



PROCESSO COMBINADO PARA A PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS POR
CONTACTORES COM MEMBRANAS E REGENERAÇÃO DO LÍQUIDO
ABSORVENTE POR ELETRODIÁLISE

Mariana Baptista Taves de Moura

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.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

PROCESSO COMBINADO PARA A PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS POR
CONTACTORES COM MEMBRANAS E REGENERAÇÃO DO LÍQUIDO
ABSORVENTE POR ELETRODIÁLISE

Mariana Baptista Taves de Moura

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. Rodrigo Azevedo dos Reis, D. Sc.

Dr^a. Carolina Guedes Fioravante Rezende, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Moura, Mariana Baptista Taves de

Processo combinado para a purificação do biogás por contactores com membranas e regeneração do líquido absorvente por eletrodiálise/Mariana Baptista Taves de Moura – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIII, 100 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ /COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 95 – 100.

1. Purificação do biogás. 2. Contactores com membranas. 3. Eletrodiálise. 4. Regeneração NaOH. I. Borges, Cristiano Piacsek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer ao meu orientador Cristiano Borges por ter proposto o tema na qual trabalhar, ter me orientado e colaborado para meu crescimento profissional durante minha estadia no mestrado na COPPE.

Aos companheiros de laboratório: Elizabeth Garcia pelas orientações e conselhos na parte experimental, ao aluno de IC Felipe Dresch pelas ajudas nos experimentos e cálculos demonstrando sempre disponibilidade e interesse, Gisele Mattedi pela disponibilidade sempre em todas minhas dúvidas sobre membranas e eletrodialise e a Cristina Cardoso pela gerência do laboratório e colaboração na compra de reagentes.

As minhas amigas Letícia Maia e Haline Bachmann, do curso de mestrado da COPPE, por proporcionar minhas idas para a UFRJ melhores, pelos encontros, almoços, conversas e, em principal, pela amizade.

A minha irmã mais nova, minha companheira e família mais próxima que tenho pela parceria nas dificuldades que passei durante o curso, me fazendo quase desistir, e por ela existir que já me permite ter forças para continuar sendo melhor.

As minhas tias Carmen Sylvia e Rosangela Nascimento por todo carinho, apoio, força e ajuda durante o curso, cedendo noites no sofá para me poupar tempo de viagem até em casa, me proporcionando mais tempo de estudo, bem como me ajudando com muito mais coisa durante esse ano e na vida.

A minha tia Laura Taves pelo apoio inicial e incentivo ao estudo estando sempre disponível quando precisava.

A minha vó Nise Silva pelo apoio quando precisei me mudar durante o período do mestrado, permitindo completar o curso com o apoio e moradia.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado que me proporcionou poder fazer o curso, devido o alto custo de passagem e moradia que sem ela não seria possível permanecer no programa de engenharia química, na COPPE/UFRJ.

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

PROCESSO COMBINADO PARA A PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS POR
CONTACTORES COM MEMBRANAS E REGENERAÇÃO DO LÍQUIDO
ABSORVENTE POR ELETRODIÁLISE

Mariana Baptista Taves de Moura

Fevereiro/2018

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

O biogás pode ser aproveitado para a geração de energia e calor, inserido na rede de gás natural ou de combustível veicular. Este é composto por uma mistura de gases, contendo, principalmente, metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), necessitando de um processo de purificação para a remoção do CO_2 e impurezas.

Com o propósito de otimizar sua purificação, este trabalho teve por objetivo a avaliação técnica e econômica do processo combinado para a purificação do biogás por contactores com membranas e regeneração do líquido absorvente por eletrodiálise.

O processo de purificação do biogás por contactores com membranas utiliza o NaOH como líquido absorvente por possuir um alto grau de pureza e baixa perda do CH_4 . Esta etapa resultou em baixa demanda de área e consumo de energia para um tratamento de $10\text{m}^3/\text{h}$ de biogás. Visando o processo acoplado com a eletrodiálise, para regeneração simultânea do NaOH, realizaram-se experimentos em um sistema de bancada de eletrodiálise para o estudo da condição operacional mais satisfatória, com maior taxa de geração de OH^- . Essa etapa obteve uma alta demanda de área e consumo de energia. A análise dos experimentos da eletrodiálise indicou a necessidade de uma corrente de entrada contendo NaOH e uma maior diferença de potencial aplicada ao sistema. A estimativa da área e potência requerida confirmaram a viabilidade técnica e econômica do processo integrado para o uso comercial e residencial.

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

COMBINED PROCESS APPLIED FOR BIOGAS PURIFICATION BY MEMBRANE CONTACTORS WITH ABSORBENT FLUID REGENERATION BY ELECTRODIALYSIS

Mariana Baptista Taves de Moura

February/2018

Advisor: Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

Biogas is a source that can be used for power and heat generation, injected in to the natural gas or vehicular fuel systems. This gas refers to a mixture of different gases containing mainly methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) and requiring a process of purification to remove CO_2 and other contaminants.

In order to optimize the purification, this work aimed the technical and economical evaluation of the combined process for biogas purification by membrane contactors with absorbent fluid regeneration by electro dialysis.

Biogas purification by membrane contactors used NaOH as absorbent fluid for having a high purity degree and low methane losses. This step resulted in lower demand of required area and energy consumption for treatment of $10\text{m}^3/\text{h}$ of biogas. Aiming the process attached to electro dialysis for simultaneous NaOH regeneration were performed experiments on a bench scale to achieve the satisfactory operation condition with higher OH^- generation rate. This step resulted in higher demand of required area and energy consumption. The analysis of electro dialysis experiments indicated as requirements a concentration of NaOH in input current and higher applied potential difference. According to area and required power estimation, the feasibility technical and financial of integrated process for commercial and residential use was confirmed.

Sumário

AGRADECIMENTOS	IV
SUMÁRIO	VII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 2	6
TEORIA E REVISÃO DA LITERATURA	6
1. BIOGÁS	6
2. PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	9
2.1. PRINCIPAIS CONTAMINANTES	9
2.2. REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO	13
2.2.1. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	14
3. CONTACTORES COM MEMBRANAS	18
3.1. MATERIAIS DA MEMBRANA	21
3.2. EFEITO DE MOLHAMENTO	22
3.3. ABSORVENTES	24
3.3.1. ÁGUA.....	25
3.3.2. AMINAS	26
3.3.3. HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NAOH).....	27
3.4. MÓDULOS	28
3.5. ESTABILIDADE A LONGO PRAZO	29
3.5.1. INCRUSTAÇÕES (<i>FOULING</i>).....	29
3.5.2. ESTABILIDADE QUÍMICA.....	29
3.5.3. ESTABILIDADE TÉRMICA	29

4.	ELETRODIÁLISE	30
4.1.	MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA	33
4.1.1.	TRANSPORTE ATRAVÉS DA MEMBRANA.....	33
4.1.2.	CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS	34
4.2.	TRANSPORTE NO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE	35
4.2.1.	POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE	35
4.2.2.	EFICIÊNCIA DE CORRENTE E CONSUMO DE ENERGIA	38
4.3.	APLICAÇÃO NA REGENERAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO	39
4.3.1.	ARRANJOS DE MEMBRANAS	40
5.	ESTUDOS REALIZADOS	44
CAPÍTULO 3		47
PROCESSO PROPOSTO: ABSORÇÃO DO CO₂ COM REGENERAÇÃO CONTÍNUA DE NAOH.....		47
1.	PROCESSO INTEGRADO.....	47
2.	ESTRUTURA E EQUAÇÕES BÁSICAS	48
2.1.	BALANÇO MOLAR	49
2.2.	CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DE MISTURA	51
2.3.	EQUAÇÕES REFERENTES A GEOMETRIA DOS MÓDULOS.....	51
CAPÍTULO 4		53
METODOLOGIA EXPERIMENTAL		53
1.	ELETRODIÁLISE	53
1.1.	REAGENTES	53
1.2.	MEMBRANAS	53
1.3.	UNIDADE DE TESTE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
1.4.	MATRIZ DE EXPERIMENTOS	59
CAPÍTULO 5		62
RESULTADOS E DISCUSSÃO		62
1.	ELETRODIÁLISE	62
1.1.	RAZÃO NAHCO ₃ /NAOH NA ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂	62

1.2.	CONCENTRAÇÃO DE NAHCO_3 NA ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA	65
1.3.	INFLUÊNCIA DA DIFERENÇA DE VOLTAGEM	69
1.4.	INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CIRCULAÇÃO DAS SOLUÇÕES	72
1.5.	COMPARATIVO DOS EXPERIMENTOS	75
CAPÍTULO 6		78
PROCESSO COMBINADO PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS		78
1.	CONTACTORES COM MEMBRANAS	78
1.1.	COEFICIENTES GLOBAIS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	79
1.2.	PUREZA E RECUPERAÇÃO DO METANO	80
2.	ELETRODIÁLISE	81
3.	ANÁLISE DO PROCESSO INTEGRADO.....	83
CAPÍTULO 7		85
ANÁLISE ECONÔMICA.....		85
1.	CUSTOS DOS PROCESSOS	85
1.1.	CUSTO DE CAPITAL (CAPEX).....	85
1.2.	CUSTO OPERACIONAL (OPEX).....	86
2.	CUSTO TOTAL POR METRO CÚBICO DE BIOMETANO GERADO	88
CAPÍTULO 8		92
CONCLUSÕES E SUGESTÕES		92
1.	CONCLUSÕES	92
2.	SUGESTÕES	93
CAPÍTULO 9		95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		95

