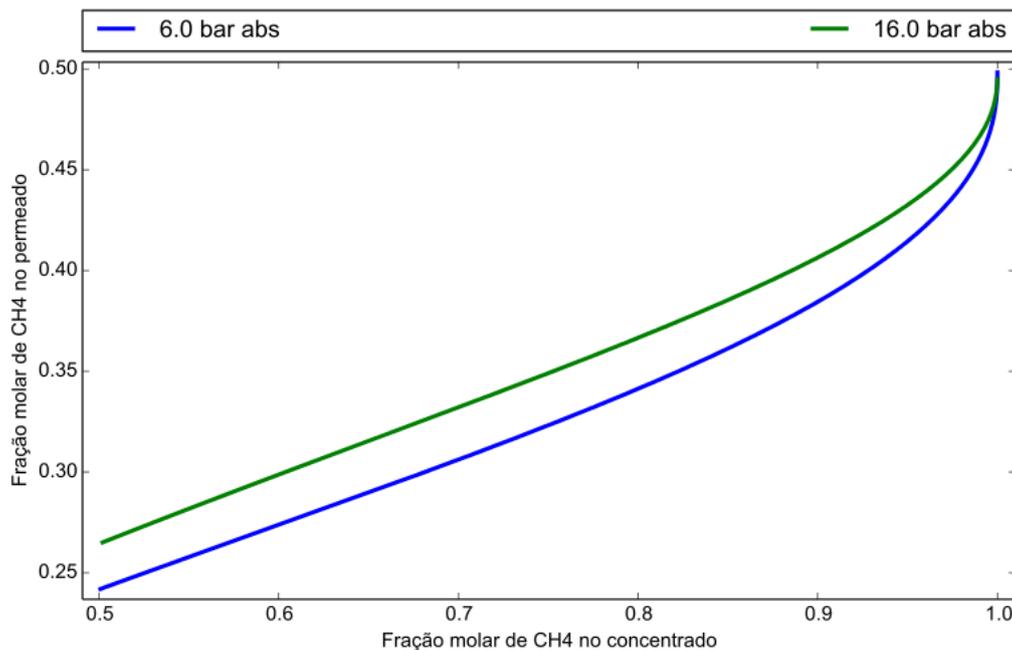


Figura 5.26: Fração molar no concentrado em função da fração no permeado de CH<sub>4</sub> para a membrana de PDMS. Composição de CH<sub>4</sub> na alimentação: 50% v/v; T: 25°C.

### 5.2.1.3 Sistema de um estágio

Os resultados para o sistema de um único estágio apresentaram um compromisso entre pureza e recuperação de metano, como pode ser visto nas Figuras 5.27 e 5.28. À medida que a área de membrana aumenta, a pureza do metano também aumenta. Porém, isso faz com que a pressão parcial do CO<sub>2</sub> no concentrado diminua, facilitando o transporte de CH<sub>4</sub>. Devido a isso, a recuperação de metano diminui com o aumento da área de membrana. Ou seja, em sistemas de um estágio, quanto mais se purifica o metano no concentrado, mais metano é perdido no permeado.

Para valores idênticos de pureza, as recuperações mais elevadas foram obtidas com a membrana de acetato de celulose. Para o acetato de celulose, a pureza de metano de 97% correspondeu a uma recuperação de 86,8%. Para o PDMS, a recuperação foi somente de 19,8% nesta situação, ou seja, as perdas de metano foram próximas de 80%. A área de membrana prevista para atingir 97% de pureza foi de 13 m<sup>2</sup> para o acetato de celulose e 8 m<sup>2</sup> para o PDMS.

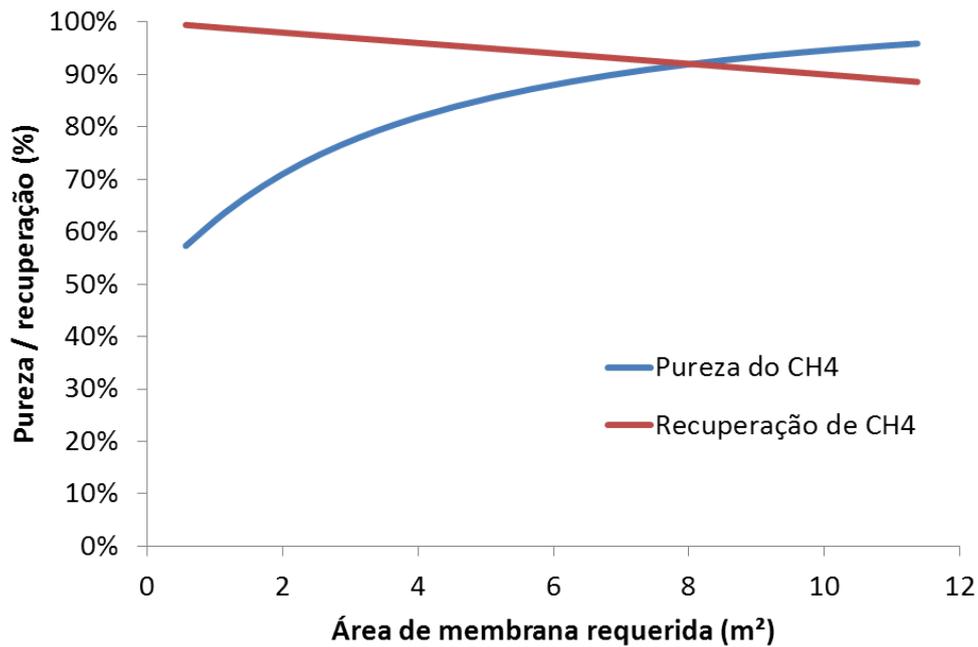


Figura 5.27: Pureza e recuperação de CH<sub>4</sub> em função da área de membrana de acetato de celulose. Vazão de gás na alimentação: 10 Nm<sup>3</sup>/h; composição de CH<sub>4</sub> na alimentação: 50% v/v; Pressão da alimentação: 16 bar; T: 25°C.

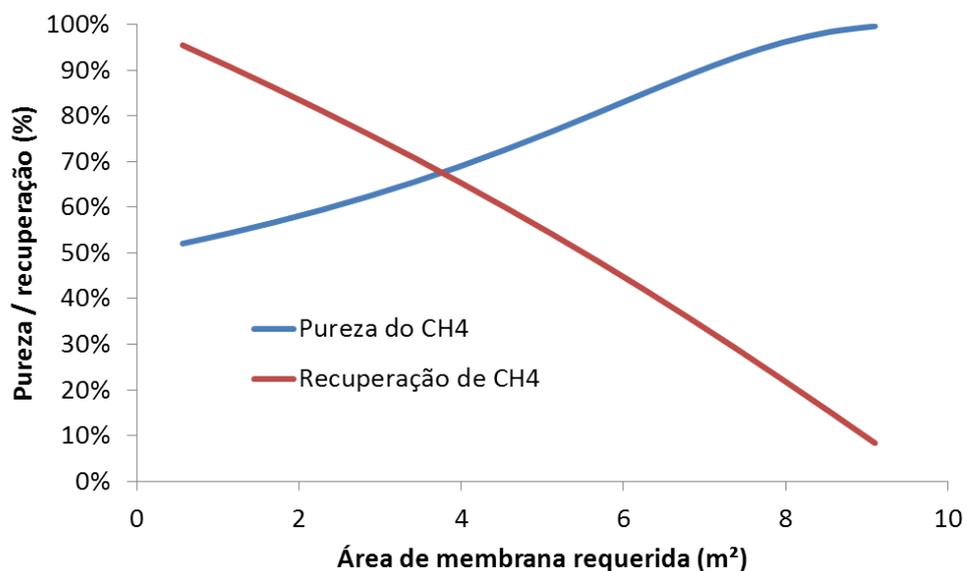


Figura 5.28: Pureza e recuperação de CH<sub>4</sub> em função da área de membrana de PDMS. Vazão de gás na alimentação: 10 Nm<sup>3</sup>/h; composição de CH<sub>4</sub> na alimentação: 50% v/v; Pressão da alimentação: 16 bar; T: 25°C.

O melhor desempenho da membrana de acetato de celulose em comparação à de PDMS fica ainda mais evidenciado na Figura 5.29, que mostra o gráfico da pureza em função da recuperação de metano. A situação desejada neste processo é a obtenção de elevadas purezas associadas a elevadas recuperações. Fica, portanto, muito claro neste gráfico que a membrana de acetato de celulose é a mais adequada para a remoção de  $\text{CO}_2$  do biogás.

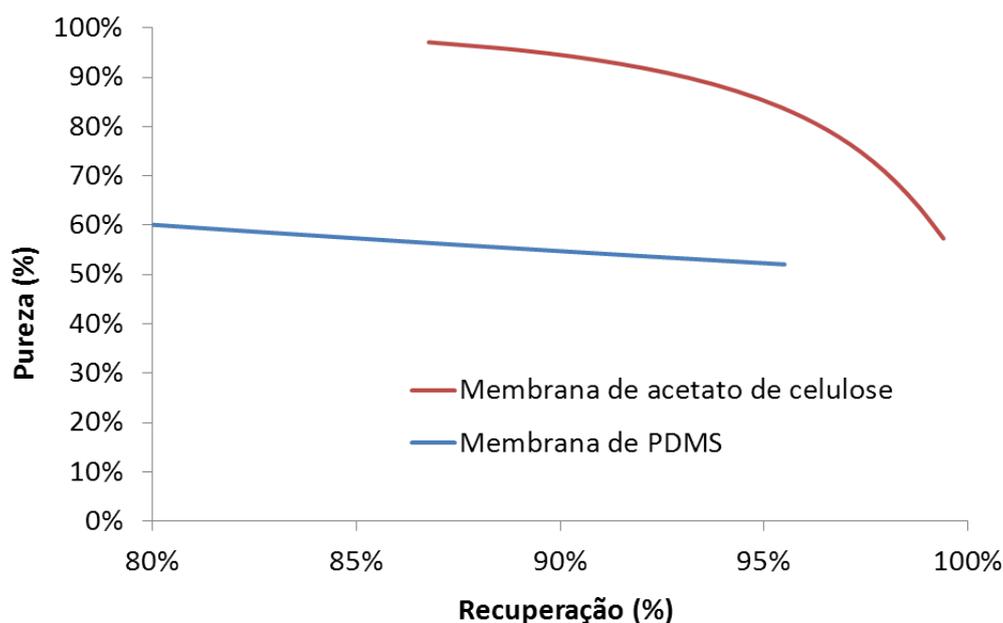


Figura 5.29: Comparação entre as membranas quanto à pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ . Composição de  $\text{CH}_4$  na alimentação: 50% v/v; Pressão da alimentação: 16 bar; T: 25°C.

HARASIMOWICZ *et al.* (2007) obtiveram 89,5% de pureza de  $\text{CH}_4$  e 89,5% de recuperação, ao testar um módulo de permeação de gás contendo membranas de poliimida, no sistema de um estágio. A diferença de pressão entre o lado do concentrado e do permeado era de 6 bar. MOLINO *et al.* (2013) operaram uma planta piloto e concluíram que era necessária uma elevada diferença de pressão (acima de 15 bar), para se obter pureza de  $\text{CH}_4$  superiores a 95%. Os autores também diagnosticaram um compromisso entre a pureza e a recuperação do  $\text{CH}_4$  no processo em um estágio.

#### 5.2.1.4 Arranjo em cascata

O arranjo em cascata foi proposto com o objetivo de evitar as perdas de metano. A implementação para a membrana de acetato de celulose tem seu balanço molar global e por componente apresentado na Figura 5.30. A perda de carga estimada entre a entrada e a saída dos estágios foi muito pequena, sendo que a pressão da alimentação e do concentrado pôde ser considerada igual a 16 bar.

Uma comparação entre os processos em um estágio e em cascata é mostrada na Tabela 5.5. O modelo em cascata previu a obtenção de metano com 99,6% de pureza e 99,8% de recuperação para o acetato de celulose, o que pode ser considerado um ótimo desempenho. A área de membrana necessária neste caso foi de 29 m<sup>2</sup>. A simulação com módulos em cascata para a membrana de PDMS indicou a obtenção de metano com 97,0% de pureza e 79,2% de recuperação, com área de membrana de 36 m<sup>2</sup>. Portanto, o arranjo em cascata melhorou consideravelmente a recuperação de metano em relação ao processo em um estágio. Por outro lado, este arranjo possui o inconveniente de aumentar a complexidade do sistema e requerer áreas de membrana maiores.

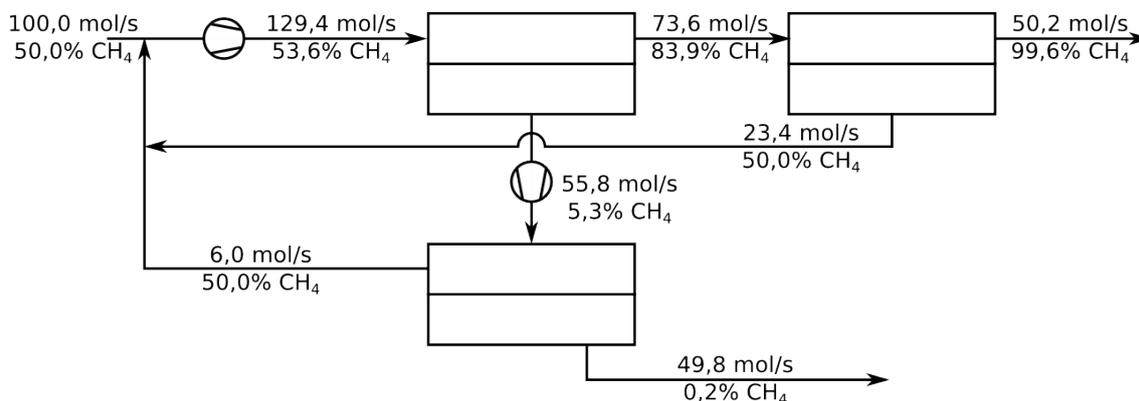


Figura 5.30: Balanço molar para o arranjo em cascata com a membrana de acetato de celulose. Pressão da alimentação: 16 bar; T: 25°C.