Lista de Figuras

FIGURA 1 – FONTES DE PRODUÇÃO E APLICAÇÕES DO BIOGÁS (ADAPTADO DE VEIGA&MERCEDES, 2015)	7
FIGURA 2 – ESQUEMA DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EXISTENTES (ADAPTADO DE WARREN, 2012).....	16
FIGURA 3 – CRESCIMENTO DAS PLANTAS DE ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS NA ÚLTIMA DÉCADA (ADAPTADO DE BAUER ET AL., 2013).....	14
FIGURA 4 – MÉTODOS DE LIMPEZA DO BIOGÁS E COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES PROCESSOS E O USO DA TECNOLOGIA COM MEMBRANAS (ADAPTADO DE SCHOLZ ET AL., 2013).....	16
FIGURA 5 – PRINCÍPIO DA SEPARAÇÃO DE GASES ATRAVÉS DO SISTEMA DE PERMEAÇÃO DE GASES (ADAPTADO DE PINHEIRO, 2015)	17
FIGURA 6 – PRINCÍPIO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CONTACTORES COM MEMBRANAS (ADAPTADO DE YAN ET AL., 2007).....	19
FIGURA 7 – MEMBRANA CATIONICA COM GRUPOS FIXADOS DE ÁCIDO CARBOXÍLICO, NA QUAL PERMEIAM SÓDIO E REPELEM CLORETO (ADAPTADO DE BAKER, 2004)	31
FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA PILHA DE CÉLULAS DE UM PROCESSO DE ELETRODIÁLISE PARA REMOÇÃO DE ÍONS DISSOLVIDOS NA ÁGUA (ADAPTADO DE BAKER, 2004).	32
FIGURA 9 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA MEMBRANA BIPOLAR (ADAPTADO DE MULDER, 1996)	33
FIGURA 10 – ESQUEMA DO TRANSPORTE DE ÍONS E DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM UMA CÉLULA DE ELETRODIÁLISE COM SOLUÇÃO BEM AGITADA (ADAPTADO DE BAKER, 2004)	16
FIGURA 11 – ESQUEMA DO GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO DE ÍONS SÓDIO ADJACENTE A UMA MEMBRANA CATIONICA (ADAPTADO DE BAKER, 2004)	37
FIGURA 12 – ESQUEMA DO ARRANJO PADRÃO BPM-CM-AM EM UMA ELETRODIÁLISE (ADAPTADO DE NAGASAWA ET AL., 2009).....	41
FIGURA 13 – ESQUEMAS DOS DOIS OUTROS POSSÍVEIS ARRANJOS BPM-CM E BPM-AM PARA RECUPERAÇÃO DE CO ₂ POR ELETRODIÁLISE (ADAPTADO DE NAGASAWA ET AL., 2009).....	42
FIGURA 14 – ESQUEMA DE ELETRODIÁLISE COM ARRANJO BP-C PARA RECUPERAÇÃO DE CO ₂ E REGENERAÇÃO DE NaOH (ADAPTADO DE IIZUKA ET AL., 2012).....	43
FIGURA 15 – ESQUEMA DO PROCESSO INTERLIGADO DE CONTACTORES COM MEMBRANAS E ELETRODIÁLISE COM MEMBRANAS	47
FIGURA 16 – ESTRUTURA BÁSICA DO MODELO UTILIZADO PARA SIMULAR OS PROCESSOS	49
FIGURA 17 – DESENHO ILUSTRATIVO DAS MEMBRANAS UTILIZADAS NO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE.....	54
FIGURA 18 – ESQUEMA DE MONTAGEM DAS MEMBRANAS E SEUS RESPECTIVOS ESPAÇADORES NO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE.....	54

FIGURA 19 – CÉLULA DE ELETRODIÁLISE MONTADA E SEUS RESPECTIVOS ACESSÓRIOS E CONEXÕES	55
FIGURA 20– VISTA INTERNA DA CÉLULA CONTENDO SEUS RESPECTIVOS ELETRODOS (CATODO E ANODO)	16
FIGURA 21 – VISTA FRONTAL DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE	57
FIGURA 22 – VISTA LATERAL DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE	57
FIGURA 23 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE.....	58
FIGURA 24 – VARIAÇÃO DO pH EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES RAZÕES NAHCO ₃ /NAOH. PARES DE MEMBRANAS: 5; DIFERENÇA DE VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	63
FIGURA 25 – VARIAÇÃO DA [OH ⁻] EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES RAZÕES NAHCO ₃ /NAOH. PARES DE MEMBRANAS: 5; DIFERENÇA DE VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	64
FIGURA 26 - VARIAÇÃO DA [OH ⁻] EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES RAZÕES NAHCO ₃ /NAOH. PARES DE MEMBRANAS: 5; DIFERENÇA DE VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	64
FIGURA 27 – VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES RAZÕES NAHCO ₃ /NAOH. PARES DE MEMBRANAS: 5; DIFERENÇA DE VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	65
FIGURA 28 - VARIAÇÃO DA [OH ⁻] EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NAHCO ₃ . NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	67
FIGURA 29 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NAHCO ₃ . NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	67
FIGURA 30 - VARIAÇÃO DO pH EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NAHCO ₃ . NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	68
FIGURA 31 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NAHCO ₃ . NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.....	69
FIGURA 32 - VARIAÇÃO DA [OH ⁻] EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES VOLTAGENS. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN... 70	

FIGURA 33 - VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES VOLTAGENS. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	70
FIGURA 34 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES VOLTAGENS. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	71
FIGURA 35 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES VOLTAGENS. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VAZÃO SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO: 3L/MIN; VAZÃO ÁGUA: 2,6L/MIN.	72
FIGURA 36 - VARIAÇÃO DA [OH ⁻] EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES VAZÕES. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V.	73
FIGURA 37 - VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES VAZÕES. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V.	74
FIGURA 38 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE RECUPERAÇÃO DE CO ₂ PARA DIFERENTES VAZÕES. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V.	74
FIGURA 39 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA PARA DIFERENTES VAZÕES. NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS: 5; VOLTAGEM: 15V.	75
FIGURA 40 – PUREZA E RECUPERAÇÃO DE CH ₄ EM FUNÇÃO DA ÁREA DE MEMBRANA COM NaOH COMO LÍQUIDO ABSORVENTE	81
FIGURA 41 –DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA CÉLULA DE REGENERAÇÃO ALCALINA	82
FIGURA 42 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO INTEGRADO CONTENDO AS RESPECTIVAS VAZÕES, PROPORÇÕES E ÁREAS DE MEMBRANAS REQUERIDAS PARA O TRATAMENTO DE 10M ³ /H DE BIOGÁS	84
FIGURA 43 – VARIAÇÃO DO CUSTO TOTAL DE TRATAMENTO DO BIOGÁS (R\$/M ³) EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO PREÇO DE MEMBRANAS DA ELETRODIÁLISE (U\$/M ²).....	91

Lista de Tabelas

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO PADRÃO DO BIOGÁS (ADAPTADO DE RYCKEBOSCH ET AL, 2011).....	6
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DE BIOGÁS PRODUZIDO A PARTIR DE DIFERENTES PLANTAS (ADAPTADO DE DIRKSE, 2007)	7
TABELA 3 – IMPUREZAS DO BIOGÁS E SEUS EFEITOS (ADAPTADO DE RYCKEBOSCH ET AL., 2011).....	8
TABELA 4 – ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE DE ALGUNS CONTACTORES (ADAPTADO DE YAN ET AL., 2007).....	20
TABELA 5 – TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS POLÍMEROS MAIS COMUNS (ADAPTADO DE MANSOURIZADEH&ISMAIL, 2009)	30
TABELA 6 – ESTUDOS REALIZADOS, ENCONTRADOS NA LITERATURA, COM CONTACTORES COM MEMBRANAS.....	45
TABELA 7 – ESPECIFICAÇÕES DAS MEMBRANAS DOS EXPERIMENTOS	55
TABELA 8 – ESPECIFICAÇÕES DA CÉLULA UTILIZADA NO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE	56
TABELA 9 – ESPECIFICAÇÕES DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE	58
TABELA 10 – MATRIZ DE EXPERIMENTOS DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE	60
TABELA 11 – ESPECIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO DO ELETRODO.....	61
TABELA 12 - TAXAS EFETIVAS DE GERAÇÃO DE $[OH^-]$ (MOL/M ² H) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE.....	76
TABELA 13 - TAXAS MÁXIMAS DE GERAÇÃO DE $[OH^-]$ (MOL/M ² H) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE.....	76
TABELA 14 – COMPARATIVO DE CORRENTE MÁXIMA E DENSIDADE DE CORRENTE MÁXIMA ENTRE OS EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	77
TABELA 15 – ESPECIFICAÇÕES DAS CONDIÇÕES PARA ANÁLISE DO PROCESSO COMBINADO.....	78
TABELA 16 – ESPECIFICAÇÕES DAS FIBRAS E DOS MÓDULOS SELECIONADOS EXPERIMENTALMENTE PELA GRAZIELA SALVAN (CREVEIRA, 2016).....	79
TABELA 17 – COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA GLOBAL	80
TABELA 18 – VALORES DE CAPEX, CUSTO TOTAL COM MEMBRANAS, OPEX, RECAPEX E CUSTO TOTAL DOS PROCESSOS	89
TABELA 19 – ESTRUTURA TARIFÁRIA PARA ALGUNS CONSUMOS DE GÁS VIGENTES EM 01/01/2018 (ADAPTADO DE CEG, 2018).....	90

Capítulo 1

Introdução e Objetivo

1. Introdução

O aumento da população mundial leva a um rápido crescimento da demanda de energia global, que atualmente provém aproximadamente de 88% de combustíveis fósseis. Com isso também ocorre um aumento da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, levando assim, por ambos motivos, a uma procura por fontes alternativas para suprir a demanda e minimizar as emissões (WEILAND, 2010; SCHOLZ *et al.*, 2013).

O biogás é uma fonte de grande interesse, por ser uma fonte de energia renovável que pode ser um substituto para os combustíveis fósseis atualmente utilizados para geração de energia, calor e combustível veicular. Sua produção pode ocorrer em plantas de tratamento de esgoto, aterros sanitários, resíduos agrícolas e digestores anaeróbicos. Este gás é produzido pela decomposição anaeróbia de matéria orgânica feita por micro-organismos (SALOMON, 2007; NIEMCZEWSKA, 2012; WEILAND, 2010). Desta forma, as vantagens do biogás encontradas são (PETERSSON & WELLINGER, 2009):

- É uma fonte de energia renovável;
- Reduz a quantidade de metano liberado na atmosfera;
- É um substituto para os combustíveis fósseis; e

O biogás consiste em uma mistura de gases composta principalmente por metano e dióxido de carbono. Seu aproveitamento pode ser realizado para geração de energia elétrica, energia térmica e cogeração ou, após um processo de purificação, ser utilizado como combustível veicular ou como substituto de gás natural na rede de distribuição (VEIGA & MERCEDES, 2015). A purificação do biogás consiste na remoção das impurezas e do dióxido de carbono, gerando assim o biometano, com uma composição de 95 a 97% de metano e podendo conter ainda de 1 a 3% de dióxido de

carbono, dependendo diretamente da tecnologia de purificação utilizada (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

A injeção do biometano na rede de distribuição de gás natural parece ser uma alternativa muito atrativa, mas este gás pode também ser utilizado para geração de energia e matéria prima para indústria química. As primeiras plantas de purificação de biogás instaladas eram provenientes de processos da indústria química e tratamento de gás, por serem tecnologias já bem estabelecidas. Contudo, demandava alto gasto de energia e espaço físico, devido a expressiva dimensão dos equipamentos. Os processos com membranas ganharam espaço como tecnologia alternativa por suprir os inconvenientes mencionados anteriormente (SCHOLZ *et al.*, 2013).