Tabela 5.5: Comparação do processo de permeação de gás em um estágio com o processo em cascata.

Membrana	Arranjo	Pureza (%)	Recuperação (%)	Área de membrana (m <sup>2</sup> )
PDMS	1 estágio	97,0	19,8	8
PDMS	Cascata	97,0	79,2	36
Acetato de celulose	1 estágio	97,0	86,8	13
Acetato de celulose	Cascata	99,6	99,8	29

DENG e HÄGG (2010) também simularam o processo de purificação do biogás, partindo de uma mistura contendo 35% v/v de CO<sub>2</sub> e 65% de CH<sub>4</sub>. A separação era realizada com uma membrana polimérica de PVA e PVAm com seletividades de mistura acima de 30. A simulação previu a obtenção de 98% de pureza e 85% de recuperação de CH<sub>4</sub> no processo de um estágio. A recuperação foi melhorada para 99% pela introdução de um módulo adicional, que recebia o permeado do primeiro módulo e tinha o seu concentrado reciclado para a alimentação do primeiro módulo. A patente UNGERANK *et al.* (2015) descreve um sistema em cascata igual ao do presente trabalho, no qual também foram obtidas pureza e recuperação de CH<sub>4</sub>

muito próximas de 100%, ao se utilizar membranas de poliimida com seletividade superior a 45.

## 5.2.2 Contactores com Membranas

### 5.2.2.1 Coeficientes globais de transferência de massa utilizados nas simulações

As simulações de contactores com membranas tomaram como base os dados obtidos experimentalmente para prever o transporte de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  através da membrana. A Tabela 5.6 apresenta os valores de coeficiente global de transferência de  $\text{CO}_2$  com base na fase líquida ( $k_G$ ) utilizados nas simulações. Uma aproximação foi feita, considerando que os coeficientes do  $\text{CO}_2$  eram constantes com relação à composição da alimentação. Porém, os valores variaram de acordo com o tipo e vazão de absorvente, conforme dados da Tabela.

Para o gás  $\text{CH}_4$ , como os coeficientes de transferência eram muito baixos, apresentando grande flutuação, foi considerado um valor médio e constante para todas as condições da simulação. O valor de  $k_G$  do  $\text{CH}_4$  utilizado foi igual a  $1,19 \times 10^{-4}$  m/s.

Tabela 5.6: Coeficientes de transferência de massa global do  $\text{CO}_2$  com base na fase líquida utilizados nas simulações.

Absorvente	Vazão de absorvente (L/h)	$k_G \text{ CO}_2$ (m/s)
Água	20	$1,73 \times 10^{-5}$
Água	30	$2,37 \times 10^{-5}$
Água	40	$2,61 \times 10^{-5}$
Água	50	$3,18 \times 10^{-5}$
DEA 0,5M	20	$8,55 \times 10^{-5}$
DEA 0,5M	30	$9,99 \times 10^{-5}$
DEA 0,5M	40	$1,07 \times 10^{-4}$
DEA 0,5M	50	$1,15 \times 10^{-4}$
NaOH 0,5M	50	$1,67 \times 10^{-4}$

### 5.2.2.2 Efeito do absorvente na pureza e recuperação de metano

As simulações realizadas com o processo de contactores com membranas permitem avaliar o efeito do absorvente na pureza e recuperação de metano. De forma análoga à permeação de gás em um estágio, o sistema de contactores com membranas apresentou um compromisso entre a pureza e a recuperação ao longo do módulo. A Figura 5.31 apresenta a pureza, recuperação e área de membrana necessária para o tratamento de uma corrente de biogás de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  nas CNTP. O modelo previu

que é possível obter uma pureza de 97% de metano no concentrado, com perda de metano para o líquido de 27,9%. A área de membrana requerida para chegar à pureza de 97% foi de 113 m<sup>2</sup>.

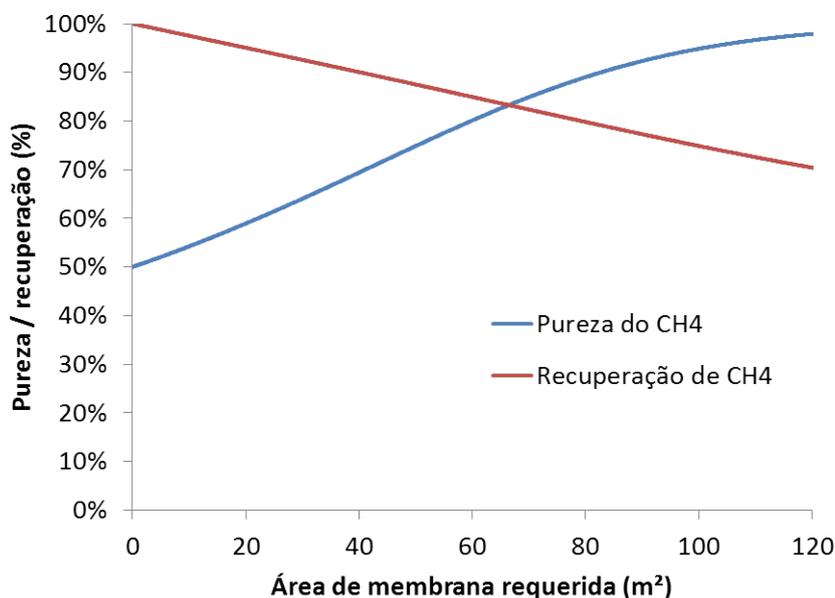


Figura 5.31: Pureza e recuperação de CH<sub>4</sub> em função da área de membrana utilizando água como absorvente. Vazão de gás na alimentação: 10 Nm<sup>3</sup>/h; composição de CH<sub>4</sub> na alimentação: 50% v/v; p do gás: 2 bar; p do líquido: 2,2 bar; Número de Reynolds do líquido: 850; T: 25°C.

A Figura 5.32 apresenta as mesmas informações, porém considerando o uso de uma solução de DEA na concentração de 0,5M. Para este absorvente, a perda de metano na fase líquida se reduziu para 11% e a área de membrana necessária foi reduzida para apenas 33 m<sup>2</sup> quando a pureza do concentrado foi fixada em 97% de metano. Esses resultados indicam que é muito mais vantajoso trabalhar com a DEA em relação à água, em termos de eficiência de purificação e área requerida.

Os valores de pureza, recuperação e área de membrana também foram simulados para o absorvente químico NaOH na concentração 0,5M e se encontram na Figura 5.33. Para a pureza de metano de 97%, esta simulação apresentou perda de metano prevista de 7,9% e área de membrana de 22 m<sup>2</sup>. Este resultado foi ainda mais interessante que o obtido para a DEA. No entanto, como já foi comentado na interpretação dos resultados experimentais, a DEA possui uma vantagem importante em relação ao NaOH: facilidade de regeneração.

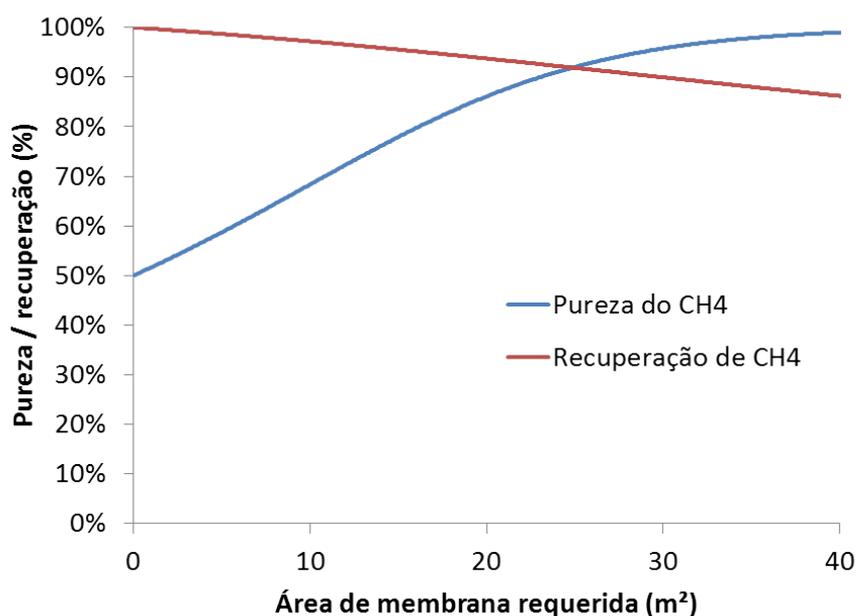


Figura 5.32: Pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$  em função da área de membrana utilizando DEA como absorvente. Vazão de gás na alimentação:  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ; composição de  $\text{CH}_4$  na alimentação: 50% v/v; p do gás: 2 bar; p do líquido: 2,2 bar; Número de Reynolds do líquido: 850; T:  $25^\circ\text{C}$ .

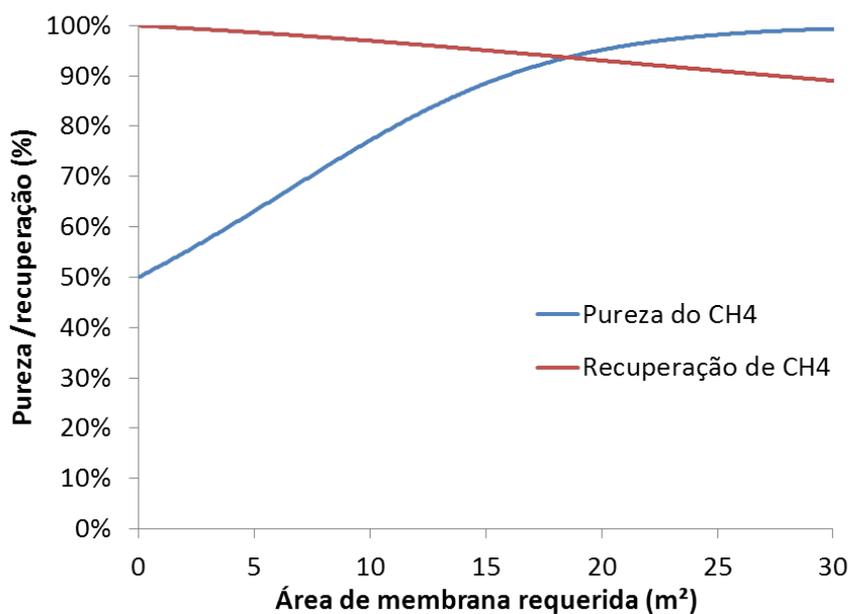


Figura 5.33: Pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$  em função da área de membrana utilizando NaOH como absorvente. Vazão de gás na alimentação:  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ; composição de  $\text{CH}_4$  na alimentação: 50% v/v; p do gás: 2 bar; p do líquido: 2,2 bar; Número de Reynolds do líquido: 850; T:  $25^\circ\text{C}$ .

A Figura 5.34 permite visualizar a pureza em função da recuperação para os três absorventes avaliados. Este gráfico confirma o que já foi discutido sobre a eficiência dos absorventes, ou seja, o melhor desempenho foi obtido para o NaOH, em segundo lugar para a DEA, e por último ficou a água. Os valores de recuperação e área correspondentes à pureza de 97% de metano para cada um dos absorventes foi resumido na Tabela 5.7.

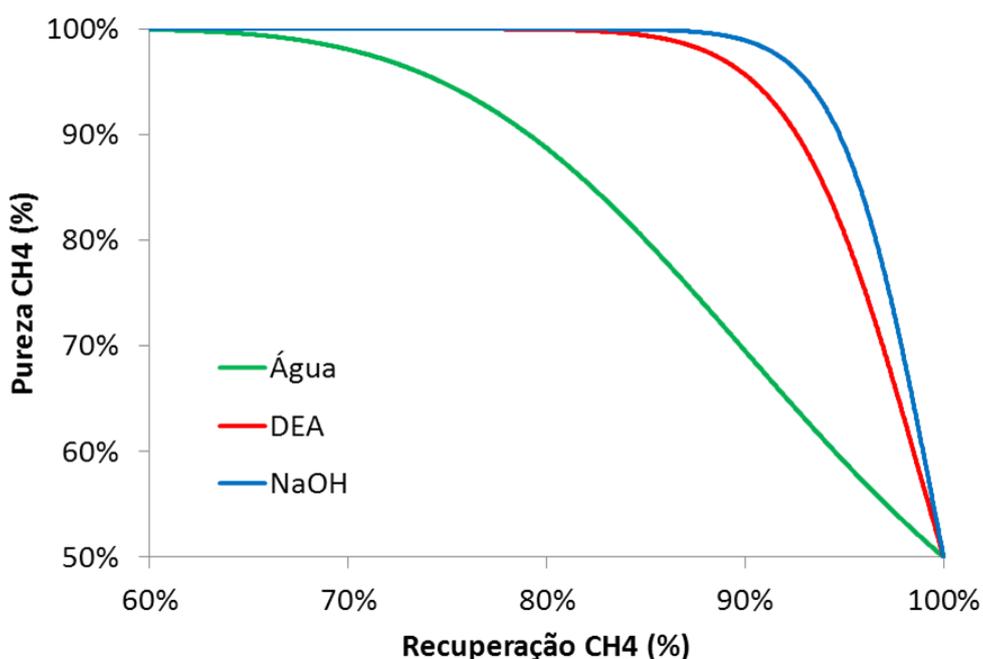


Figura 5.34: Comparação entre os absorventes quanto à pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ . Composição de  $\text{CH}_4$  na alimentação: 50% v/v; p do gás: 2 bar; p do líquido: 2,2 bar; T: 25°C.

Tabela 5.7: Comparação entre os absorventes quanto à eficiência da purificação e área de membrana requerida.

Absorvente	Pureza (%)	Recuperação (%)	Área de membrana ( $\text{m}^2$ )
Água	97,0	72,1	113
DEA 0,5M	97,0	89,0	33
NaOH 0,5M	97,0	92,1	22

MCLEOD *et al.* (2013) avaliaram as perdas de metano na remoção de  $\text{CO}_2$  do biogás utilizando contactores com membranas. Nos experimentos realizados pelos autores também se observou menor perda de metano nos testes com o absorvente NaOH quando comparados aos testes com água. Para o metano do concentrado com pureza de 85%, a perda de  $\text{CH}_4$  foi de 5,2% com água e 0,1% com NaOH. Na modelagem realizada por YAN *et al.* (2014), os absorventes químicos (TEA, DEA,

MEA e PA) tiveram um desempenho superior ao absorvente físico com respeito à remoção e fluxo permeado de  $\text{CO}_2$ .

### 5.2.2.3 Efeito da vazão de líquido na pureza e recuperação de metano

Além das simulações variando o tipo de absorvente, foi feita uma análise do efeito da velocidade do líquido. Na Figura 5.35, pode-se inferir que há influência da vazão de líquido no desempenho do processo. Os dados são fornecidos para o absorvente DEA 0,5M e mostram que, quanto maior a vazão de líquido, melhor será o desempenho do processo em termos de pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ . Em altas vazões, o transporte de  $\text{CO}_2$  para a fase líquida é favorecido pela diminuição do efeito de polarização de concentração.

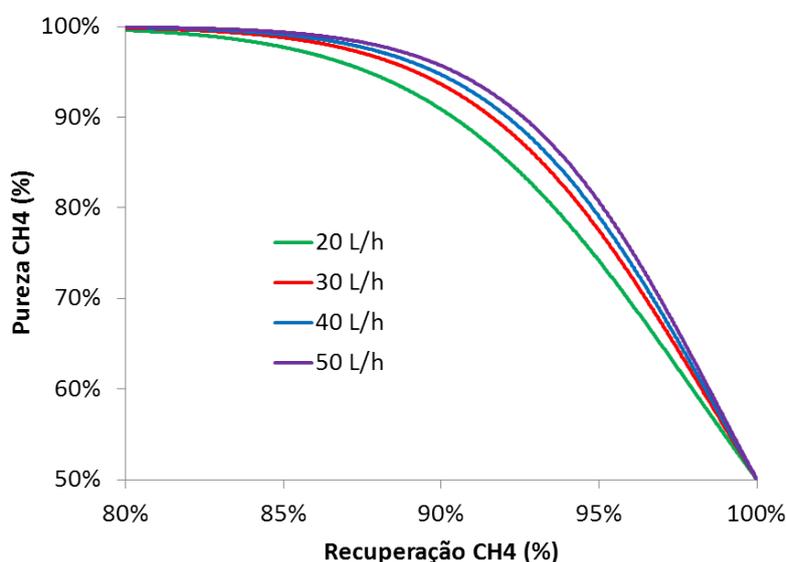


Figura 5.35: Efeito da vazão na pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ . Composição de  $\text{CH}_4$  na alimentação: 50% v/v; p do gás: 2 bar; p do líquido: 2,2 bar; Absorvente: DEA 0,5M; T: 25°C.

Observações semelhantes sobre o efeito da vazão do líquido foram feitas na modelagem de MEHDIPOURGHASI *et al.* (2015). Segundo os autores, o aumento da velocidade da fase líquida pode diminuir a espessura da camada limite, resultando em um coeficiente de transferência de massa mais elevado. FAZAELI *et al.* (2015) e GOYAL *et al.* (2015) também chegaram às mesmas conclusões.

## 5.2.3 Comparação entre as tecnologias de Permeação de Gás e de Contactores com Membranas

Com base nos dados de simulação de permeação de gás e contactores com membranas, é possível fazer uma comparação entre as duas tecnologias. A Tabela 5.8

apresenta a pureza do metano, recuperação de metano, área de membrana, potência requerida e desempenho energético para as melhores condições obtidas nas simulações, calculados de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4 desta dissertação. Os dados de área de membrana e consumo de potência foram calculados para uma vazão do gás de alimentação de 10 m<sup>3</sup>/h nas CNTP, composto de 50% de CH<sub>4</sub> e 50% de CO<sub>2</sub>.

Tabela 5.8: Comparação entre a permeação de gás e os contactores quanto à pureza, recuperação, área de membrana e desempenho energético.

Processo	Arranjo	Pureza (%)	Recuperação (%)	Área de membrana (m <sup>2</sup> )	Potência requerida (kW)	Desempenho energético (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kWh)
Permeação	1 estágio	97,0	86,8	13	5,6	0,87
Permeação	Cascata	99,6	99,8	29	10,3	0,48
Contactores	Série	97,0	89,0	33	13,7	0,35

A permeação de gás com membrana de acetato de celulose apresentou, para uma pureza de 97,0%, recuperação de 86,8% e área de membrana de 13 m<sup>2</sup>. A potência necessária para este processo foi estimada em 5,6 kW, resultando num desempenho de 0,87 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kWh. Com a aplicação do processo em cascata, a pureza do sistema proposto aumentou para 99,6% e a recuperação para 99,8%. O inconveniente do processo em cascata foi o aumento da área de membrana necessária e da potência requerida, que foram respectivamente de 29 m<sup>2</sup> e 10,3 kW. O desempenho energético do processo em cascata foi igual a 0,48 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kWh.

Os contactores apresentaram recuperação de 89,0% para a pureza de 97,0% de metano, ao se utilizar o absorvente DEA 0,5M. A área de membrana necessária foi de 33 m<sup>2</sup>. É importante ressaltar que esta área contempla somente o processo de absorção de CO<sub>2</sub>; o processo de regeneração do absorvente exigiria uma área adicional que não foi considerada. A potência gasta prevista foi de 13,7 kW, e o desempenho energético de 0,35 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kWh.

Pode-se dizer que os três processos considerados (permeação em um estágio, permeação em cascata, contactores com membranas) apresentaram vantagens e desvantagens.

A permeação em um estágio apresentou como vantagens a baixa área de membrana requerida e a menor demanda de energia, quando comparada aos demais processos. A principal desvantagem desse sistema é o compromisso entre perda e recuperação de metano.

A permeação em cascata teve o ponto muito positivo de contornar o problema das perdas de metano. No entanto, esse processo requiriu praticamente o dobro de energia em relação ao processo de um estágio. Além disso, a adição de módulos

adicionais e reciclos introduziu uma maior complexidade ao processo e a necessidade de mais compressores para a pressurização das correntes de reciclo.

Os contactores com membranas, por sua vez, possuem simplicidade de operação e a operam a baixas pressões. Entretanto, apresentaram consumo de energia muito elevado e uma maior área de membranas requerida em comparação à permeação de gás, além de um compromisso entre a perda e a recuperação de metano.

# Capítulo 6

## Conclusões e Sugestões

### 6.1 Conclusões

Nos experimentos de permeação de gás, a membrana de acetato de celulose apresentou maiores seletividades  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , em comparação à membrana de PDMS. Os resultados para os dois materiais testados indicaram que a composição da mistura interfere na plastificação da membrana. Quanto maior a proporção de  $\text{CO}_2$ , maior a plastificação, o que acarretou em maiores permeabilidades para o  $\text{CO}_2$  e também para o  $\text{CH}_4$ . A plastificação resultou na redução de seletividade, principalmente para a membrana de acetato de celulose, que é um polímero vítreo. A seletividade ao  $\text{CO}_2$  em mistura desta membrana caiu para valores na faixa de 8 a 16, enquanto que sua seletividade ideal ficou acima de 30 em todas as pressões testadas.

Nos experimentos utilizando contactores com membranas, o uso de um absorvente químico (solução de DEA ou NaOH) aumentou a remoção de  $\text{CO}_2$  tanto com membranas compostas quanto com microporosas, devido à reação química com o  $\text{CO}_2$ .

As membranas compostas de PES/PTFE como contactores foram mais eficientes que os outros dois módulos testados (membranas microporosas e membranas compostas Superphobic). As principais razões para este fato podem ser atribuídas a uma baixa resistência ao transporte e à elevada área disponível para transferência de massa, correspondente a área superficial total das fibras.

Para a faixa de temperatura estudada de 15 a 40°C, o aumento da temperatura diminuiu a absorção de  $\text{CO}_2$  para o absorvente físico (água) o que pode estar atribuído à menor solubilidade do gás no absorvente.

Ficou evidente a partir dos resultados que a vazão de líquido mais elevada produziu fluxo permeado de  $\text{CO}_2$  mais elevado. Em outras palavras, o aumento da vazão do absorvente provocou a diminuição da camada limite hidrodinâmica, diminuindo a resistência à transferência de massa do  $\text{CO}_2$  para a fase líquida.

A modelagem da permeação de gás para o processo em um estágio permitiu a avaliação do comportamento da pureza do  $\text{CH}_4$  no concentrado ao longo do módulo. A análise da pureza foi realizada para números de Reynolds do gás na entrada do módulo variando entre 50 e 500. Observou-se que o número de Reynolds influenciou no comprimento de membrana necessário, por alterar o tempo de residência do gás no módulo. Quanto maior o tempo de residência, menor o comprimento do módulo necessário para que o gás atingisse purezas elevadas.

Os resultados para o sistema de um estágio de permeação de gás apresentaram um compromisso entre pureza e recuperação de metano. À medida que a área de membrana aumentou, a pureza do metano também aumentou. Porém, isso fez com que a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  no concentrado diminuísse, facilitando o transporte de  $\text{CH}_4$ . Por consequência, em sistemas de um estágio, quanto mais se purificou o metano no concentrado, mais metano foi perdido no permeado. Fixada a pureza, as recuperações mais elevadas foram obtidas com a membrana de acetato de celulose, devido à sua seletividade ser mais elevada. Para o acetato de celulose, a pureza de metano de 97,0% correspondeu a uma recuperação de 86,8%. Para o PDMS, a recuperação foi somente de 19,8%.

O arranjo em cascata melhorou consideravelmente a recuperação de metano em relação ao processo em um estágio para ambas as membranas. Por outro lado, este arranjo possui o inconveniente de aumentar a complexidade do sistema e requerer áreas de membrana maiores.

As simulações realizadas com o processo de contactores com membranas permitiram avaliar o efeito do absorvente na pureza e recuperação de metano. De forma análoga à permeação de gás em um estágio, o sistema de contactores com membranas apresentou um compromisso entre a pureza e a recuperação ao longo do módulo. O melhor desempenho foi obtido para o NaOH, em segundo lugar para a DEA, e por último, com o pior desempenho, ficou a água. Os valores de recuperação correspondentes à pureza de 97,0% de metano para cada um dos absorventes foram de: 72,1% para a água, 89,0% para a DEA 0,5M e 92,1% para o NaOH 0,5M.

Além das simulações variando o tipo de absorvente, foi feita uma análise do efeito da velocidade do líquido, na qual foi confirmado que, para a faixa de vazões estudada, quanto maior a vazão de líquido, melhor será o desempenho do processo em termos de pureza e recuperação de  $\text{CH}_4$ . Em altas vazões de absorvente, o transporte de  $\text{CO}_2$  para a fase líquida é favorecido pela diminuição do efeito de polarização de concentração.

A permeação em um estágio apresentou como vantagens a baixa área de membrana requerida e a menor demanda de energia, quando comparada ao sistema em cascata. Sua principal desvantagem foi o compromisso entre perda e recuperação de metano. A permeação em cascata teve o ponto muito positivo de contornar o

problema das perdas de metano. No entanto, esse processo prevê o consumo de praticamente o dobro de energia em relação ao processo de um estágio. Além disso, a necessidade de recírculos e de módulos e compressores adicionais introduziu uma maior complexidade ao processo. Os contactores com membranas, por sua vez, possuem simplicidade de operação e a operam a baixas pressões. Entretanto, apresentaram consumo de energia muito elevado e uma maior área de membranas requerida em comparação à permeação de gás, além de um compromisso entre a perda e a recuperação de metano.

Em síntese, o presente trabalho indicou que, realmente, tanto a permeação de gases quanto os contactores com membranas podem ser usados para o tratamento do biogás, apresentando boa eficiência de purificação, além de vantagens em relação aos processos convencionais, tais como área requerida reduzida e facilidade de escalonamento.

Para que os experimentos realizados se aproximassem mais da realidade, seria interessante avaliar os efeitos dos demais componentes do biogás no processo, principalmente a água e o  $\text{H}_2\text{S}$ . Estudos de permeação de gás e contactores já realizados em misturas sintéticas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  contendo pequenas quantidades de  $\text{H}_2\text{S}$  verificaram que ocorria a remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, juntamente com a remoção de  $\text{CO}_2$ . Dessa forma, a permeação dos dois componentes ocorria de forma competitiva, ou seja, a presença de um interferia na quantidade permeada do outro. A presença de água na mistura gasosa já foi avaliada na literatura para o processo de permeação de gás e os resultados indicaram a ocorrência de inchamento no polímero, o que poderia afetar de forma negativa o desempenho do processo.

## 6.2 Sugestões

Na permeação de gás, a otimização do processo em cascata permitiria determinar a menor área de membrana necessária para a obtenção do desempenho desejado.