Os dois processos de separação com membranas que podem ser utilizados na purificação do biogás são a permeação de gases ou uso de membranas como contactores. Esses processos conseguem contornar as limitações mencionadas anteriormente, como o alto gasto de energia e grandes volumes dos equipamentos, bem como a necessidade de etapas de remoção de outras impurezas, necessidade de insumos materiais e a baixa pressão do gás de produto rico em metano. Além disso, o processo com membranas ainda possui as seguintes vantagens: baixo custo de capital, alta eficiência energética, alta densidade de empacotamento, facilidade de operação e manutenção, facilidade de escalonamento e saída do gás de produto já pressurizado (SCHOLZ *et al.*, 2013). Entre estes dois processos a permeação de gases é a mais utilizada e conhecida, sendo um método clássico empregado a primeira planta no final da década de 70 pelos EUA e em seguida pela Holanda. (PETERSSON & WELLINGER, 2009). Contudo, o uso de membranas como contactores vêm ganhando atenção no mercado acadêmico e industrial, devido suas diversas aplicações e seus benefícios quando comparado à outras tecnologias convencionais (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

O processo de separação por contactores com membranas é a junção da separação com membranas com a tecnologia de absorção em um único processo englobando os benefícios de ambas as tecnologias (BEGGEL *et al.*, 2010). Diferentemente da separação com membranas por permeação de gases, nos contactores a membrana atua como uma interface, um suporte físico, promovendo uma melhor área interfacial entre as fases em contato sem ocorrer dispersão de fase, podendo então ocorrer a manipulação independente de cada fase (ZHANG *et al.*, 2013). Dessa forma, as membranas porosas utilizadas nos contactores não possuem seletividade, sendo esta

gerada pelo líquido absorvente utilizado no processo de absorção física, química ou combinação dos dois processos.

Embora as colunas tradicionais de absorção tenham funcionado bem por décadas, possui a desvantagem da interdependência entre as fases gera espumas, emulsões ou inundações. A tecnologia de contactores com membranas superava esta dificuldade, oferecendo também uma maximização da área de contato entre as fases, o que promove uma maior taxa de transferência de massa (GABELMAN & HWANG, 1999).

Dentre os vários líquidos absorventes estudados experimentalmente, se destacam: a água pura, soluções aquosas de NaOH, KOH, aminas e sais aminoácidos, que são escolhidos de acordo diversos critérios (LI & CHEN, 2005). O uso de solução de hidróxido de sódio (NaOH) como absorvente, mantém uma alta eficiência, mas são pouco utilizados industrialmente por não possuir um método de regeneração bem estabelecido, e perdem, muitas vezes, espaço para as aminas que já são solventes frequentemente usados (WANG *et al.*, 2004). Por outro lado, a regeneração das soluções com aminas para a descomplexação do CO₂ requer uma alta demanda de energia.

Sendo assim, uma proposta inovadora para o tratamento do biogás é o desenvolvimento de um processo que associe os contactores com membranas para a remoção do CO₂ utilizando solução de NaOH como líquido absorvente, com a regeneração desta solução pelo processo de eletrodialise com membranas bipolares. O CO₂ absorvido se mantém em solução na forma de íons bicarbonato ou carbonato, sendo principalmente na forma de bicarbonato, dependendo da quantidade absorvida. Essa solução é alimentada em um sistema de eletrodialise onde os íons bicarbonato ou carbonato reagem com prótons convertendo novamente em gás CO₂ e regenerando o NaOH (IIZUKA *et al.*, 2012).

O Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM), da Coppe/UFRJ, vem investigando o uso de contactores para a remoção de CO₂ de misturas com metano ou do ar atmosférico. Rafael Amaral (2009) analisou a remoção do CO₂ e sulfeto de hidrogênio (H₂S) do gás natural em plataformas *offshore*, em um sistema em escala de bancada e membranas fabricadas no próprio laboratório, comprovando a adequação do projeto para operações em plataformas. Graziela Cerveira (2016) investigou o desempenho de membranas, bem como de diferentes líquidos absorventes, na remoção do CO₂ do biogás por permeação de gases e contactores. Os

ensaios foram realizados em um sistema em escala de bancada para avaliação dos efeitos das variáveis de processo.

O Laboratório também realizou estudos sobre o uso do processo de eletrodialise. Luciana Bastos (2017) avaliou a remoção de fluoreto de um efluente industrial por eletrodialise para futuro lançamento do mesmo em um corpo receptor, comparando eficiência técnica e econômica da eletrodialise com precipitação química e coagulação.

Desta forma, esta dissertação investiga a associação dos processos de contactores com membranas para a purificação do biogás, com a eletrodialise para a regeneração contínua do líquido absorvente.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é a avaliação da técnica e econômica da purificação do biogás por contactores com membranas utilizando o hidróxido de sódio como líquido absorvente e a integração com a regeneração do hidróxido de sódio por eletrodialise.

A primeira etapa do trabalho consiste na purificação do biogás com contactores com membranas utilizando hidróxido de sódio como líquido absorvente. Esta etapa consiste no tratamento dos dados experimentais adquiridos da Dissertação de Mestrado da aluna Graziela Salvan (CERVEIRA, 2016). Dessa forma, será obtido valores relativos a pureza e perda do metano, área de membrana para os contactores e composição das correntes efluentes para uma análise do processo combinado baseada numa capacidade de tratamento de biogás de 10m³/h.

A segunda etapa do trabalho tem como objetivo o estudo da regeneração do hidróxido de sódio por eletrodialise, para a integração dos processos. Serão realizados experimentos sob diversas condições operacionais com objetivo de se obter a condição mais satisfatória de regeneração do NaOH. A partir do tratamento dos dados experimentais poderá ser feita uma análise comparativa de taxas de geração de OH⁻. Com base na condição operacional mais satisfatória e na composição da corrente líquida efluente dos contactores poderá ser feita a análise técnica do processo integrado com cálculo da área de membrana requerida para eletrodialise.

A última etapa consiste na avaliação econômica dos processos integrados para uma capacidade de tratamento de biogás de 10m³/h com base no custo de capital e no custo com operação e manutenção. Através das vazões e densidade de corrente poderá

ser feita a extrapolação do consumo de energia para esta capacidade de tratamento e o cálculo do custo total de energia para operação da planta integrada.

Capítulo 2

Teoria e Revisão da Literatura

1. Biogás

O biogás é proveniente da decomposição anaeróbia da matéria orgânica, podendo ser de resíduos sólidos ou líquidos (SALOMON, 2007). A composição deste consiste em uma mistura de gases contendo principalmente metano e dióxido de carbono, possuindo traços de impurezas como: vapor de água, gás sulfídrico, nitrogênio, amônia e outros demonstrados na tabela a seguir. A Tabela 1 apresenta a composição padrão do biogás com as variações de proporções.

Tabela 1 – Composição padrão do biogás (Adaptado de RYCKEBOSCH et al, 2011)

<i>Componente</i>	<i>Composição molar (%)</i>
<i>Metano (CH₄)</i>	40-75
<i>Dióxido de Carbono (CO₂)</i>	15-60
<i>Vapor de água (H₂O)</i>	5-10
<i>Nitrogênio (N₂)</i>	0-2
<i>Oxigênio (O₂)</i>	0-1
<i>Sulfeto de hidrogênio (H₂S)</i>	0,005-2
<i>Amônia (NH₃)</i>	<1
<i>Silanos</i>	<0,02
<i>Monóxido de carbono (CO)</i>	<0,6
<i>Hidrocarbonetos halogenados</i>	<0,6

A composição do gás varia substancialmente de acordo com a natureza da fonte geradora e das condições de operação (BAKER, 2004; RYCKEBOSCH et al., 2011). A Tabela 2 explicita diferentes composições encontradas para o biogás produzido a partir de diferentes fontes geradoras e plantas utilizadas.

Tabela 2 – Composição de biogás produzido a partir de diferentes plantas (Adaptado de DIRKSE, 2007)

Componente	Planta digestão anaeróbia	Estação de tratamento de esgotos	Aterro sanitário
Metano (vol, %)	60-70	55-65	45-55
Dióxido de carbono (vol, %)	30-40	35-45	30-40
Nitrogênio (vol, %)	<1	<1	5-15
Sulfeto de hidrogênio (ppm)	10-4000	10-500	50-2000
Oxigênio (vol, %)	<0,2	<0,4	<0,5
Água (RH %)	100	100	100
Índice Wobbe (MJ/m³)	24-33	25-30	20-25

A Figura 1 ilustra as fontes geradoras do biogás e as possíveis formas de aproveitamento deste biogás, sem ou com necessidade de purificação.

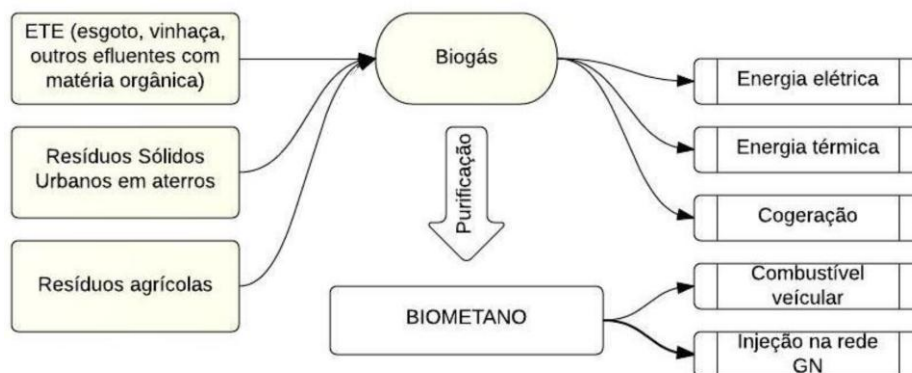


Figura 1 – Fontes de produção e aplicações do biogás (Adaptado de VEIGA&MERCEDES, 2015)

As propriedades do biogás decorrem da sua mistura, cuja composição pode variar, sendo prioritariamente similares a do principal componente, metano. Esta variação pode afetar algumas propriedades importantes e consequentemente seu transporte, depuração e combustão. Dentre essas importantes propriedades podemos destacar (MONTE, 2010):

- Poder calorífico inferior (PCI): É característico de cada componente, sendo medido por unidade de massa do combustível. É a medida da energia liberada na forma de calor, durante a combustão, excluindo-se a energia gasta na vaporização da água.
- Limites de inflamabilidade: São os limites medidos em porcentagens da mistura de gás combustível no ar para os quais essa mistura é explosiva ou inflamável. É considerado um parâmetro crítico para a combustão do biogás.

Dessa forma, podemos explicitar que o poder calorífico do metano puro é aproximadamente de 35.800 KJ/m³. Já o poder calorífico do biogás se encontra entre 22.500 a 25.000 KJ/m³, sendo um aproveitamento de aproximadamente 65%, visto que apenas o metano irá queimar (SALOMON, 2007).

O biogás produzido pode ser aproveitado para geração de energia elétrica, pela sua combustão, para consumo nas próprias instalações industriais e/ou venda; geração de energia térmica; ou purificado para distribuição na rede de gás natural e/ou utilização como combustível veicular (SILVA, 2009). Após purificação, e separação das impurezas contidas do metano, o produto final é denominado biometano contendo agora uma nova porcentagem de 95 a 99% de metano e 1 a 3% de dióxido de carbono – tendo necessidade em alguns casos de possuir maior pureza (RYCKEBOSCH et al., 2011). O aproveitamento mais promissor do biometano, após sua purificação, é o uso como fonte alternativa para a injeção na rede de gás natural ou combustível veicular (DIRKSE, 2007). Sendo assim, podemos comprovar que as impurezas encontradas causam efeitos negativos. A Tabela 3 demonstra as principais impurezas presentes e seus efeitos no biogás.

Tabela 3 – Impurezas do biogás e seus efeitos (Adaptado de RYCKEBOSCH et al., 2011)

<i>Impureza</i>	<i>Possíveis efeitos</i>
<i>CO₂</i>	Redução do poder calorífico.
<i>Vapor de água</i>	Corrosão devido reação com H ₂ S, NH ₃ e CO ₂ formando compostos ácidos e possível condensação em alta pressão.
<i>H₂S</i>	Corrosão, concentrações tóxicas (>5cm ³ /m ³ no biogás) e possível formação de SO ₂ e SO ₃ e chuva ácida.
<i>O₂</i>	Em altas concentrações se torna mistura explosiva.
<i>NH₃</i>	Corrosão quando diluído em água.
<i>Silanos</i>	Formação de SiO ₂ e microcristais de quartzo devido combustão e efeitos abrasivos nas velas de ignição, válvulas e cilindros.
<i>Hidrocarbonetos</i>	Corrosão devido combustão.
<i>Particulados</i>	Entupimento em compressores e tanques de armazenamento.

De acordo com VEIGA & MERCEDES (2015) as concessionárias de distribuição de gás no Rio de Janeiro são obrigadas a comprarem biometano até o limite de 10% do volume distribuído por cada concessionária, desconsiderando o volume utilizado para a geração termelétrica. Enquanto isso, o Estado de São Paulo lançou por meio do DECRETO N° 58659/2012 o Programa Paulista de Biogás que também tinha

como objetivo estimular a utilização deste recurso estabelecendo um percentual mínimo a ser incluído no gás canalizado comercializado no estado.

Com o crescimento da procura de fontes de combustível renováveis e dos preços do petróleo e gás natural ao redor do mundo, o enriquecimento do biogás vem ganhando atenção e aumentando os estudos. A quantidade de plantas para purificação do biogás no mundo tem crescido rapidamente ao longo dos anos. Em 2009 o número de plantas em operação era aproximadamente 100 enquanto em 2012 esse número aumentou para 227, com contínuo crescimento. Contudo, a maioria das plantas permanecem concentradas em dois países da Europa: Alemanha (120) e Suécia (53). E após se encontram a EUA (25) Suíça (16), Holanda (16) e alguns países Europeus detendo poucas plantas junto com o Japão, Canadá, Coreia do Sul e China (PETERSSON & WELLINGER, 2009; THRÅN *et al.*, 2014).

2. Purificação do Biogás

Como explicado anteriormente, a purificação do biogás é necessária com a intenção de prevenir corrosão, desgaste mecânico dos equipamentos, bem como aumentar a qualidade e o poder calorífico do gás (MONTE, 2010; PETERSSON & WELLINGER, 2009). Dessa forma precisa-se remover o sulfeto de hidrogênio e outros contaminantes que podem acarretar problemas aos equipamentos. Mas a etapa mais importante é a remoção do dióxido de carbono, que juntamente com o vapor de água tornam o gás menos eficiente. Após a etapa de enriquecimento e limpeza do biogás geralmente é necessário a compressão para se adequar as especificações da rede de distribuição de gás natural (SCHOLZ *et al.*, 2013; SALOMON, 2007).

2.1.Principais Contaminantes

Os principais contaminantes encontrados no biogás, seus efeitos e uma breve discussão das possíveis técnicas de remoção, excetuando-se a separação do dióxido de carbono, são:

Sulfeto de Hidrogênio:

Pode ser encontrado diretamente presente nos aterros ou formado durante a redução microbiológica (WARREN, 2012; PETERSSON & WELLINGER, 2009). Pode se converter a dióxido e trióxido de enxofre (SO_2 e SO_3 , respectivamente) durante a sua combustão e na presença de vapor de água se tornar altamente corrosivo e tóxico, formando ácido sulfuroso (H_2SO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (MONTE, 2010). Sendo assim, sua remoção é importante para prevenir danos a tubulações, motores e ao meio ambiente. Ela pode ser realizada durante a digestão anaeróbica da matéria orgânica ou depois da digestão (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Na remoção durante a digestão podemos destacar: adição de ar/oxigênio ao sistema para oxidação biológica aeróbica ou adição de cloreto férrico no digestor. A oxidação biológica aeróbica reduz o sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar através de um grupo de micro-organismos específicos, porém essa redução também produz sulfato, que pode originar ácido sulfúrico, permanecendo os problemas de corrosão. De forma alternativa a outra forma de remoção é adicionando cloreto férrico, direto no digestor ou em tanques de mistura afluentes, de forma a reagir com o sulfeto de hidrogênio formando sal de sulfureto de ferro. Este método é eficiente na redução de odores e níveis elevados de concentração de H_2S , mas não alcança níveis baixos e estáveis de sulfeto de hidrogênio exigentes para utilização como combustível veicular ou gás natural (RYCKEBOSCH et al., 2011; MONTE, 2010).

A remoção após a digestão pode ser feita das seguintes formas: adsorção usando óxido ou hidróxido de ferro, absorção física ou química, filtro biológico, separação por membranas ou adsorção em carvão ativado. A absorção física com água é um processo muito comum, contudo perturbações devido crescimento de micro-organismos podem ocorrer. Pode ser realizado a absorção química com soluções de hidróxido de sódio, cloreto de ferroso ou hidróxido férrico. Dentre estes um dos métodos mais antigo é a absorção química utilizando o hidróxido de sódio que reage precipitando Na_2S e NaHS (RYCKEBOSCH et al., 2011; PETERSSON & WELLINGER, 2009).

Vapor de água:

Na saída do digestor, o biogás está normalmente saturado com vapor de água que pode condensar nas tubulações causando obstrução ou causar corrosão (MONTE, 2010; PETERSSON & WELLINGER, 2009). A remoção do vapor de água é necessária principalmente pois esta pode reagir com outros contaminantes, como sulfeto de

hidrogênio ou compostos halogenados, produzindo ácidos corrosivos aos equipamentos (WARREN, 2012). A remoção pode ser feita por resfriamento, compressão, absorção ou adsorção (PETERSSON & WELLINGER, 2009).

Os métodos de resfriamento e compressão se referem aos métodos físicos de secagem e lidam com o processo de condensação da água e depois sua remoção. Os métodos químicos de secagem são a adsorção e absorção. A adsorção pode ser realizada com peneiras moleculares, sílica (SiO_2) ou carbono ativado, sendo necessário regeneração através de calor ou diminuição de pressão. A absorção pode ser realizada com solução de glicol ou uso de sais higroscópicos (PETERSSON & WELLINGER, 2009; RYCKEBOSCH et al., 2011).

Amônia:

A amônia é formada durante a digestão anaeróbica e sua concentração presente no sistema depende da quantidade de matéria orgânica alimentada e do pH do digestor (WARREN, 2012; PETERSSON & WELLINGER, 2009). A amônia costuma ser removida durante a remoção da água em processos de secagem por adsorção ou absorção ou durante a remoção do dióxido de carbono em unidades de carbono ativado, não sendo necessário uma etapa a mais para sua remoção (PETERSSON & WELLINGER, 2009; RYCKEBOSCH et al., 2011).

Hidrocarbonetos halogenados:

Estes compostos são encontrados normalmente em gases de aterros sanitários e raramente encontrados em gases de esgoto ou gases de resíduos orgânicos (WARREN, 2012). Podem causar corrosão aos equipamentos e são usualmente removidos utilizando carvão ativado, sendo adsorvidos por afinidade. São compostos de dois sistemas em paralelo: um para o tratamento (remoção dos compostos) e outro para a regeneração. A regeneração é realizada pelo aquecimento da coluna de carvão ativado, a 200°C , evaporando os compostos adsorvidos (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Oxigênio e Nitrogênio:

O processo de digestão na formação de biogás é prioritariamente anaeróbico, mas se ocorrer a entrada de ar no digestor parte do oxigênio pode ser consumido por micro-organismos aeróbios facultativos. A entrada de ar pode ocorrer por deficiência na vedação do sistema ou, de forma comum, na coleta de gás em aterros sanitários através

de tubos permeáveis (PETERSSON & WELLINGER, 2009). Pequenas concentrações de oxigênio (0-4%) são inofensivas, mas dependendo da temperatura, em concentrações de ar entre 6 a 12%, o biogás contendo 60% de metano se torna explosivo. A remoção de nitrogênio e oxigênio pode ser feita por membranas ou adsorção por pressão oscilatória em baixa temperatura (PSA – Pressure Swing Adsorption). Estes métodos de remoção são caros, sendo mais vantajoso a prevenção de entrada de ar no sistema por um controle cuidadoso (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Silanos:

Silanos são um grupo de compostos contendo uma ligação de sílica-oxigênio (Si-O) e radicais orgânicos, como por exemplo metil, etil e outros grupos funcionais orgânicos, ligados ao átomo de sílica (RYCKEBOSCH et al., 2011). São tipicamente encontrados em produtos de consumo como produtos de higiene pessoal, cosméticos, produtos farmacêuticos, lubrificantes e podem ser encontrados em gases de aterros sanitários e biogás proveniente de plantas de tratamento de lodos de esgoto (PAPADIAS *et al.*, 2012; PETERSSON & WELLINGER, 2009). Os silanos podem ser convertidos a cristais de sílica, dióxido de sílica (SiO₂), mesmo em baixas concentrações durante a combustão, criando uma camada de sílica que pode acarretar na abrasão dos equipamentos, acelerando o desgaste da superfície do motor, e se comportar como um isolante térmico, colaborando com o sobreaquecimento do motor (MONTE, 2010; KAJOLINNA *et al.*, 2015).