O desenvolvimento de membranas mais seletivas, com permeabilidade adequada e baixo custo também favoreceria a utilização da permeação de gás.

No caso dos contactores com membranas, um aumento de escala com recírculo de absorvente poderia ser interessante para confirmar os dados obtidos no sistema de bancada.

Como o processo com  $\text{NaOH}$  apresentou o maior fluxo de  $\text{CO}_2$ , o estudo de alternativas de regeneração desse absorvente poderia viabilizar o seu uso futuro em processos industriais, possivelmente resultando em ganhos de desempenho e de custos de operação.

Outros absorventes além da água,  $\text{DEA}$  e  $\text{NaOH}$  poderiam ser avaliados, tais como outras aminas ( $\text{MDEA}$ ,  $\text{MEA}$ ,  $\text{TEA}$ ) e absorventes orgânicos.

O estudo e a síntese de membranas contactoras poderiam dar uma maior economia no processo, viabilizando ainda mais o uso desta tecnologia na remoção de CO<sub>2</sub> do biogás.

# Referências Bibliográficas

- ADEWOLE, J. K., AHMAD, A. L., SULTAN, A. S., et al., 2015, “Model-based analysis of polymeric membranes performance in high pressure CO<sub>2</sub> removal from natural gas”, *Journal of Polymer Research*, v. 22, n. 3. ISSN: 1022-9760. doi: 10.1007/s10965-015-0658-x.
- AJHAR, M., TRAVESSET, M., YÜCE, S., et al., 2010. “Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview”. ISSN: 09608524.
- AL-SAFFAR, H., OZTURK, B., HUGHES, R., 1997, “A Comparison of Porous and Non-Porous Gas-Liquid Membrane Contactors for Gas Separation”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 75, n. 7, pp. 685–692. ISSN: 02638762. doi: 10.1205/026387697524182.
- AMARAL, R. A., 2009, *Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural por contactores com membranas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- AMERI, E., SADEGHI, M., ZAREI, N., et al., 2015, “Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membranes by alumina nanoparticles”, *Journal of Membrane Science*, v. 479, pp. 11–19. ISSN: 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2015.01.018.
- ANDRIANI, D., WRESTA, A., ATMAJA, T. D., et al., 2014, “A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO<sub>2</sub> Removal Using Various Techniques”, *Applied biochemistry and biotechnology*, v. 172, n. 4, pp. 1909–28. ISSN: 1559-0291. doi: 10.1007/s12010-013-0652-x.
- ANSALONI, L., ZHAO, Y., JUNG, B. T., et al., 2015, “Facilitated transport membranes containing amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for high-pressure CO<sub>2</sub> separations”, *Journal of Membrane Science*, v. 490, pp. 18–28. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2015.03.097.
- ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R., 2007, “Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contacting process”, *Journal of Membrane Science*, v. 304, n. 1-2, pp. 163–172. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2007.07.030.

- BACIOCCHI, R., CARNEVALE, E., CORTI, A., et al., 2013, “Innovative process for biogas upgrading with CO<sub>2</sub> storage: Results from pilot plant operation”, *Biomass and Bioenergy*, v. 53, pp. 128–137. ISSN: 09619534. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.11.016.
- BAKER, R. W., 2002, “Future Directions of Membrane Gas Separation Technology”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 6, pp. 1393–1411. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie0108088.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. West Sussex, John Wiley & Sons Ltd.
- BASU, S., KHAN, A. L., CANO-ODENA, A., et al., 2010, “Membrane-based technologies for biogas separations.” *Chemical Society reviews*, v. 39, n. 2, pp. 750–768. ISSN: 0306-0012. doi: 10.1039/b817050a.
- BAUER, F., PERSSON, T., HULTEBERG, C., et al., 2013, “Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 7, n. 5 (sep), pp. 499–511. ISSN: 1932104X. doi: 10.1002/bbb.1423.
- BELHAJ MESSAOUD, S., TAKAGAKI, A., SUGAWARA, T., et al., 2015, “Mixed matrix membranes using SAPO-34/polyetherimide for carbon dioxide/methane separation”, *Separation and Purification Technology*, v. 148, pp. 38–48. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2015.04.017.
- BEREAN, K., OU, J. Z., NOUR, M., et al., 2014, “The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas permeation”, *Separation and Purification Technology*, v. 122, pp. 96–104. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2013.11.006.
- BOS, A., PÜNT, I. G. M., WESSLING, M., et al., 1999, “CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers”, *Journal of Membrane Science*, v. 155, n. 1, pp. 67–78. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(98)00299-3.
- CHEN, G. Q., KANEHASHI, S., DOHERTY, C. M., et al., 2015, “Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural gas purification”, *Journal of Membrane Science*, v. 487, pp. 249–255. ISSN: 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2015.03.074.

- CUI, L., DING, Z., LIU, L., et al., 2015, “Modeling and experimental study of membrane wetting in microporous hollow fiber membrane contactors”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, n. May, pp. n/a–n/a. ISSN: 00084034. doi: 10.1002/cjce.22210.
- DEHGHANI KIADEHI, A., RAHIMPOUR, A., JAHANSHAHI, M., et al., 2015, “Novel carbon nano-fibers (CNF)/polysulfone (PSf) mixed matrix membranes for gas separation”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 22, pp. 199–207. ISSN: 1226086X. doi: 10.1016/j.jiec.2014.07.011.
- DENG, L., HÄGG, M. B., 2010, “Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO<sub>2</sub> facilitated transport membrane”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 4, pp. 638–646. ISSN: 17505836. doi: 10.1016/j.ijggc.2009.12.013.
- DEWIL, R., APPELS, L., BAEYENS, J., 2006, “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 13-14, pp. 1711–1722. ISSN: 01968904. doi: 10.1016/j.enconman.2005.10.016.
- DINCA, C., 2013, “Comparative Analyses of Primary and Secondary Amines for Carbon dioxide Chemical Process Capture in a CFBC Pilot Installation”, v. 1, n. 3, pp. 1–6. ISSN: 1793821X. doi: 10.7763/JOCET.2013.V1.52.
- DIRKSE, E., 2007, “Biogas upgrading using the DMT TS-PWS® Technology”, *DMT Environmental Technology*, pp. 1–15.
- DONOHUE, M., MINHAS, B., LEE, S., 1989, “Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 42, n. 3, pp. 197–214. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(00)82376-5.
- DOROSTI, F., OMIDKHAH, M., ABEDINI, R., 2015, “Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 25, pp. 88–102. ISSN: 18755100. doi: 10.1016/j.jngse.2015.04.033.
- ELLIG, D. L., ALTHOUSE, J. B., MCCANDLESS, F. P., 1980, “Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films”, *Journal of Membrane Science*, v. 6, n. 2, pp. 259–263. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(00)82167-5.

- ETTOUNEY, H., MAJEED, U., 1997, “Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition”, *Journal of Membrane Science*, v. 135, n. 2, pp. 251–261. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(97)00150-6.
- FAZAELI, R., RAZAVI, S. M. R., SATTARI NAJAFABADI, M., et al., 2015, “Computational simulation of CO<sub>2</sub> removal from gas mixtures by chemical absorbents in porous membranes”, *RSC Adv.*, v. 5, pp. 36787–36797. ISSN: 2046-2069. doi: 10.1039/C5RA02001H.
- FRANKEN, A., NOLTEN, J., MULDER, M., et al., 1987, “Wetting criteria for the applicability of membrane distillation”, *Journal of Membrane Science*, v. 33, n. 3, pp. 315–328. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(00)80288-4.
- GABELMAN, A., HWANG, S.-T., 1999, “Hollow fiber membrane contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 159, n. 1-2, pp. 61–106. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00040-X.
- GOYAL, N., SUMAN, S., GUPTA, S., 2015, “Mathematical modeling of CO<sub>2</sub> separation from gaseous-mixture using a Hollow-Fiber Membrane Module: Physical mechanism and influence of partial-wetting”, *Journal of Membrane Science*, v. 474, pp. 64–82. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2014.09.036.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro, E-Papers. ISBN: 85-7650-085-X.
- HAGEN, M., POLMAN, E., MYKEN, A., et al., 2001, *Adding gas from biomass to the gas grid*. Relatório técnico, GASTEC NV, Danish Gas Technology Centre, Swedish Gas Center, BioMil AB.
- HAO, J., RICE, P. A., STERN, S. A., 2002, “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.
- HARASIMOWICZ, M., ORLUK, P., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G., et al., 2007, “Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, n. 3 (jun), pp. 698–702. ISSN: 03043894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.098.
- HINES, A. L., MADDOX, R. N., 1985, *Mass transfer fundamentals and applications*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall.

- HOUDE, A., KRISHNAKUMAR, B., CHARATI, S., et al., 1996, “Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, n. 13, pp. 2181–2192. ISSN: 0021-8995. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961226)62:13<2181::AID-APP1>3.0.CO;2-F.
- ISMAIL, A. F., LORNA, W., 2002, “Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane”, *Separation and Purification Technology*, v. 27, n. 3, pp. 173–194. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/S1383-5866(01)00211-8.
- JAWAD, Z. A., AHMAD, A. L., LOW, S. C., et al., 2015, “Incorporation of Inorganic Carbon Nanotubes Fillers into the CA Polymeric Matrix for Improvement in CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> Separation”, *Current Nanoscience*, v. 11, pp. 69–79.
- JÖNSSON, O., 2003, *Biogas upgrading and use as transport fuel*. Relatório técnico, Swedish Gas Center.
- JUNAIDI, M., LEO, C., AHMAD, A., et al., 2015, “Fluorocarbon functionalized SAPO-34 zeolite incorporated in asymmetric mixed matrix membranes for carbon dioxide separation in wet gases”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 206, pp. 23–33. ISSN: 13871811. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.12.013.
- KESHAVARZ, P., FATHIKALAJAHI, J., AYATOLLAHI, S., 2008, “Mass transfer analysis and simulation of a hollow \* fiber gas-liquid membrane contactor p. keshavarz, j. fathikalajahi \*\* and s. ayatollahi”, *Iranian Journal of Science & Technology*, v. 32, pp. 585–599.
- KHAISRI, S., DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., et al., 2009, “Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor”, *Separation and Purification Technology*, v. 65, n. 3, pp. 290–297. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.035.
- KLOPFER, M. H., FLACONNECHE, B., 2001, “Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review”, *Oil & Gas Science and Technology*, v. 56, n. 3, pp. 223–244. ISSN: 1294-4475. doi: 10.2516/ogst:2001021.
- KNOCHE, W., 1981, *Biophysics and physiology of carbon dioxide*, v. 69. Regensburg, Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-67572-0. doi: 10.1016/0300-9629(81)93036-X.

- KRONEMBERGER, F. A., 2007, *Produção de ramnolipídeos por pseudomonas aeruginosa PA1 em biorreator com oxigenação por contactor de membranas*. Tese de Doutorado, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- KILIÇ, A., ATALAY-ORAL, Ç., SIRKECIOĞLU, A., et al., 2015, “Sod-ZMOF/Matrimid s mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 489, pp. 81–89. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2015.04.003.
- LI, J. L., CHEN, B. H., 2005, “Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 41, n. 2, pp. 109–122. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2004.09.008.
- LOCK, S., LAU, K., AHMAD, F., et al., 2015, “Modeling, simulation and economic analysis of CO<sub>2</sub> capture from natural gas using cocurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 36, pp. 114–134. ISSN: 17505836. doi: 10.1016/j.ijggc.2015.02.014.
- MARZOUK, S. A. M., AL-MARZOUQI, M. H., TERAMOTO, M., et al., 2012, “Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from pressurized CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S – CH<sub>4</sub> gas mixture using hollow fiber membrane contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 86 (feb), pp. 88–97. ISSN: 1383-5866. doi: 10.1016/j.seppur.2011.10.024.
- MAVROUDI, M., KALDIS, S. P., SAKELLAROPOULOS, G. P., 2006, “A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 272, n. 1-2, pp. 103–115. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2005.07.025.
- MCLEOD, A., JEFFERSON, B., MCADAM, E. J., 2013, “Quantifying the loss of methane through secondary gas mass transport (or ‘slip’) from a micro-porous membrane contactor applied to biogas upgrading”, *Water Research*, v. 47, n. 11 (jul), pp. 3688–3695. ISSN: 00431354. doi: 10.1016/j.watres.2013.04.032.
- MEHDIPOURGHASI, M., BARATI, S., VARAMINIAN, F., 2015, “Mathematical modeling and simulation of carbon dioxide stripping from water using hollow fi ber membrane contactors”, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v. 95, pp. 159–164. ISSN: 0255-2701. doi: 10.1016/j.cep.2015.06.006.