Durante o processo de lodo ativado os silanos não são decompostos, supondo-se que são preferencialmente adsorvidos para as substâncias poliméricas extracelulares dos flocos de lodo, explicando assim o aumento da quantidade de silanos no lodo. Após isso, a digestão anaeróbica do lodo, em temperaturas próximas de 60°C, os silanos se volatilizam e aparecem no biogás. Além disso, os silanos podem aparecer devido a biodegradação de silicones adicionados nos digestores como agente antiespumante (DEWIL *et al.*, 2006).

Os silanos podem ser removidos por: resfriamento, adsorção por carbono ativado, sílica gel ou peneiras moleculares ou por absorção em misturas líquidas de hidrocarbonetos (PETERSSON & WELLINGER, 2009). O método por resfriamento é eficiente na remoção, mas é dispendioso. A adsorção por carbono ativado é o método mais ordinário usado, porém umidade presente no gás diminui a eficiência da remoção (KAJOLINNA *et al.*, 2015).

Particulados:

Particulados podem estar presentes no biogás e no gás de aterros sanitários, sendo necessário sua remoção por poder ocasionar desgaste mecânico aos equipamentos, como nas turbinas, e entupimento em compressores e tanques de armazenamento. A remoção pode ser feita por filtros mecânicos (PETERSSON & WELLINGER, 2009).

2.2. Remoção de dióxido de carbono

O enriquecimento do biogás, após a remoção dos contaminantes, é feito pela remoção do dióxido de carbono com o objetivo de se obter a qualidade necessária para injeção na rede de gás natural ou combustível veicular e atender o Índice de Wobbe (RYCKEBOSCH et al., 2011). As técnicas convencionalmente utilizadas para remoção do dióxido de carbono são: absorção (química, física ou com água), adsorção por oscilação de pressão (PSA), separação criogênica, separação por membranas (permeação de gases ou contactores). A Figura 2 demonstra um esquema dos processos de tratamento existentes e convencionais.



Figura 2 – Esquema dos processos de remoção de dióxido de carbono existentes (Adaptado de WARREN, 2012)

As tecnologias mais utilizadas atualmente são: absorção com água, PSA e absorção com Aminas. O desenvolvimento constante dessas tecnologias está diretamente relacionado com pequenos ajustes, como por exemplo, incluir recirculação de gás, níveis de pressurização e vazões de processo. O objetivo é otimizar o rendimento de metano no final, a pureza de CH₄, e a demanda de energia. A Figura 3 mostra o número de plantas de enriquecimento de biogás ao longo da última década. O

processo de separação por membrana é atualmente a menor parcela e menos amadurecido no mercado, mas está rapidamente ganhando o interesse no mercado (BAUER *et al.*, 2013).

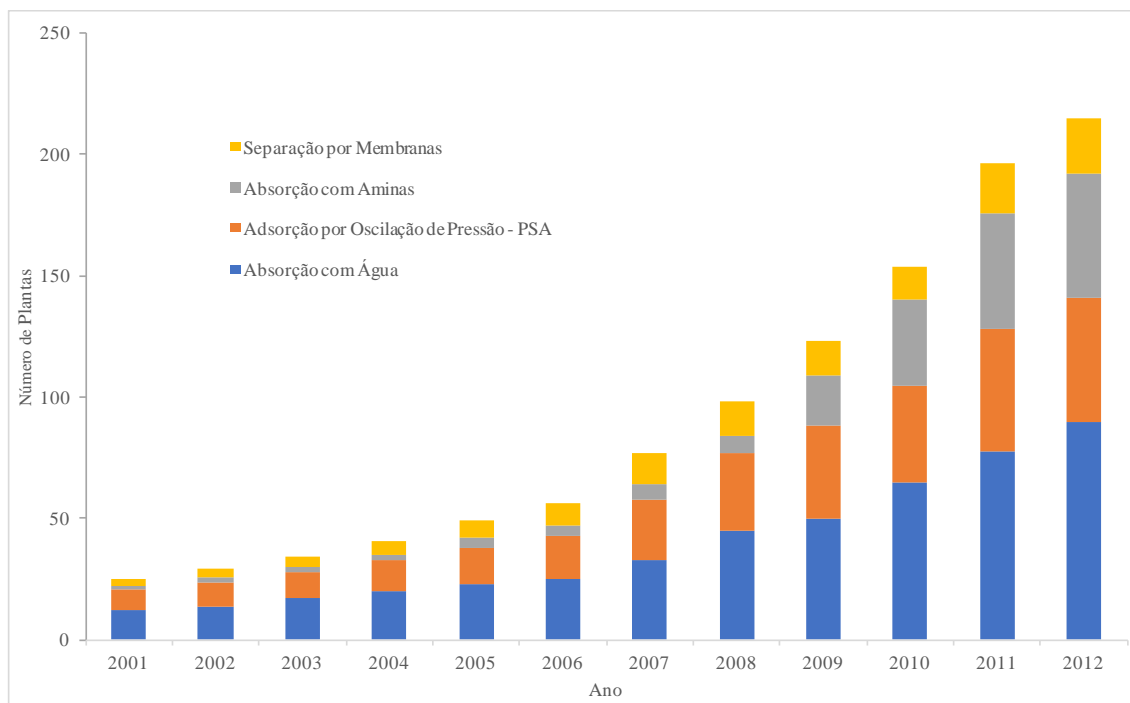


Figura 3 – Crescimento das plantas de enriquecimento de biogás na última década (Adaptado de BAUER *et al.*, 2013)

Conforme figura anterior há uma década atrás a escolha do processo para o enriquecimento do biogás era entre a absorção com água ou o PSA. Atualmente esses dois processos permanecem com a maior parcela do mercado, mas nos últimos 5 anos a absorção química com aminas veio ganhando espaço e importância. O processo de separação com membranas está em vigor no mercado e permanece em expansão. A separação criogênica possui uma parcela ínfima, referente a uma única planta, não representado na figura. (BAUER *et al.*, 2013).

2.2.1. Separação por Membranas

Por aproximadamente três décadas a tecnologia de membranas têm sido utilizada na remoção de dióxido de carbono no processamento de gás natural. Esta tecnologia consegue remover outros contaminantes como vapor de água e hidrogênio durante a separação do CO₂ do biometano (BAUER *et al.*, 2013). De acordo com

HABERT *et al.* (2006) “de uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”. Os processos convencionais apresentam alguns inconvenientes no processamento do biogás que são relatados a seguir (SCHOLZ *et al.*, 2013):

1. Alta demanda de energia;
2. Baixa pressão do gás de produto rico em metano;
3. Necessidade de diversas etapas para remoção de CO₂, H₂S e H₂O tornando o sistema complexo e dificultando a operação;
4. Grandes volumes ocupados pelos equipamentos;
5. Requer insumos de materiais como, por exemplo, água, amina e carbono ativado.

Dessa forma, os processos de separação com membranas (PSM) estão ganhando rápida participação no mercado. Os PSM conseguem contornar as limitações mencionadas anteriormente e possuir as seguintes vantagens (SCHOLZ *et al.*, 2013):

1. Alta eficiência energética;
2. Baixo custo de capital;
3. Alta densidade de empacotamento, reduzindo o espaço físico requerido;
4. Facilidade de operação e manutenção;
5. Facilidade de escalonamento do processo;
6. Gás de produto já se encontra pressurizado para injeção na rede de gás natural (processo por permeação de gases).

O principal desafio no uso dos PSM é manter a estabilidade de operação por longo período e uma viabilidade econômica melhor para grandes instalações, incluindo *designs* mais avançados (BAUER *et al.*, 2013). Outra desvantagem, ou dificuldade de processo, é o compromisso com a permeabilidade e seletividade em relação a perda de metano no processo de passe único. Isso porque os projetos com módulos de membranas podem, na tentativa de contornar essa desvantagem mencionada anteriormente, utilizar sistemas de passes múltiplos ou diferentes arranjos de módulos, minimizando a perda de metano e visando otimizar a pureza do CH₄ no produto final. A Figura 4 demonstra a versatilidade da utilização da separação por membranas em comparação com outros processos.

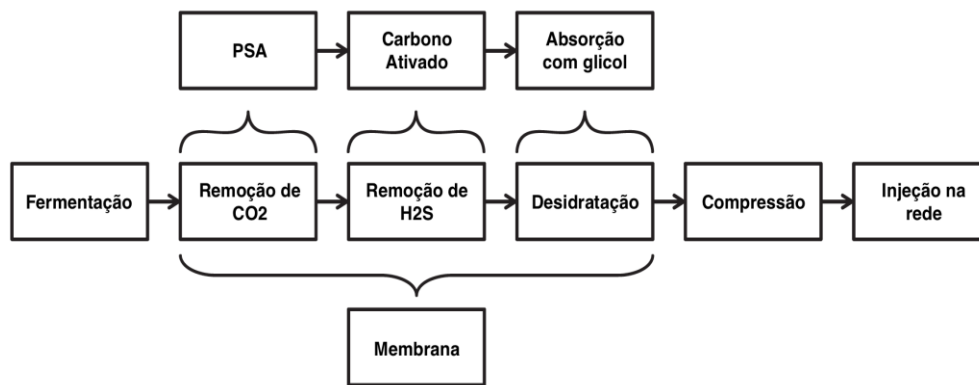


Figura 4 – Métodos de limpeza do biogás e comparação entre diferentes processos e o uso da tecnologia com membranas (Adaptado de SCHOLZ *et al.*, 2013)

O primeiro registro sobre o estudo do fenômeno que ocorre com membranas que se têm conhecimento na literatura é datado de 1748. Um abade francês chamado Nollet emergiu em água pura um copo cheio de um destilado de vinho, vedado com uma membrana (bexiga) de origem animal. Devido a bexiga ser elástica, foi observado no experimento que após certo tempo a bexiga se estufava e em alguns casos chegava a se romper, evidenciando pela primeira vez a permeabilidade e seletividade de uma membrana. Pode-se explicar que o fluxo preferencial da água para dentro do copo se teve devido a diferença de potencial químico da água entre os dois lados da membrana (bexiga animal) (HABERT *et al.*, 2006). Em 1987, RAUTENBACH *et al.* projetou uma planta piloto de separação com membranas para remover CO₂ do biogás. Eles demonstraram que as membranas de acetato-celulose eram mais permeáveis ao dióxido de carbono, oxigênio e sulfeto de hidrogênio e que a melhor separação ocorria na pressão de 5.5 bar e 25°C (SALOMON, 2007).

A separação do CH₄ do CO₂ por membranas pode ser feita de dois métodos distintos: por permeação de gases ou por contactores com membranas. O princípio do processo de purificação por permeação de gases se baseia na passagem do biogás por uma membrana, de forma a permear o CO₂ e outras impurezas. Estes são então removidos da corrente de alimentação, sendo recolhidos na corrente de permeado, enquanto o metano é retido pela membrana e recolhido na corrente de concentrado. A Figura 5 demonstra de forma simplificada o princípio mencionado acima. A força motriz que rege o processo é o gradiente de potencial químico, devido a diferença de pressão parcial através da membrana para o CO₂, CH₄ e outros componentes (PINHEIRO, 2015).

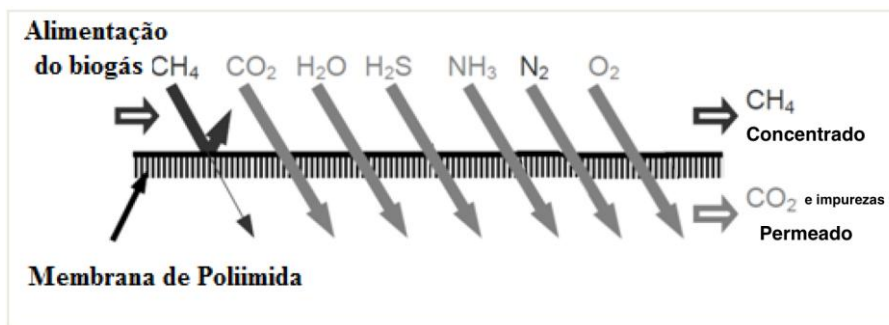


Figura 5 – Princípio da separação de gases através do sistema de permeação de gases (Adaptado de PINHEIRO, 2015)

No processo de permeação de gases necessita-se de pelo menos 4 equipamentos básicos: compressor, módulos de membranas, trocador de calor ascendente e tratamento dos gases efluentes. O compressor antes dos módulos de membrana, para a corrente de alimentação, contribui para a geração de força motriz do processo. Existem inúmeros tipos de compressores no mercado, contudo os compressores devem ser resistentes, pois a corrente possuirá elevadas concentrações de vapor de água, oxigênio e pode ter sulfeto de hidrogênio em elevadas pressões. Devido a compressão, a temperatura do gás aumenta significativamente, sendo necessário um controle da temperatura através de trocadores de calor antes da entrada nos módulos de permeação. Isso se deve com o intuito de proteger as membranas das altas temperaturas. O gás efluente é rico em CO₂, contendo também quantidades de impurezas e CH₄ que não podem ser liberados para o meio ambiente. A composição de CH₄ presente nesse gás efluente que delimita o método de tratamento. Em concentrações baixas de CH₄ (<0,2%) deve ser aplicado uma oxidação térmica, enquanto em concentrações altas (2-6%) pode ser utilizado a oxidação térmica ou catalítica (SCHOLZ *et al.*, 2013). Alguns estudos mencionam a necessidade de remoção de alguns contaminantes antes da etapa de compressão e da alimentação nos módulos de membrana. A Figura 6 exprimi um design de processo simplificado da permeação de gases com membranas explicado anteriormente.

As propriedades para a separação de gás de uma membrana polimérica são controladas pelo material (polímero) da membrana e sua estrutura (morfologia). Dessa forma, a viabilidade da membrana para uma certa aplicação depende de três propriedades básicas: seletividade – aos gases a serem separados –, permeabilidade e tempo de vida da membrana. A seletividade da membrana aos gases promove um impacto direto na capacidade de recuperação de um certo componente e indiretamente na área requerida de membrana e vazão de alimentação. A permeabilidade determina a

área de membrana necessária. O tempo de vida da membrana influencia no tempo de processo e custos de manutenção. Sendo assim, a escolha do material e estrutura da membrana para a separação de CO₂ devem ser feitas de forma que permitam uma resistência reduzida ao transporte dos permeantes, apresentando permeabilidade e seletividade intrínseca adequadas, para o processo apresentar competitividade. Na permeação de gases as membranas utilizadas são densas e se admite que a seletividade independe da espessura. Dessa forma, é de interesse que a membrana possua uma camada densa o mais fina possível, visto que o fluxo através dela é inversamente proporcional a sua espessura (HABERT *et al.*, 2006).

3. Contactores com Membranas

A remoção de dióxido de carbono do biogás por contactores com membranas vem ganhando atenção no mercado acadêmico e industrial por diversas aplicações. Seu desenvolvimento e pesquisa se iniciou tardiamente comparado às outras tecnologias convencionais (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). Esse método é a junção da separação com membranas com a tecnologia de absorção em um único processo englobando os benefícios de ambas as tecnologias (BEGGEL *et al.*, 2010).

As membranas sendo utilizadas como contactores atuam como uma interface, um suporte físico, promovendo maior área interfacial entre as fases em contato sem ocorrer dispersão de fases, podendo então ocorrer a manipulação independente de cada fase. O sistema gás-líquido consiste no biogás a ser purificado fluindo de um lado da membrana e, do outro, o líquido absorvente, conforme ilustrado na Figura 6 (ZHANG *et al.*, 2013).

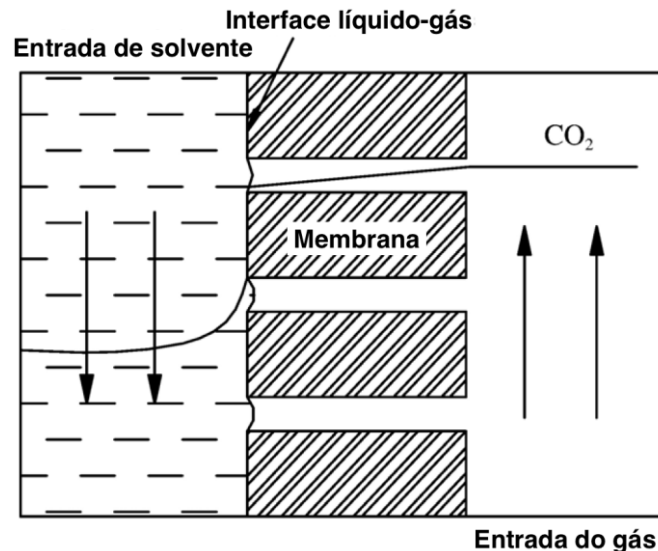


Figura 6 – Princípio do processo de separação por contactores com membranas (Adaptado de YAN *et al.*, 2007)

Embora as colunas tradicionais de absorção funcionem bem, estas possuem uma crítica dificuldade: a interdependência das fases. Devido a isso, quando os fluidos entram em contato, pode ocasionalmente gerar emulsões, espumas ou inundações. De forma alternativa, a tecnologia de contactores utilizando membranas microporosas surgiu para superar essa dificuldade, oferecendo também uma maximização da área de contato entre as fases, o que promove melhora na transferência de massa (GABELMAN & HWANG, 1999). As geometrias mais adequadas para essas membranas são fibras ocas ou planas, mantendo os fluidos nos lados opostos da membrana sempre fluindo em paralelo, podendo ser contra-corrente ou co-corrente, e formando uma interface em cada poro da membrana, evitando os problemas encontrados nos métodos convencionais. O gás preenche preferencialmente os poros hidrofóbicos da membrana (ZHANG *et al.*, 2013). ZHANG *et al.* (2013) afirmam que contactores de fibras ocas chegam a ser aproximadamente 30 vezes mais eficientes para absorção de gás do que os equipamentos convencionais. Dessa forma, a Tabela 4 mostra a eficiência da absorção do gás através da área de contato por unidade de volume, demonstrando que as fibras ocas oferecem uma maior área específica de superfície podendo reduzir o tamanho dos equipamentos em 63-65% e os custos em mais de 25% (YAN *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2013).

Tabela 4 – Área específica de superfície de alguns contactores (Adaptado de YAN *et al.*, 2007)

Contactor	Área de superfície específica (m²/m³)
Coluna de bolhas	1 – 10
Coluna empacotada	100 – 800
Coluna de bandejas	10 – 100
Coluna agitada mecanicamente	50 – 150
Contactor com membranas	500 - 3000

No método de separação com membranas por permeação de gases, as membranas não porosas promovem a vantagem da seletividade na separação. Enquanto isso, as membranas porosas dos contactores não possuem seletividade sendo necessário o uso de líquidos absorventes que realizam absorção física, química ou combinação dos dois processos. Dessa forma os contactores com membranas proporcionam um alto fluxo de permeação devido a baixa resistência à transferência de massa e maior área interfacial (ZHANG *et al.*, 2013).