- MINHAS, F. T., FARRUKH, S., HUSSAIN, A., et al., 2015, “Comparison of silica and novel functionalized silica-based cellulose acetate hybrid membranes in gas permeation study”, *Journal of Polymer Research*, v. 22, n. 4, pp. 63. ISSN: 1022-9760. doi: 10.1007/s10965-015-0701-y.
- MOLINO, A., NANNA, F., MIGLIORI, M., et al., 2013, “Experimental and simulation results for biomethane production using peek hollow fiber membrane”, *Fuel*, v. 112 (oct), pp. 489–493. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.046.
- NIEMCZEWSKA, J., 2012, “Characteristics of utilization of biogas technology”, *Nafta-gaz*, v. 5, pp. 293–297.
- OZTURK, B., DEMIRCIYEVA, F., 2013, “Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes”, *Chemical Engineering Journal*, v. 222 (apr), pp. 209–217. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2013.02.062.
- OZTURK, B., HUGHES, R., 2012, “Evaluation of mass transfer characteristics of non-porous and microporous membrane contactors for the removal of CO<sub>2</sub>”, *Chemical Engineering Journal*, v. 195-196 (jul), pp. 122–131. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2012.04.085.
- PERSSON, M., 2003, *Evaluation of Upgrading Techniques for Biogas*. Relatório Técnico November, Lund Institute of Technology, Swedish Gas Center.
- PETERSSON, A., WELLINGER, A., 2009, *Biogas upgrading technologies—developments and innovations*. Relatório técnico, Swedish Gas Centre, Nova Energie.
- PINNAU, I., TOY, L. G., 1996. “Gas and vapor transport properties of amorphous prefluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,2-dioxole/tetrafluoroethylene”. ISSN: 03767388.
- PYE, D. G., HOEHN, H. H., PANAR, M., 1976, “Measurement of gas permeability of polymers. 2. Apparatus for determination of permeabilities of mixed gases and vapors.” *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 20, n. 2, Feb..1976, pp. 287–301. ISSN: 00218995. doi: 10.1002/app.1976.070200201.
- RABIEE, H., MESHKAT ALSADAT, S., SOLTANIEH, M., et al., 2015, “Gas permeation and sorption properties of poly(amide-12-butyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for

- CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 27, pp. 223–239. ISSN: 1226086X. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.039.
- RAJABZADEH, S., YOSHIMOTO, S., TERAMOTO, M., et al., 2009, “CO<sub>2</sub> absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures”, *Separation and Purification Technology*, v. 69, n. 2, pp. 210–220. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2009.07.021.
- RÖHR, M., WIMMERSTEDT, R., 1990, “A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading”, *Desalination*, v. 77, pp. 331–345. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/0011-9164(90)85033-7.
- RONGWONG, W., BORIBUTH, S., ASSABUMRUNGRAT, S., et al., 2012, “Simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas by capillary membrane contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 392-393 (mar), pp. 38–47. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2011.11.050.
- RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H., 2011, “Techniques for transformation of biogas to biomethane”, *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, pp. 1633–1645. ISSN: 09619534. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.
- SANAEEPUR, H., NASERNEJAD, B., KARGARI, A., 2015, “Cellulose acetate/nano-porous zeolite mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation”, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, v. 5, n. 3 (jun), pp. 291–304. ISSN: 21523878. doi: 10.1002/ghg.1478.
- SCHOLES, C. A., STEVENS, G. W., KENTISH, S. E., 2010, “The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 350, n. 1-2, pp. 189–199. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2009.12.027.
- SCHOLZ, M., MELIN, T., WESSLING, M., 2013, “Transforming biogas into biomethane using membrane technology”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 17, pp. 199–212. ISSN: 13640321. doi: 10.1016/j.rser.2012.08.009.
- SRIDHAR, S., SMITHA, B., AMINABHAVI, T. M., 2007, “Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review”, *Separation & Purification Reviews*, v. 36, n. 2, pp. 113–174. ISSN: 1542-2119. doi: 10.1080/15422110601165967.

- STERN, S., KULKARNI, S., 1982, “Solubility of methane in cellulose acetate — conditioning effect of carbon dioxide”, *Journal of Membrane Science*, v. 10, n. 2-3 (apr), pp. 235–251. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(00)81412-X.
- TREMBLAY, P., SAVARD, M. M., VERMETTE, J., et al., 2006, “Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus”, *Journal of Membrane Science*, v. 282, n. 1-2, pp. 245–256. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2006.05.030.
- UNGERANK, M., BAUMGARTEN, G., PRISKE, M., et al., 2015. “Process for separation of gases”. .
- WANG, R., ZHANG, H. Y., FERON, P. H. M., et al., 2005, “Influence of membrane wetting on CO<sub>2</sub> capture in microporous hollow fiber membrane contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 46, n. 1-2, pp. 33–40. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2005.04.007.
- WARREN, K. E. H., 2012, *A techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe*. Tese de Doutorado, University of Jyväskylä.
- WELLINGER, A., LINDBERG, A., 2001, *Biogas Upgrading and Utilisation*. Relatório técnico, IEA Bioenergy. Task 24: Energy from biological conversion of organic waste.
- XIN, Q., WU, H., JIANG, Z., et al., 2014, “SPEEK/amine-functionalized TiO<sub>2</sub> submicrospheres mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 467 (oct), pp. 23–35. ISSN: 18733123. doi: 10.1016/j.memsci.2014.04.048.
- YAN, S.-P., FANG, M.-X., ZHANG, W.-F., et al., 2007, “Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting”, *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, pp. 501–511. ISSN: 03783820. doi: 10.1016/j.fuproc.2006.12.007.
- YAN, Y., ZHANG, Z., ZHANG, L., et al., 2014, “Dynamic Modeling of Biogas Upgrading in Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Energy & Fuels*. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef501435q.
- ZHANG, Y., SUNARSO, J., LIU, S., et al., 2013. “Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review”. jan. ISSN: 17505836.

ZHAO, L., RIENSCHKE, E., WEBER, M., et al., 2012, “Cascaded Membrane Processes for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture”, *Chemical Engineering & Technology*, v. 35, n. 3 (mar), pp. 489–496. ISSN: 1521-4125. doi: 10.1002/ceat.201100462.

ZHAO, Q., LEONHARDT, E., MACCONNELL, C., et al., 2010, *Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion*. Relatório técnico, CSANR Research Report 2010-001.

# Apêndice A

## Código Fonte do Programa para Simulação da Permeação de Gás

### A.1 modelo\_permeacao.py

```
1  __author__ = 'grazisalvan'
2
3  # Pacotes do próprio programa
4  from modelo_permeacao.ConfiguracoesCascata import ConfiguracoesCascata
5  from modelo_permeacao.Plotter import Plotter
6  from modelo_permeacao.Resultados import Resultados
7  from modelo_permeacao.Membrana import MembranaUOP_CH4_Espiral,
   MembranaPDMS_CH4_FibraOca
8
9
10 if __name__ == "__main__":
11     '''
12     # Traçando gráficos para um módulo em função da pressão e do Reynolds
13     uop_espiral = MembranaUOP_CH4_Espiral(W=12.3, h=400e-6)
14     pdms_fibra = MembranaPDMS_CH4_FibraOca(diametro=0.59e-3)
15
16     Plotter.plot_Re_fixo(membrana=uop_espiral, area=False, prefixo='uop_espiral',
17                          Re=200, p=[6,11,16], xi_entrada=0.5)
18     Plotter.plot_p_fixa(membrana=uop_espiral, area=False, prefixo='uop_espiral',
19                         p=16, Re=[50, 100, 200, 500], xi_entrada=0.5)
20
21     Plotter.plot_Re_fixo(membrana=pdms_fibra, area=False, prefixo='pdms_fibra',
22                          Re=200, p=[6,16], xi_entrada=0.5)
23     Plotter.plot_p_fixa(membrana=pdms_fibra, area=False, prefixo='pdms_fibra',
24                         p=16, Re=[50, 100, 200, 500], xi_entrada=0.5)
25     '''
26
27     '''
28     # Configuração de múltiplos módulos UOP em cascata
29     intervalo = [x/10 for x in range(1,31)]
30     membrana_uop = MembranaUOP_CH4_Espiral(W=12.3, h=400e-6)
31
32     print('Configurações UOP com 1 módulo')
33     for z_modl in intervalo:
34         ConfiguracoesCascata.Cascata1(xi=0.5, p_abs=16, modl_Re=200, z_modl=z_modl,
35                                       membrana=membrana_uop)
```

```

35
36 print('Configurações UOP com 1 módulo + 1 extra')
37 for z_mod1 in intervalo:
38     ConfiguracoesCascata.Cascata1mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200, z_mod1=
        z_mod1, membrana=membrana_uop)
39
40 print('Configurações UOP com 2 módulos + 1 extra')
41 for z_mod1 in intervalo:
42     ConfiguracoesCascata.Cascata2mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200, z_mod1=
        z_mod1, membrana=membrana_uop)
43
44 print('Configurações UOP com 3 módulos + 1 extra')
45 for z_mod1 in intervalo:
46     ConfiguracoesCascata.Cascata3oumais_mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200,
        z_mod1=z_mod1, num_mods=3,
47                                     membrana=membrana_uop)
48
49 print('Configurações UOP com 4 módulos + 1 extra')
50 for z_mod1 in intervalo:
51     ConfiguracoesCascata.Cascata3oumais_mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200,
        z_mod1=z_mod1, num_mods=4,
52                                     membrana=membrana_uop)
53
54
55
56 # Configuração de múltiplos módulos PDMS em cascata
57 intervalo = [x/10 for x in range(1,21)]
58 paralelos = 1000
59 membrana_pdms = MembranaPDMS_CH4_FibraOca(diametro=0.59e-3, paralelos=paralelos
    )
60
61 print('Configurações PDMS com 1 módulo ({} fibras em paralelo)'.format(
    paralelos))
62 for z_mod1 in intervalo:
63     ConfiguracoesCascata.Cascata1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200, z_mod1=z_mod1,
        membrana=membrana_pdms)
64
65 print('Configurações PDMS com 1 módulo + 1 extra ({} fibras em paralelo)'.
    format(paralelos))
66 for z_mod1 in intervalo:
67     ConfiguracoesCascata.Cascata1mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200, z_mod1=
        z_mod1, membrana=membrana_pdms)
68
69 print('Configurações PDMS com 2 módulos + 1 extra ({} fibras em paralelo)'.
    format(paralelos))
70 for z_mod1 in intervalo:
71     ConfiguracoesCascata.Cascata2mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200, z_mod1=
        z_mod1, membrana=membrana_pdms)
72
73 print('Configurações PDMS com 3 módulos + 1 extra ({} fibras em paralelo)'.
    format(paralelos))
74 for z_mod1 in intervalo:
75     ConfiguracoesCascata.Cascata3oumais_mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200,
        z_mod1=z_mod1, num_mods=3,
76                                     membrana=membrana_pdms)
77
78 print('Configurações PDMS com 4 módulos + 1 extra ({} fibras em paralelo)'.
    format(paralelos))
79 for z_mod1 in intervalo:

```

```

80     ConfiguracoesCascata.Cascata3oumais_mais1(xi=0.5, p_abs=16, mod1_Re=200,
81         z_mod1=z_mod1, num_mods=4,
82         membrana=membrana_pdms)

```

## A.2 Membrana.py

```

1  __author__ = 'grazisalvan'
2
3  # Pacotes da biblioteca padrão
4  import math
5  from numpy import isclose
6
7  # Pacotes do próprio programa
8  from modelo_permeacao.Passo import Passo
9  from modelo_permeacao.Resultados import Resultados
10
11
12  """
13  convenção:
14  i: CO2
15  j: CH4
16  módulo produz duas saídas: concentrado (xi, xj) e permeado (yi, yj)
17  """
18
19
20  # Classe raiz para todas as membranas
21  class Membrana:
22      """
23      Características gerais para qualquer membrana, incluindo procedimentos de cá
24      lculo.
25      """
26      def __init__(self, paralelos=1, dz=0.01):
27          self._dz = dz
28          # A temperatura foi fixada em 25oC (CNTP)
29          self._T = 298
30          # Número de módulos em paralelo que este objeto representa
31          self._paralelos = paralelos
32
33      def rho_mix(self, p_abs, xi):
34          # Massa específica da mistura
35          wi = 1 / (1 + (1 - xi) * self.Mj / (xi * self.Mi))
36          wj = 1 - wi
37          rho_i = p_abs * 1e5 * self.Mi / (8.314 * self._T)
38          rho_j = p_abs * 1e5 * self.Mj / (8.314 * self._T)
39          return 1 / (wi / rho_i + wj / rho_j)
40
41      def M_mix(self, xi):
42          return xi * self.Mi + (1-xi) * self.Mj
43
44      def mi_mix(self, xi):
45          # Viscosidade da mistura
46          return self.mii * xi + self.mij * (1 - xi)
47
48      def q_from_Re(self, Re, p_abs, xi):
49          return self.mi_mix(xi) / self.rho_mix(p_abs, xi) * Re * self.Ast / self.Dh
50
51      def q_mol_from_q_vol(self, q_vol, p_abs, xi):

```

```

51     return q_vol * self.rho_mix(p_abs=p_abs, xi=xi) / self.M_mix(xi=xi)
52
53 def q_vol_from_q_mol(self, q_mol, p_abs, xi):
54     return q_mol / self.rho_mix(p_abs=p_abs, xi=xi) * self.M_mix(xi=xi)
55
56 def q_mol_from_Re(self, Re, p_abs, xi):
57     q_vol = self.q_from_Re(Re=Re, p_abs=p_abs, xi=xi)
58     return self.q_mol_from_q_vol(q_vol=q_vol, p_abs=p_abs, xi=xi)
59
60 def Re_from_nci(self, nci, ncj, xi):
61     return self.M_mix(xi=xi) / self.mi_mix(xi) * self.Dh / self.Ast * (nci +
        ncj)
62
63 def Re_from_q_mol_e_xi(self, q_mol, xi):
64     return self.Re_from_nci(nci=q_mol*xi, ncj=q_mol*(1-xi), xi=xi)
65
66 def area(self, z):
67     return self.Per * z * self.__paralelos
68
69 def calculate_q(self, p_abs, q_mol, xi):
70     Re = self.Re_from_q_mol_e_xi(q_mol=q_mol/self.__paralelos, xi=xi)
71     return self.calculate(p_abs=p_abs, Re=Re, xi=xi)
72
73 def calculate(self, p_abs, Re, xi):
74     """
75     :rtype: Resultados
76     """
77
78     # Fazemos o cálculo para um único módulo, e no final fazemos a correção
79     # para o caso de haver módulos em paralelo
80
81     # Pressão absoluta em Pascal
82     p = p_abs * 1e5
83
84     # Fração molar
85     xj = 1 - xi
86
87     # Velocidade do escoamento na entrada do módulo
88     q_mol = self.q_mol_from_Re(Re=Re, p_abs=p_abs, xi=xi)
89
90     # Criando e armazenando o Passo inicial contendo as condições iniciais
91     passo_anterior = Passo()
92     passo_anterior.p = p
93     passo_anterior.nci = xi * q_mol
94     passo_anterior.ncj = xj * q_mol
95     passos = [passo_anterior]
96
97     # Condições iniciais para cálculo das perdas acumuladas
98     ncj0 = passo_anterior.ncj
99
100    # Loop de cálculo
101    while passo_anterior.nci > 0 and passo_anterior.ncj > 0 and passo_anterior.
102        p > 0:
103        # Criação do Passo
104        passo_atual = Passo()
105        passo_atual.z = passo_anterior.z + self.__dz
106
107        # Cálculo da permeância no Passo atual
108        # O valor 3.3566e-10 é a conversão de unidades de GPU para mol/(m2.s.Pa