De acordo com GABELMAN & HWANG (1999), os contactores com membranas oferecem uma série de vantagens:

- A área disponível permanece a mesma em vazões altas ou baixas, evitando o problema de inundação em altas vazões nos contactores convencionais;
- Não ocorre formação de emulsão, devido a não dispersão dos fluidos por fluírem independentes;
- Podem operar com fluidos de mesma densidade em qualquer orientação, diferente dos contactores convencionais que precisam de diferença de densidade;
- Possui escalonamento linear e fácil, devido sua estrutura compacta, podendo se ter um aumento de capacidade simplesmente adicionando mais módulos de membrana;
- Permite operar com poucos módulos, mesmo para altas capacidades;
- Possível operar assepticamente em bioprocessos, como fermentação, de forma mais fácil do que os contactores convencionais;
- Pode ser usado para aumentar a conversão em reações químicas limitadas pelo equilíbrio;
- Possui área interfacial conhecida e constante, permitindo predizer o desempenho mais facilmente do que em contactores convencionais;
- Possui eficiência mais elevada que contactores convencionais;

- Não possui partes móveis, diferente das colunas de fase dispersa agitadas mecanicamente.

Da mesma forma, os autores listam as desvantagens existentes no processo e exprimem que não prevalecem sobre as inúmeras vantagens encontradas para seu uso:

- A própria membrana introduz uma resistência à transferência de massa;
- Os contactores com membranas são propensos à má distribuição da vazão no casco gerando uma perda de eficiência;
- Membranas estão predispostas a incrustações, mas é um problema normalmente relacionado a variação de pressão do que com variação de concentração que ocorre nos contactores;
- Precisa ser considerado o custo para troca de membranas periódicas, devido sua vida útil;
- O adesivo de envasamento utilizado para fixar o feixe de fibras no tubo pode ser vulnerável a ataques de solventes orgânicos;
- Os números de estágios de equilíbrio alcançados são limitados por restrições na queda de pressão.

3.1. Materiais da Membrana

Os materiais poliméricos com hidrofobicidade intrínseca mais frequentemente utilizados para membranas microporosas utilizadas como contactores para absorção de gás são: politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (WU *et al.*, 2016).

As membranas de PTFE possuem alta hidrofobicidade com baixa tendência ao molhamento para soluções aquosas. Contudo, possuem alto custo de produção quando comparado a outros materiais e falta de disponibilidade comercial, especialmente com diâmetros pequenos. As membranas de PP possuem custo mais baixo e estão disponíveis comercialmente em uma grande variedade de tamanho. Entretanto, possuem a desvantagem de não se adequarem aos líquidos absorventes comuns, como água, MEA, DEA, MDEA, NaOH, KOH. Outra desvantagem é possuir menor estabilidade química em comparação com membranas de PTFE (LI & CHEN, 2005).

KHAISRI *et al.* (2009) realizaram estudos com o objetivo de comparar o desempenho da membrana dos três diferentes materiais: PTFE, PP e PVDF. De acordo com os autores todas as membranas obtiveram maior fluxo de CO₂ com o aumento da velocidade do líquido absorvente, devido o aumento do coeficiente de transferência de massa. A membrana de PVDF possuiu um fluxo de CO₂ maior que a membrana de PP, mas menor que a membrana de PTFE aproximadamente 20%. Contudo, eles concluíram que o fluxo dependia também de alguns parâmetros como estrutura e morfologia da membrana e condições de operação. Visando a comparação por custo das membranas os autores excluíram as membranas de PP, devido suas desvantagens, e concluíram que a membrana de PVDF era mais barata que de PTFE e por uma análise do desempenho e custo a membrana de PVDF era melhor do que a membrana de PTFE.

3.2.Efeito de Molhamento

O efeito de molhamento da membrana pode ser ocasionado por diversos fatores, como a presença de substâncias surfactantes que gradativamente alterem as propriedades superficiais da membrana que se mantém em contato direto com os líquidos absorventes (ZHANG *et al.*, 2013). O molhamento da membrana determina a operação do contactor e deve ser evitado ou contornado ao máximo. Se o líquido absorvente utilizado for água ou solução aquosa contendo solutos inorgânicos de alta tensão superficial, considera-se menor a tendência para o molhamento das membranas hidrofóbicas mais usuais. Contudo, se contiver compostos orgânicos, mesmo em concentrações baixas, a tensão superficial e o ângulo de contato entre o líquido e a superfície da membrana reduzem significativamente. Para concentrações de compostos orgânicos acima da concentração máxima permitida (MAC), o ângulo de contato reduz a valores abaixo de 90°, molhando a superfície da membrana e penetrando nos poros (LI & CHEN, 2005).

Uma vez que os poros da membrana estão parcialmente ou completamente preenchidos de líquido se cria uma resistência adicional devido a fase líquida estagnada no interior dos poros, aumentando significativamente a resistência à transferência de massa. Para um dado líquido absorvente a pressão mínima que deve ser aplicada na fase líquida é utilizada para caracterizar a membrana em termos da resistência de molhamento. Essa pressão é estimada pela equação de Laplace-Young e defini a pressão

mínima na qual o líquido começa a penetrar nos poros conforme Equação 1 (ZHANG *et al.*, 2013; LI & CHEN, 2005).

$$\Delta P = \frac{4\sigma_l \cos \theta}{d_{max}} \quad (1)$$

onde σ_l é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato entre a fase fluida e a membrana, d_{max} é o diâmetro máximo de poro da membrana.

Como indicado na equação de Laplace-Young, para se obter um valor alto para a pressão mínima de molhamento deve-se aumentar a tensão superficial do líquido ou alterar as propriedades da membrana. Maiores valores de ΔP são alcançados para membranas hidrofóbicas, com o ângulo de contato o maior possível, um tamanho de poro máximo relativamente pequeno e uma estreita distribuição de tamanho de poros (ZHANG *et al.*, 2013; LI & CHEN, 2005).

De forma a prevenir a entrada do líquido nos poros da membrana e manter uma melhor eficiência na absorção, é desejável melhorar a hidrofobicidade da superfície da membrana com tamanhos pequenos de poros. Dentro dos materiais poliméricos mais usuais para membranas como contactores, explicitados anteriormente, podemos destacar membranas hidrofóbicas de politetrafluoretileno (PTFE) e polipropileno (PP) disponíveis comercialmente. A fabricação das membranas de PTFE e PP pelos métodos ponto de fusão e alongamento possibilita obter baixa porosidade e alta resistência a transferência de gás. Já as membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) podem ser fabricadas pelo método mais simples e flexível de separação de fase induzida por não solvente (NIPS). Esse método possibilita o controle do tamanho e distribuição de poros, porosidade e estrutura dos poros. Contudo, devido uma hidrofobicidade não muito boa, as membranas de PVDF sofrem com o efeito de molhamento, especialmente em operações de longa duração (WU *et al.*, 2016).

Sendo assim, LI & CHEN (2005) consideraram algumas medidas que deveriam ser tomadas com o intuito de evitar os problemas de molhamento:

1. Utilizar membranas hidrofóbicas: visto que os solventes para absorção de dióxido de carbono são geralmente soluções aquosas é preferível membranas hidrofóbicas para se obter maiores ângulos de contato, minimizando o efeito de molhamento;
2. Modificação da superfície da membrana: o problema de molhamento pode ser prevenido revestindo a membrana com uma camada fina permeável mais hidrofóbica. Essa modificação da superfície da membrana pode ser realizada

pelas técnicas: enxerto da superfície, enchimento dos poros, polimerização interfacial, polimerização *in-situ*, entre outras;

3. Membranas compostas: é efetivo para o problema de molhamento utilizar membranas de suporte microporoso e com uma cobertura densa, que em contato com a fase líquida proporciona uma camada de estabilização. O material da cobertura deve ser hidrofóbico, para evitar o molhamento, e ter alta permeabilidade aos gases que se pretende separar;
4. Seleção de líquidos com adequadas tensões de superfície: pois líquidos com baixa tensão superficial possuem alta tendência de penetrar nos poros da membrana, devido a menor pressão capilar;
5. Otimização das condições de operação: as condições de operação determinam a eficiência da absorção. A pressão de operação do absorvente deve ser maior que a pressão de operação do gás para evitar a formação de bolhas e manter a boa separação de fases. O processo depende também do sistema gás-líquido e do material da membrana envolvido.

3.3.Absorventes

Dentro dos líquidos absorventes estudados experimentalmente se destacam a água, soluções aquosas de NaOH, KOH, aminas e sais aminoácidos (LI & CHEN, 2005). De acordo com LI & CHEN (2005) a escolha do líquido absorvente para a absorção do CO₂ deve ser baseada nos critérios:

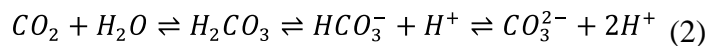
1. Alta reatividade com o CO₂: alta reatividade gera uma alta taxa de absorção e fluxo de massa;
2. Tensão superficial: visto que as membranas para o processo são hidrofóbicas, líquidos com baixa tensão superficial tendem a penetrar nos poros da membrana e causar o efeito de molhamento. Isso cria uma resistência adicional à transferência de massa, sendo ideal uma tensão superficial que permita o não molhamento da membrana e que os poros permanecem cheios do gás mesmo em altas pressões de líquido;
3. Compatibilidade química com o material da membrana: o efeito de molhamento pode ser causado também pela reação do líquido com a membrana, alterando a

morfologia da superfície e dos poros da membrana e reduzindo a pressão mínima do líquido;

4. Baixa pressão de vapor e boa estabilidade térmica: o líquido deve possuir boa estabilidade térmica e química em uma grande variação de temperatura para evitar a degradação. É preferível solventes com baixa pressão de vapor, pois alguns solventes que reagem irreversivelmente em altas temperaturas aumentam absorção química. Contudo, se o solvente volatiliza facilmente este vapor pode penetrar facilmente a membrana para a fase gás, aumentando a resistência da transferência de massa;
5. Facilidade de regeneração: esse critério deve ser considerado se há o interesse de reciclo do líquido absorvente no processo, de forma a refletir na eficiência da absorção e economia da operação.

3.3.1. Água

O CO₂ é solúvel em água de tal forma que mais de 99% permanece como gás dissolvido e menos de 1% como ácido carbônico (H₂CO₃), que se dissocia parcialmente em H⁺, HCO₃⁻ e CO₃²⁻. As reações envolvidas na dissolução do CO₂ em água são demonstradas na Equação 2 (KNOCHE, 1981):



Na qual podemos calcular a concentração total de CO₂ presente na solução pela Equação 3:

$$C_{total} = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (3)$$

Contudo, o equilíbrio da dissolução do CO₂ se desloca conforme o pH da água. Em pH baixo favorece a formação de H₂CO₃, em pH próximo do neutro favorece HCO₃⁻ e em pH elevado favorece CO₃²⁻ (KNOCHE, 1981).