```

```

107     )
108     pli = self.pli_gpu_eq(p_abs=passo_anterior.p/1e5, xi=passo_anterior.xi)
109         * 3.3566e-10
110     plj = self.plj_gpu_eq(p_abs=passo_anterior.p/1e5, xi=passo_anterior.xi)
111         * 3.3566e-10
112
113     # Variação do número de mols de cada componente desde o Passo anterior
114     dnidz = pli * passo_anterior.xi * passo_anterior.p * self.Per
115     dnjdz = plj * passo_anterior.xj * passo_anterior.p * self.Per
116
117     # Número de mols por segundo no concentrado nesse Passo
118     passo_atual.nci = passo_anterior.nci - dnidz * self._dz
119     passo_atual.ncj = passo_anterior.ncj - dnjdz * self._dz
120
121     # Número de mols por segundo no permeado nesse Passo
122     passo_atual.npi = passo_anterior.npi + dnidz * self._dz
123     passo_atual.npj = passo_anterior.npj + dnjdz * self._dz
124
125     # Vazão
126     q_mol = passo_atual.nci + passo_atual.ncj
127     q_vol = q_mol * self.M_mix(xi=passo_atual.xi) / self.rho_mix(p_abs=
128         passo_anterior.p, xi=passo_atual.xi)
129
130     # Queda de pressão ao longo do escoamento
131     dp_dz = self.dpdz(xi=xi, q_vol=q_vol)
132
133     # Cálculo da variação de pressão
134     passo_atual.p = passo_anterior.p - self._dz * dp_dz
135
136     # Perda/recuperação do componente j no concentrado
137     passo_atual.perdaj = 1 - passo_atual.ncj / ncj0
138
139     # Guardando o Passo atual e preservando ele para a próxima iteração
140     passos.append(passo_atual)
141     passo_anterior = passo_atual
142
143     # Se os passos estiverem se tornando praticamente idênticos, não tem
144     # por que continuar o cálculo
145     if isclose(passos[-1].xj, passos[-2].xj):
146         break
147     else:
148         # Descartando valores incoerentes no último Passo
149         if passo_anterior.nci < 0 or passo_anterior.ncj < 0 or passo_anterior.p
150             < 0:
151             passos.pop()
152
153     # Fizemos o cálculo para um módulo em espiral ou uma fibra.
154     # Agora devemos fazer a correção para módulos ou fibras adicionais
155     for passo in passos:
156         passo.nci *= self.__paralelos
157         passo.ncj *= self.__paralelos
158         passo.npi *= self.__paralelos
159         passo.npj *= self.__paralelos
160
161     return Resultados(timesteps=passos, membrana=self, Re=Re)
162
163 # Métodos que deverão ser implementados de forma distinta para cada tipo de
164 membrana:
165 def pli_gpu_eq(self, p_abs, xi):

```

```

159         raise NotImplementedError
160
161     def plj_gpu_eq(self, p_abs, xi):
162         raise NotImplementedError
163
164     def dpdz(self, xi, q_vol):
165         raise NotImplementedError
166
167     @property
168     def perdaj_legenda(self):
169         raise NotImplementedError
170
171     @property
172     def invert_xaxis_yj_vs_xj(self):
173         raise NotImplementedError
174
175     @property
176     def nome_do_gas_j(self):
177         raise NotImplementedError
178
179     @property
180     def Ast(self):
181         raise NotImplementedError
182
183     @property
184     def Per(self):
185         raise NotImplementedError
186
187     @property
188     def Dh(self):
189         raise NotImplementedError
190
191     @property
192     def mii(self):
193         raise NotImplementedError
194
195     @property
196     def mij(self):
197         raise NotImplementedError
198
199     @property
200     def Mi(self):
201         raise NotImplementedError
202
203     @property
204     def Mj(self):
205         raise NotImplementedError
206
207
208 # Classes abstratas para as membranas
209 class MembranaUOP_CH4(Membrana):
210     """
211     Características exclusivas da membrana UOP.
212     """
213     def __init__(self, paralelos=1, dz=0.01):
214         super().__init__(paralelos=paralelos, dz=dz)
215
216     def pli_gpu_eq(self, p_abs, xi):
217         if isclose(p_abs, 6, atol=0.1, rtol=0):

```

```

218         return 0.287*(xi*100) + 18.013
219     elif isclose(p_abs, 11, atol=0.1, rtol=0):
220         return 0.0043*(xi*100)**2 - 0.0269*(xi*100) + 26.090
221     elif isclose(p_abs, 16, atol=0.1, rtol=0):
222         return 0.0400*(xi*100)**2 + 0.0556*(xi*100) + 22.688
223     else:
224         raise ValueError("Não existe 'pli_gpu_eq' para p_abs={}".format(p_abs))
225
226     def plj_gpu_eq(self, p_abs, xi):
227         if isclose(p_abs, 6, atol=0.1, rtol=0):
228             return 0.0005*(xi*100)**2 + 0.0230*(xi*100) + 1.2123
229         elif isclose(p_abs, 11, atol=0.1, rtol=0):
230             return 0.0009*(xi*100)**2 - 0.0109*(xi*100) + 1.5391
231         elif isclose(p_abs, 16, atol=0.1, rtol=0):
232             return 0.0005*(xi*100)**2 - 0.0014*(xi*100) + 1.2450
233         else:
234             raise ValueError("Não existe 'plj_gpu_eq' para p_abs={}".format(p_abs))
235
236     @property
237     def perdaj_legenda(self):
238         return 'Perda de CH4 (%)'
239
240     @property
241     def invert_xaxis_yj_vs_xj(self):
242         return False
243
244     @property
245     def nome_do_gas_j(self):
246         return 'CH4'
247
248     @property
249     def mii(self):
250         return 1.501e-5
251
252     @property
253     def mij(self):
254         return 1.118e-5
255
256     @property
257     def Mi(self):
258         return 0.04401
259
260     @property
261     def Mj(self):
262         return 0.016044
263
264
265     class MembranaPDMS_CH4(Membrana):
266         """
267         Características exclusivas da membrana PDMS.
268         """
269         def __init__(self, paralelos=1, dz=0.01):
270             super().__init__(paralelos=paralelos, dz=dz)
271
272         def pli_gpu_eq(self, p_abs, xi):
273             if isclose(p_abs, 6, atol=0.1, rtol=0):
274                 return (3.6825*(xi*100) + 1847.9) / 40
275             elif isclose(p_abs, 16, atol=0.1, rtol=0):
276                 return (0.0639*(xi*100)**2 - 1.2857*(xi*100) + 1903.2) / 40

```

```

277         else:
278             raise ValueError("Não existe 'pli_gpu_eq' para p_abs={}".format(p_abs))
279
280     def plj_gpu_eq(self, p_abs, xi):
281         if isclose(p_abs, 6, atol=0.1, rtol=0):
282             return (0.0266*(xi*100)**2 + 1.4451*(xi*100) + 509.95) / 40
283         elif isclose(p_abs, 16, atol=0.1, rtol=0):
284             return (0.0273*(xi*100)**2 + 1.6284*(xi*100) + 571.27) / 40
285         else:
286             raise ValueError("Não existe 'plj_gpu_eq' para p_abs={}".format(p_abs))
287
288     @property
289     def perdaj_legenda(self):
290         return 'Recuperação de CH4 (%)'
291
292     @property
293     def invert_xaxis_yj_vs_xj(self):
294         return False
295
296     @property
297     def nome_do_gas_j(self):
298         return 'CH4'
299
300     @property
301     def mii(self):
302         return 1.501e-5
303
304     @property
305     def mij(self):
306         return 1.118e-5
307
308     @property
309     def Mi(self):
310         return 0.04401
311
312     @property
313     def Mj(self):
314         return 0.016044
315
316
317     class Membrana_FibraOca(Membrana):
318         def __init__(self, diametro, paralelos=1, dz=0.01):
319             super().__init__(paralelos=paralelos, dz=dz)
320             self.diametro = diametro
321
322         def dpdz(self, xi, q_vol):
323             return 128 / math.pi / self.diametro**4 * self.mi_mix(xi=xi) * q_vol
324
325         @property
326         def Ast(self):
327             return math.pi*(self.diametro**2)/4
328
329         @property
330         def Per(self):
331             return math.pi*self.diametro
332
333         @property
334         def Dh(self):
335             return self.diametro

```

```

336
337
338 class Membrana_Espiral(Membrana):
339     def __init__(self, W, h, paralelos=1, dz=0.01):
340         super().__init__(paralelos=paralelos, dz=dz)
341         self.W = W
342         self.h = h
343
344     def dpdz(self, xi, q_vol):
345         return 12 / self.W / self.h**3 * self.mi_mix(xi=xi) * q_vol
346
347     @property
348     def Ast(self):
349         return self.W * self.h
350
351     @property
352     def Per(self):
353         return 2 * self.W
354
355     @property
356     def Dh(self):
357         return 2 * self.h
358
359 # Classes concretas para as membranas
360 class MembranaUOP_CH4_FibraOca(Membrana_FibraOca, MembranaUOP_CH4):
361     def __init__(self, diametro, paralelos=1, dz=0.01):
362         super().__init__(diametro=diametro, paralelos=paralelos, dz=dz)
363
364 class MembranaUOP_CH4_Espiral(Membrana_Espiral, MembranaUOP_CH4):
365     def __init__(self, W, h, paralelos=1, dz=0.01):
366         super().__init__(W=W, h=h, paralelos=paralelos, dz=dz)
367
368 class MembranaPDMS_CH4_FibraOca(Membrana_FibraOca, MembranaPDMS_CH4):
369     def __init__(self, diametro, paralelos=1, dz=0.01):
370         super().__init__(diametro=diametro, paralelos=paralelos, dz=dz)
371
372 class MembranaPDMS_CH4_Espiral(Membrana_Espiral, MembranaPDMS_CH4):
373     def __init__(self, W, h, paralelos=1, dz=0.01):
374         super().__init__(W=W, h=h, paralelos=paralelos, dz=dz)
375
376 class MembranaPDMS_CH4_Espiral(Membrana_Espiral, MembranaPDMS_CH4):
377     def __init__(self, W, h, paralelos=1, dz=0.01):
378         super().__init__(W=W, h=h, paralelos=paralelos, dz=dz)

```

## A.3 Passo.py

```

1  __author__ = 'grazisalvan'
2
3
4  class Passo:
5      """
6      Essa estrutura contém todos os dados referentes a um passo do cálculo na
7      membrana.
8      """
9      def __init__(self):
10         self.z = 0
11         self.p = 0
12         self.nci = 0

```

```

12         self.ncj = 0
13         self.npi = 0
14         self.npj = 0
15         self.perdaj = 0
16
17     @property
18     def xi(self):
19         return 1 / (1 + self.ncj/self.nci) if self.nci != 0 else 0
20
21     @property
22     def xj(self):
23         return 1 - self.xi
24
25     @property
26     def yi(self):
27         return 1 / (1 + self.npj/self.npi) if self.npi != 0 else 1
28
29     @property
30     def yj(self):
31         return 1 - self.yi

```

## A.4 Plotter.py

```

1  __author__ = 'grazisalvan'
2
3  # Pacotes da biblioteca padrão
4  from enum import Enum
5  import matplotlib.pyplot as plt
6  import matplotlib.ticker as mtick
7
8
9  class Plotter:
10     """
11     Classe responsável por gerar gráficos.
12     """
13
14     class PlotOptions(Enum):
15         """
16         Argumento passado para as funções de gráfico para determinar a grandeza que
17         irá variar (afeta a legenda).
18         """
19         p = 1
20         Re = 2
21
22     @staticmethod
23     def plot_xyy(filename: str,
24                 x: list,
25                 y: list,
26                 xlabel: str='',
27                 ylabel: str='',
28                 xaxis_format: str=None,
29                 yaxis_format: str=None,
30                 invert_xaxis: bool=False,
31                 invert_yaxis: bool=False,
32                 legend_labels: list=None) -> None:
33         """
34         Gera um gráfico 2D de uma função y=f(x) e salva a figura em um arquivo SVG.
35         :param filename: Nome do arquivo SVG gerado

```

```

35     :param x: Lista de listas. Cada lista contém os valores x de uma das funçõ
        es
36     :param y: Lista de listas. Cada lista contém os valores y de uma das funçõ
        es
37     :param xlabel: Título do eixo x
38     :param ylabel: Título do eixo y
39     :param xaxis_format: Formato numérico do eixo x (opcional)
40     :param yaxis_format: Formato numérico do eixo y (opcional)
41     :param invert_xaxis: Se 'True', faz o eixo x crescer da direita para a
        esquerda
42     :param invert_yaxis: Se 'True', faz o eixo y crescer de cima para baixo
43     :param legend_labels: Lista contendo as entradas da legenda a serem
        colocadas no gráfico para cada y (opcional)
44     :return: None
45     """
46
47     # Configurando o tamanho do gráfico
48     size = 10
49     fig = plt.figure(figsize=(size, size*9/16))
50     ax = fig.add_subplot(1,1,1)
51
52     # Configurando bordas do gráfico, para que as curvas não fiquem nem coladas
        e nem muito distantes dos eixos
53     padding = 0.02
54     x_min = min((min(a) for a in x)); x_max = max((max(a) for a in x)); dx =
        x_max - x_min
55     y_min = min((min(a) for a in y)); y_max = max((max(a) for a in y)); dy =
        y_max - y_min
56     ax.set_xlim([x_min-dx*padding, x_max+dx*padding])
57     ax.set_ylim([y_min-dy*padding, y_max+dy*padding])
58
59     # Configurando os eixos do gráfico
60     ax.set_xlabel(xlabel)
61     ax.set_ylabel(ylabel)
62     if xaxis_format is not None:
63         ax.xaxis.set_major_formatter(mtick.FormatStrFormatter(xaxis_format))
64     if yaxis_format is not None:
65         ax.yaxis.set_major_formatter(mtick.FormatStrFormatter(yaxis_format))
66
67     # Orientação desejada de cada eixo
68     if invert_xaxis:
69         ax.invert_xaxis()
70     if invert_yaxis:
71         ax.invert_yaxis()
72
73     # Plotando o gráfico
74     legend_labels_ = ['' for i in range(len(y))] if not legend_labels else
        legend_labels
75     for x_, y_, label in zip(x, y, legend_labels_):
76         ax.plot(x_, y_, linewidth=2.5, label=label)
77
78     # Criando a legenda
79     if legend_labels:
80         ax.legend(bbox_to_anchor=(0, 1.02, 1, 0.102), loc='lower left', ncol=5,
            borderaxespad=0, mode='expand')
81
82     # Salvando o gráfico em um arquivo
83     plt.savefig(filename, bbox_inches='tight', transparent=False)
84

```

```

85     # Fechando a figura para liberar a memória
86     plt.close(fig)
87
88     @staticmethod
89     def plot_xj_vs_z(lista_de_resultados, plot_options, filename, area=True):
90         """
91         Gera um gráfico da fração de CH4 no concentrado vs comprimento da membrana
92         para vários valores de pressão de
93         entrada.
94         :type lista_de_resultados: list[Resultados]
95         :type plot_options: Plotter.PlotOptions
96         :type filename: str
97         :type area: bool
98         :rtype: None
99         """
100        if area:
101            x = [resultado.area for resultado in lista_de_resultados]
102            xlabel = 'Área de membrana (m2)'
103        else:
104            x = [resultado.z for resultado in lista_de_resultados]
105            xlabel = 'Comprimento da membrana (m)'
106
107        y = [resultado.xj for resultado in lista_de_resultados]
108
109        if plot_options is Plotter.PlotOptions.p:
110            legend_labels = ['{:1f} bar abs'.format(resultado.p_entrada) for
111                             resultado in lista_de_resultados]
112        else:
113            legend_labels = ['Re = {:.0f}'.format(resultado.Re) for resultado in
114                             lista_de_resultados]
115
116        Plotter.plot_xyy(filename=filename, x=x, y=y,
117                          xlabel=xlabel,
118                          ylabel='Fração molar de {} no concentrado'.format(
119                              lista_de_resultados[0].nome_do_gas_j),
120                          legend_labels=legend_labels)
121
122     @staticmethod
123     def plot_yj_vs_z(lista_de_resultados, plot_options, filename, area=True):
124         """
125         Gera um gráfico da fração de CH4 no concentrado vs comprimento da membrana
126         para vários valores de pressão de
127         entrada.
128         :type lista_de_resultados: list[Resultados]
129         :type plot_options: Plotter.PlotOptions
130         :type filename: str
131         :type area: bool
132         :rtype: None
133         """
134        if area:
135            x = [resultado.area for resultado in lista_de_resultados]
136            xlabel = 'Área de membrana (m2)'
137        else:
138            x = [resultado.z for resultado in lista_de_resultados]
139            xlabel = 'Comprimento da membrana (m)'
140
141        y = [resultado.yj for resultado in lista_de_resultados]
142
143        # No primeiro Passo o valor de yj não pode ser calculado (divisão por zero)

```

```

139     x[:] = [xj_vec[1:] for xj_vec in x]
140     y[:] = [yj_vec[1:] for yj_vec in y]
141
142     if plot_options is Plotter.PlotOptions.p:
143         legend_labels = ['{:1f} bar abs'.format(resultado.p_entrada) for
144                          resultado in lista_de_resultados]
145     else:
146         legend_labels = ['Re = {:.0f}'.format(resultado.Re) for resultado in
147                          lista_de_resultados]
148
149     Plotter.plot_xyy(filename=filename, x=x, y=y,
150                     xlabel=xlabel,
151                     ylabel='Fração molar de {} no permeado'.format(
152                         lista_de_resultados[0].nome_do_gas_j),
153                     legend_labels=legend_labels)
154
155 @staticmethod
156 def plot_yj_vs_xj(lista_de_resultados, plot_options, filename):
157     """
158     Gera um gráfico da fração de CH4 no permeado vs a fração de CH4 no
159     concentrado ao longo da membrana para vários
160     valores de pressão de entrada
161     :type lista_de_resultados: list[Resultados]
162     :type plot_options: Plotter.PlotOptions
163     :type filename: str
164     :rtype: None
165     """
166     x = [resultado.xj for resultado in lista_de_resultados]
167     y = [resultado.yj for resultado in lista_de_resultados]
168
169     # No primeiro Passo o valor de yj não pode ser calculado (divisão por zero)
170     x[:] = [xj_vec[1:] for xj_vec in x]
171     y[:] = [yj_vec[1:] for yj_vec in y]
172
173     if plot_options is Plotter.PlotOptions.p:
174         legend_labels = ['{:1f} bar abs'.format(resultado.p_entrada) for
175                          resultado in lista_de_resultados]
176     else:
177         legend_labels = ['Re = {:.0f}'.format(resultado.Re) for resultado in
178                          lista_de_resultados]
179
180     Plotter.plot_xyy(filename=filename, x=x, y=y,
181                     xlabel='Fração molar de {} no concentrado'.format(
182                         lista_de_resultados[0].nome_do_gas_j),
183                     ylabel='Fração molar de {} no permeado'.format(
184                         lista_de_resultados[0].nome_do_gas_j),
185                     invert_xaxis=lista_de_resultados[0].membrana,
186                     invert_xaxis_yj_vs_xj,
187                     legend_labels=legend_labels)
188
189 @staticmethod
190 def plot_perdaj_vs_z(lista_de_resultados, plot_options, filename, area=True):
191     """
192     Gera um gráfico da perda de CH4 vs comprimento da membrana para vários
193     valores de pressão de entrada.
194     :type lista_de_resultados: list[Resultados]
195     :type plot_options: Plotter.PlotOptions
196     :type filename: str
197     :type area: bool

```

```

188         :rtype: None
189         """
190     if area:
191         x = [resultado.area for resultado in lista_de_resultados]
192         xlabel = 'Área de membrana (m2)'
193     else:
194         x = [resultado.z for resultado in lista_de_resultados]
195         xlabel = 'Comprimento da membrana (m)'
196
197     y = [[100*perda_j for perda_j in resultado.perda_j] for resultado in
198         lista_de_resultados]
199
200     if plot_options is Plotter.PlotOptions.p:
201         legend_labels = ['{:1f} bar abs'.format(resultado.p_entrada) for
202             resultado in lista_de_resultados]
203     else:
204         legend_labels = ['Re = {:.0f}'.format(resultado.Re) for resultado in
205             lista_de_resultados]
206
207     Plotter.plot_xxy(filename=filename, x=x, y=y,
208                     xlabel=xlabel,
209                     ylabel=lista_de_resultados[0].perda_j_legenda,
210                     legend_labels=legend_labels)
211
212     @staticmethod
213     def plot_Re_fixo(membrana, Re, p, xi_entrada, area, prefixo):
214         # Variando a pressão para um único valor de Reynolds
215         resultados = [membrana.calculate(p_abs=p, Re=Re, xi=xi_entrada) for p_ in
216             p]
217         Plotter.plot_xj_vs_z(resultados,
218                             Plotter.PlotOptions.p,
219                             filename='{}_xj_vs_z_variando_p_Re={}.svg'.format(
220                                 prefixo, Re),
221                             area=area)
222         Plotter.plot_yj_vs_z(resultados,
223                             Plotter.PlotOptions.p,
224                             filename='{}_yj_vs_z_variando_p_Re={}.svg'.format(
225                                 prefixo, Re),
226                             area=area)
227         Plotter.plot_perda_j_vs_z(resultados,
228                                 Plotter.PlotOptions.p,
229                                 filename='{}_perda_j_vs_z_variando_p_Re={}.svg'.
230                                     format(prefixo, Re),
231                                 area=area)
232         Plotter.plot_yj_vs_xj(resultados,
233                               Plotter.PlotOptions.p,
234                               filename='{}_yj_vs_xj_variando_p_Re={}.svg'.format(
235                                   prefixo, Re))
236
237     @staticmethod
238     def plot_p_fixa(membrana, p, Re, xi_entrada, area, prefixo):
239         # Variando o Reynolds para uma única pressão
240         resultados = [membrana.calculate(p_abs=p, Re=Re_, xi=xi_entrada) for Re_ in
241             Re]
242         Plotter.plot_xj_vs_z(resultados,
243                             Plotter.PlotOptions.Re,
244                             filename='{}_xj_vs_z_variando_Re_p={}.svg'.format(
245                                 prefixo, p),
246                             area=area)

```

```

237     Plotter.plot_yj_vs_z(resultados ,
238                          Plotter.PlotOptions.Re,
239                          filename='{}_yj_vs_z_variando_Re_p={}.svg'.format(
240                              prefixo , p),
241                          area=area)
242     Plotter.plot_perdaj_vs_z(resultados ,
243                              Plotter.PlotOptions.Re,
244                              filename='{}_perdaj_vs_z_variando_Re_p={}.svg'.
245                                  format(prefixo , p),
246                              area=area)
247     Plotter.plot_yj_vs_xj(resultados ,
248                          Plotter.PlotOptions.Re,
249                          filename='{}_yj_vs_xj_variando_Re_p={}.svg'.format(
250                              prefixo , p))

```

## A.5 Resultados.py

```

1  __author__ = 'grazisalvan'
2
3  # Pacotes da biblioteca padrão
4  from enum import Enum
5  from scipy.interpolate import InterpolatedUnivariateSpline
6
7
8  class Resultados:
9      """
10     Classe que armazena os resultados dos cálculos realizados ao longo da membrana
11     para um conjunto de condições
12     iniciais. Serve de interface de acesso para os resultados desses cálculos.
13     """
14
15     class Critérios(Enum):
16         perdaj = 1
17         xj = 2
18         yj = 3
19         z = 4
20
21     def __init__(self, timesteps, membrana, Re):
22         """
23         :type timesteps: list[Passo]
24         :type membrana: Membrana
25         :type Re: float
26         :rtype: None
27         """
28         self._timesteps = timesteps
29         self._membrana = membrana
30         self._Re = Re
31
32     @property
33     def z(self):
34         return [timestep.z for timestep in self._timesteps]
35
36     @property
37     def area(self):
38         return [self._membrana.area(z) for z in self.z]
39
40     @property
41     def xi(self):

```

```

41         return [timestep.xi for timestep in self._timesteps]
42
43     @property
44     def xj(self):
45         return [timestep.xj for timestep in self._timesteps]
46
47     @property
48     def yi(self):
49         return [timestep.yi for timestep in self._timesteps]
50
51     @property
52     def yj(self):
53         return [timestep.yj for timestep in self._timesteps]
54
55     @property
56     def q_mol(self):
57         return [timestep.nci+timestep.ncj for timestep in self._timesteps]
58
59     @property
60     def p_entrada(self):
61         return self._timesteps[0].p * 1e-5
62
63     @property
64     def Re(self):
65         return self._Re
66
67     @property
68     def p(self):
69         p_pascal = [timestep.p for timestep in self._timesteps]
70         return [p * 1e-5 for p in p_pascal]
71
72     @property
73     def q_vol(self):
74         m = self._membrana
75         return [q_mol * m.M_mix(xi=xi) / m.rho_mix(p_abs=p, xi=xi) for q_mol, xi, p
76                 in zip(self.q_mol, self.xi, self.p)]
77
78     @property
79     def perdaj(self):
80         return [timestep.perdaj for timestep in self._timesteps]
81
82     @property
83     def perdaj_legenda(self):
84         return self._membrana.perdaj_legenda
85
86     @property
87     def nome_do_gas_j(self):
88         return self._membrana.nome_do_gas_j
89
90     @property
91     def membrana(self):
92         return self._membrana
93
94     def get_results(self, tipo_criterio, valor_criterio):
95         """
96         :type tipo_criterio: Resultados.Criterios
97         :type valor_criterio: float
98         """

```

```

99     if tipo_criterio is Resultados.Criterios.perdaj:
100         prop = self.perdaj
101     elif tipo_criterio is Resultados.Criterios.xj:
102         prop = self.xj
103     elif tipo_criterio is Resultados.Criterios.yj:
104         prop = self.yj
105     elif tipo_criterio is Resultados.Criterios.z:
106         prop = self.z
107     else:
108         raise NotImplementedError()
109
110     # 4 é o número mínimo de pontos necessários para criar uma spline cúbica
111     if len(prop) < 4:
112         return None
113
114     if prop[1] < prop[2]:
115         spline = InterpolatedUnivariateSpline(x=prop, y=self.z)
116         z_final = spline(valor_criterio)
117     else:
118         prop_inv = [1-p for p in prop]
119         spline = InterpolatedUnivariateSpline(x=prop_inv, y=self.z)
120         z_final = spline(1-valor_criterio)
121
122     valores = {}
123     for prop in ['z', 'xi', 'xj', 'yi', 'yj', 'p', 'q_mol', 'q_vol', 'perdaj',
124                'area']:
125         spline = InterpolatedUnivariateSpline(x=self.z, y=getattr(self, prop))
126         valores[prop] = spline(z_final)
127
128     valores['q_mol_entrada'] = self.q_mol[0]
129     valores['q_vol_entrada'] = self.q_vol[0]
130     valores['q_mol_perm'] = valores['q_mol_entrada'] - valores['q_mol']
131     valores['Re_entrada'] = self.Re
132
133     if all([value >= 0 for key, value in valores.items()]):
134         return valores
135     else:
136         return None
137
138     @staticmethod
139     def print_Re_fixo(membrana, Re, p, xi_entrada):
140         # Variando a pressão para um único valor de Reynolds
141         resultados = [membrana.calculate(p_abs=p_, Re=Re, xi=xi_entrada) for p_ in
142                       p]
143         Resultados.print_resultados(titulo='pressão = {:.1f} bar abs'.format(
144             resultados[0].p_entrada),
145                                     resultados=resultados)
146
147     @staticmethod
148     def print_p_fixa(membrana, p, Re, xi_entrada):
149         # Variando o Reynolds para uma única pressão
150         resultados = [membrana.calculate(p_abs=p, Re=Re_, xi=xi_entrada) for Re_ in
151                       Re]
152         Resultados.print_resultados(titulo='Re = {:.0f}'.format(resultados[0].Re),
153                                     resultados=resultados)
154
155     @staticmethod
156     def print_resultados(titulo, resultados):
157         for resultado in resultados:

```

```

153     print(''.format(titulo))
154     print('Comprimento da membrana (m)\t'
155           '\Área de membrana (m2)\t'
156           '\Fração molar de {gas} no concentrado\t'
157           '\Fração molar de {gas} no permeado\t'
158           '{perda}'.format(gas=resultado.nome_do_gas_j, perda=resultado.
159                             perdej_legenda))
160
161     for z, area, xj, yj, perdej in zip(resultado.z, resultado.area,
162                                     resultado.xj, resultado.yj,
163                                     resultado.perdej):
164         print('{z}\t{area}\t{xj}\t{yj}\t{perdej*100}'.format(z, area, xj, yj, perdej*100))
165     print()

```

## A.6 ConfiguracoesCascata.py

```

1  __author__ = 'grazisalvan'
2
3  # Pacotes da biblioteca padrão
4  from scipy.optimize import minimize
5  import math
6
7  # Pacotes do próprio programa
8  from modelo_permeacao.Resultados import Resultados
9
10
11 class ConfiguracoesCascata:
12
13     @staticmethod
14     def print_results(lista_de_resultados, q_alimentacao, recup_global):
15         """
16         :type lista_de_resultados: list[dict]
17         :rtype: None
18         """
19         titulos = 'módulo\tz(m)\tarea(m2)' \
20                 '\txj\tyj\tp' \
21                 '\tRe_entrada\tq_mol_entrada\tq_mol_conc\tq_mol_perm'
22
23         formato = '{0}\t{z}\t{area}' \
24                 '\t{xj}\t{yj}\t{p}' \
25                 '\t{Re_entrada}\t{q_mol_entrada}\t{q_mol}\t{q_mol_perm}'
26
27         # Imprimindo os títulos da tabela
28         print(titulos)
29
30         # Imprimindo o corpo da tabela
31         for i, resultado in enumerate(lista_de_resultados):
32             print(formato.format(i+1, **resultado))
33
34         # Imprimindo os resumos finais para a configuração
35         print('\nq_mol da alimentação do sistema:\t{q}'.format(q=q_alimentacao))
36         print('recuperação global:\t{recup}'.format(recup=recup_global))
37         print('\n\n')
38
39     @staticmethod
40     def Cascata1(xi, p_abs, mod1_Re, z_mod1, membrana):
41         """
42         Configuração de 1 módulo UOP

```

```

43     """
44
45     lista_de_resultados = []
46
47     # Valor do Re na entrada desse módulo é imposto
48     resultado = membrana.calculate(p_abs=p_abs, Re=mod1_Re, xi=xi)
49     modulo_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios.z,
50     valor_criterio=z_mod1)
51     if modulo_res is None:
52         return
53     else:
54         lista_de_resultados.append(modulo_res)
55
56         # Calculando a vazão de alimentação do sistema
57         q_alimentacao = modulo_res['q_mol_entrada']
58
59         # Recuperação global desta configuração
60         recup_global = 1 - modulo_res['q_mol_perm'] * modulo_res['yj'] / (
61             q_alimentacao * (1 - xi))
62
63         # Imprimindo os resultados
64         ConfiguracoesCascata.print_results(lista_de_resultados=
65             lista_de_resultados,
66             q_alimentacao=q_alimentacao,
67             recup_global=recup_global)
68
69     @staticmethod
70     def Cascata1mais1(xi, p_abs, mod1_Re, z_mod1, membrana):
71         """
72         Configuração de 1 módulo + 1 extra para tratar o permeado (UOP)
73         """
74
75         lista_de_resultados = []
76
77         # Permeação no módulo 1
78         # Valor do Re na entrada do módulo 1 é imposto
79         resultado = membrana.calculate(p_abs=p_abs, Re=mod1_Re, xi=xi)
80         modulo1_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios.z,
81         valor_criterio=z_mod1)
82         if modulo1_res is None:
83             return
84         lista_de_resultados.append(modulo1_res)
85
86         # Permeação no módulo extra
87         # Calculando a vazão de entrada no módulo extra. Esta é igual à vazão do
88         permeado do módulo 1
89         resultado = membrana.calculate_q(p_abs=p_abs, q_mol=modulo1_res['q_mol_perm
90             '], xi=modulo1_res['yi'])
91         modulo_extra_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios
92             .xj, valor_criterio=1-xi)
93         if modulo_extra_res is None:
94             return
95         lista_de_resultados.append(modulo_extra_res)
96
97         # Calculando a vazão de alimentação do sistema
98         q_alimentacao = modulo1_res['q_mol_entrada'] - modulo_extra_res['q_mol']
99
100        # Recuperação global desta configuração
101        recup_global = 1 - modulo_extra_res['q_mol_perm'] * modulo_extra_res['yj']

```

```

    / (q_alimentacao * (1 - xi))
95
96 # Imprimindo os resultados
97 ConfiguracoesCascata.print_results(lista_de_resultados=lista_de_resultados,
98                                   q_alimentacao=q_alimentacao,
99                                   recup_global=recup_global)
100
101 @staticmethod
102 def Cascata2mais1(xi, p_abs, mod1_Re, z_mod1, membrana):
103     """
104     Configuração de 2 módulos + 1 extra para tratar o permeado do módulo 1 (UOP
105     )
106     """
107     lista_de_resultados = []
108
109     # Permeação no módulo 1
110     # Valor do Re na entrada do módulo 1 é imposto
111     resultado = membrana.calculate(p_abs=p_abs, Re=mod1_Re, xi=xi)
112     modulo1_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios.z,
113                                       valor_criterio=z_mod1)
114     if modulo1_res is None:
115         return
116     lista_de_resultados.append(modulo1_res)
117
118     # Permeação no módulo 2
119     # Valor da vazão de entrada no módulo 2 é idêntica à vazão do concentrado
120     # do módulo 1
121     resultado = membrana.calculate_q(p_abs=p_abs, q_mol=modulo1_res['q_mol'],
122                                    xi=modulo1_res['xi'])
123     modulo2_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios.yj,
124                                       valor_criterio=1 - xi)
125     if modulo2_res is None:
126         return
127     lista_de_resultados.append(modulo2_res)
128
129     # Permeação no módulo extra
130     # Valor da vazão de entrada no módulo extra é igual à vazão do permeado do
131     # módulo 1
132     resultado = membrana.calculate_q(p_abs=p_abs, q_mol=modulo1_res['q_mol_perm
133                                     '], xi=modulo1_res['yi'])
134     modulo_extra_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios
135                                             .xj, valor_criterio=1 - xi)
136     if modulo_extra_res is None:
137         return
138     lista_de_resultados.append(modulo_extra_res)
139
140     # Calculando a vazão de alimentação do sistema
141     q_alimentacao = modulo1_res['q_mol_entrada'] - modulo_extra_res['q_mol'] -
142                   modulo2_res['q_mol_perm']
143
144     # Recuperação global desta configuração
145     recup_global = 1 - modulo_extra_res['q_mol_perm'] * modulo_extra_res['yj']
146                   / (q_alimentacao * (1 - xi))
147
148     # Imprimindo os resultados
149     ConfiguracoesCascata.print_results(lista_de_resultados=lista_de_resultados,
150                                       q_alimentacao=q_alimentacao,
151                                       recup_global=recup_global)

```

```

143
144 @staticmethod
145 def Cascata3oumais_mais1(xi, p_abs, mod1_Re, z_mod1, num_mods, membrana):
146     """
147     Configuração de 4 módulos + 1 extra para tratar o permeado do módulo 1 (UOP
148     )
149     """
150     lista_de_resultados = []
151
152     # Permeação no módulo 1
153     # Valor do Re na entrada do módulo 1 é imposto
154     resultado = membrana.calculate(p_abs=p_abs, Re=mod1_Re, xi=xi)
155     modulo1_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios.z,
156         valor_criterio=z_mod1)
157     if modulo1_res is None:
158         return
159     lista_de_resultados.append(modulo1_res)
160
161     # A permeação dos módulos 2 em diante é feita de modo iterativo.
162     # Escolhemos minimizar o erro nos reciclos do módulo 3 em diante
163     if num_mods < 3:
164         raise ValueError
165     x0 = [0 for n in range(0,num_mods-2)]
166     res = minimize(fun=ConfiguracoesCascata.funcao_objetivo, x0=x0, args=(
167         membrana, modulo1_res, p_abs, xi),
168         method='nelder-mead')
169     q_mol_perm_corretos = res.x
170
171     # Agora podemos fazer o cálculo uma última vez com o valor correto para
172     obter os resultados
173     resultados = ConfiguracoesCascata.permeate_mods_seguintes(
174         q_mol_perm_chutes=q_mol_perm_corretos,
175         membrana=membrana,
176         modulo1_res=modulo1_res,
177         p_abs=p_abs,
178         xi=xi)
179     if resultados is None:
180         return
181     lista_de_resultados.extend(resultados)
182
183     # Permeação no módulo extra
184     # Valor da vazão de entrada no módulo extra é igual à vazão do permeado do
185     módulo 1
186     resultado = membrana.calculate_q(p_abs=p_abs, q_mol=modulo1_res['q_mol_perm
187         '], xi=modulo1_res['yi'])
188     modulo_extra_res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios
189         .xj, valor_criterio=1 - xi)
190     if modulo_extra_res is None:
191         return
192     lista_de_resultados.append(modulo_extra_res)
193
194     # Calculando a vazão de alimentação do sistema
195     modulo2_res = lista_de_resultados[1]
196     q_alimentacao = modulo1_res['q_mol_entrada'] - modulo_extra_res['q_mol'] -
197         modulo2_res['q_mol_perm']
198
199     # Recuperação global desta configuração

```

```

194     recup_global = 1 - modulo_extra_res['q_mol_perm'] * modulo_extra_res['yj']
195         / (q_alimentacao * (1 - xi))
196
197     # Imprimindo os resultados
198     ConfiguracoesCascata.print_results(lista_de_resultados=lista_de_resultados,
199                                       q_alimentacao=q_alimentacao,
200                                       recup_global=recup_global)
201
202     @staticmethod
203     def permear_mods_seguientes(q_mol_perm_chutes, membrana, modulo1_res, p_abs, xi)
204         :
205         """
206         :type q_mol_perm_chutes: numpy.ndarray
207         :type membrana: Membrana
208         :type modulo1_res: dict
209         :rtype list[dict]
210         """
211         modulos = [{'xj':1-xi}, modulo1_res]
212         reciclados = q_mol_perm_chutes.tolist() + [0]
213         for reciclo in reciclados:
214             q_mol_entrada_chute = modulos[-1]['q_mol'] + reciclo
215             resultado = membrana.calculate_q(p_abs=p_abs, q_mol=q_mol_entrada_chute
216                                             , xi=modulos[-1]['xi'])
217             res = resultado.get_results(tipo_criterio=Resultados.Criterios.yj,
218                                       valor_criterio=modulos[-2]['xj'])
219             if res is None:
220                 return None
221             else:
222                 modulos.append(res)
223         return modulos[2:]
224
225     @staticmethod
226     def funcao_objetivo(q_mol_perm_chutes, membrana, modulo1_res, p_abs, xi):
227         resultados = ConfiguracoesCascata.permear_mods_seguientes(
228             q_mol_perm_chutes=q_mol_perm_chutes,
229             membrana=membrana,
230             modulo1_res=modulo1_res,
231             p_abs=p_abs,
232             xi=xi)
233         if resultados is None:
234             return 1e10
235         else:
236             erros = [(resultado['q_mol_perm']-q_mol_perm_chute)**2 for resultado,
237                    q_mol_perm_chute
238                    in zip(resultados[1:], q_mol_perm_chutes)]
239             return math.sqrt(sum(erros))

```