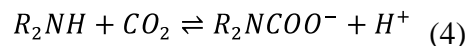
Em termo de reutilização do líquido absorvente, a água contendo CO₂ dissolvido pode ser regenerada pela passagem por um tanque de flash, ocorrendo despressurização, alterando o equilíbrio para os reagentes e desprendendo o CO₂ da solução (PETERSSON & WELLINGER, 2009). Outra forma não tão eficiente de regeneração é utilizando tanques agitados (KREULEN *et al.*, 1993).

3.3.2. Aminas

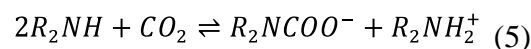
O uso de aminas se baseia na ligação química com o CO₂, removendo-o da fase gasosa. É usual a utilização de solução aquosa de aminas. Com o objetivo do tratamento do gás, com remoção de CO₂ e possíveis outras impurezas, as aminas mais usadas são: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) (BAUER *et al.*, 2013).

Em termos gerais, pelo ponto de vista termodinâmico, a reação e a solubilidade do CO₂ em água é favorecida em temperaturas baixas. Contudo, em altas temperaturas, a reação é favorecida pelo ponto de vista cinético, pois a taxa de reação entre o CO₂ e a amina aumenta (BAUER *et al.*, 2013).

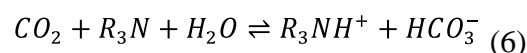
A reação que ocorre na absorção do CO₂ por MEA é representada na Equação 4 (DONALDSON & NGUYEN, 1980):



Enquanto a reação envolvida na absorção do CO₂ por DEA é representada pela Equação 5 (KESHAVARZ *et al.*, 2008):

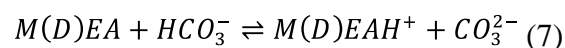


Para alcanolaminas terciárias, como no caso da MDEA, a reação dominante é alterada devido a impossibilidade de formação de carbamato ou bicarbonato, sendo representada pela Equação 6 (HOFF *et al.*, 2004):



na qual, em todas equações, *R* é um radical orgânico.

Em soluções aquosas de aminas admite-se que todo o CO₂ capturado reage inicialmente com a água, ficando em forma de bicarbonato e gerando o seguinte equilíbrio demonstrado pelas Equações 7 e 8 para a MEA e MDEA (HOFF *et al.*, 2004):



De acordo com QI & CUSSLER (1985) as aminas orgânicas são os solventes mais usados no tratamento de gás, devido sua possibilidade de regeneração resultando em um solvente mais barato que ácidos ou bases fortes, os quais costumam ser descartados após o uso. Estes autores realizaram experimentos com MEA, DEA, trietanolamina (TEA), 2-amina-2-metil-1-propanol (AMP) e 2-(etilamina)-etanol

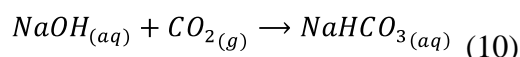
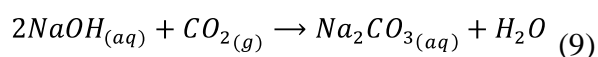
(EAE), concluindo que as aminas possuem uma reação mais lenta na fase líquida do que os ácidos ou bases fortes. Os autores então auferiram à reação mais lenta uma maior importância da resistência do líquido na transferência de massa e uma menor importância em relação a resistência da membrana.

A regeneração da amina para a dessorção do CO₂ é realizada por aquecimento para deslocar o equilíbrio no sentido da descomplexação do CO₂ (PETERSSON & WELLINGER, 2009).

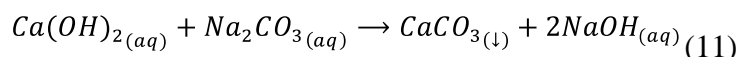
3.3.3. Hidróxido de Sódio (NaOH)

O uso de solução de hidróxido de sódio (NaOH) como absorvente, bem como hidróxido de potássio (KOH), mantém uma alta eficiência, mas são pouco utilizados industrialmente e perdem, muitas vezes, espaço para as aminas. Isso ocorre pelo fato que o NaOH não possui método de regeneração bem estabelecido (WANG *et al.*, 2004).

Inicialmente a solução aquosa de NaOH reage absorvendo o CO₂ do gás produzindo íons carbonato (CO₃²⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻). As reações que ocorrem durante a etapa de absorção são representadas pelas Equações 9 e 10 (BACIOCCHI *et al.*, 2013):



Uma forma alternativa de regeneração química da solução contendo os íons carbonato e bicarbonato pode ser por contato com hidróxido de cálcio. A reação é representada pela Equação 11 e gera o precipitado carbonato de cálcio que é termodinamicamente estável e fixando o CO₂ na fase sólida para ser armazenado. Da mesma forma, o NaOH utilizado no início do processo é recuperado (BACIOCCHI *et al.*, 2013).



Esta forma de regeneração foi testada por BACIOCCHI *et al.* (2013) em uma planta piloto. Esse processo foi baseado no tratamento de recuperação de soda cáustica, que é usado em várias aplicações industriais. Os resultados obtidos provaram que a técnica era viável na purificação do biogás, mas manteve os valores máximo de eficiência de regeneração entre 50-60%. Dessa forma, o processo ainda precisaria ser otimizado para escala industrial, devido a baixa eficiência de regeneração, necessitando

de uma quantidade complementar alta de hidróxido de sódio na etapa de absorção (BACIOCCHI *et al.*, 2013).

ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) analisaram a separação do CO₂, de uma mistura de CO₂ e CH₄, usando contactores com membranas visando comparar diferentes condições de operação no uso de três absorventes: água, MEA, NaOH. Em todos os processos a recuperação de metano alcançada foi próxima de 100%, sugerindo a perda não significativa de produto final. Foi comprovado que o fluxo de remoção de CO₂ era seis vezes maior com NaOH do que usando água como absorvente. O aumento da temperatura do processo, utilizando NaOH como absorvente, resultou também em um aumento de fluxo, o que foi atribuído ao aumento do coeficiente de transferência de massa na fase líquida. Já a adição de sal na solução de 1M de NaOH reduziu a umidade do gás de saída em 3% com adição de 5M de NaCl e aumentou recuperação de CH₄. Os autores utilizaram membranas de fibra oca PVDF e concluíram que é mais vantajoso o gás ser alimentado no casco dos módulos, operando em contracorrente.

3.4.Módulos

De forma a classificar os módulos utilizados em contactores, algumas características que influenciam no desempenho foram relacionadas por LI & CHEN (2005):

1. Regularidade das fibras: polidispersividade e arranjo espacial das fibras (distribuição uniforme das fibras);
2. Densidade de empacotamento;
3. Direção da alimentação: paralelo ou contracorrente;
4. Direção do escoamento das fases: longitudinal ou cruzado.

No módulo longitudinal as fases escoam paralelamente entre si em lados opostos. Sua vantagem é a simplicidade de fabricação do módulo, mas a principal desvantagem é apresentar uma baixa eficiência na transferência de massa quando comparado ao módulo com escoamento cruzado. O módulo com escoamento cruzado possui a presença de chicanas, com o intuito de melhorar a eficiência de transferência de massa, reduzindo a formação de caminhos preferenciais de escoamento e fornecendo

uma componente de velocidade perpendicular à superfície da membrana. Dessa forma, este módulo possui um alto coeficiente de transferência de massa (LI & CHEN, 2005).

3.5. Estabilidade a longo prazo

3.5.1. Incrustações (*fouling*)

Incrustações, ou *fouling*, é o principal problema encontrado em membranas porosas e aplicações como microfiltração podendo reduzir o desempenho da membrana e sua estabilidade a longo prazo. Felizmente, em processos de contacto gás-líquido as membranas são menos sensíveis ao *fouling* por não existir fluxo convectivo através dos poros da membrana. Contudo, em escala industrial, as correntes de gás e líquido podem possuir partículas suspensas grandes causando entupimentos no pequeno diâmetro das fibras ocas, sendo necessário em alguns casos uma pré-filtração (LI & CHEN, 2005; MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2009).

3.5.2. Estabilidade Química

A estabilidade química afeta diretamente e significativamente na estabilidade a longo prazo, pois qualquer possível reação entre o solvente e o material da membrana pode afetar a integridade e matriz da membrana e suas propriedades superficiais. As membranas ficam mais suscetíveis a ataques químicos quando são utilizados líquidos absorventes com elevada concentração de gases ácidos, que são naturalmente corrosivos. Para garantir a estabilidade a longo prazo deve-se analisar primeiramente a compatibilidade do material da membrana e do solvente a se utilizar. Outra alternativa é o tratamento da superfície ou uso de membranas compostas para melhorar a estabilidade química (LI & CHEN, 2005; MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2009).

3.5.3. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma importante propriedade da membrana, pois apesar de ser menos considerada é indispensável para aplicações industriais. Para o caso específico de separação de CO₂ de uma corrente gasosa requer alta estabilidade térmica

da membrana devido a corrente de gás estar acima de 100°C. Pois, sobre altas temperaturas o material da membrana pode não ser resistente a degradação ou decomposição da membrana. A estabilidade térmica do polímero que forma a membrana depende de sua temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão dos domínios cristalinos (T_m). Acima dessas temperaturas as propriedades da membrana podem mudar significativamente. A maioria dos polímeros utilizados em contactores com membranas são amorfos e com características vítreas (ZHANG *et al.*, 2013).

Na Tabela 5 são apresentadas as temperaturas de transição vítreas dos polímeros mais comumente utilizados em aplicações de absorção gasosa por contactores com membranas. Pode-se verificar que PP e PE possuem valores de T_g muito baixos podendo justificar os problemas de instabilidade e molhamento associados a estes polímeros. A temperatura de transição do polímero é determinada pela estrutura química, na qual inclui a flexibilidade da cadeia e sua interação. Por exemplo o PTFE possui quatro fluoretos laterais, tendo menos flexibilidade e T_g elevada em comparação com o PP e PE.

Tabela 5 – Temperaturas de transição vítrea dos polímeros mais comuns (Adaptado de MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2009)

Polímero	T_g (°C)
Politetrafluoretileno (PTFE)	126
Polipropileno (PP)	-15
Polietileno (PE)	-120
Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	-40

Geralmente, as estabilidades química e térmica aumentam pelos mesmos fatores que aumentam a T_g/T_m . Para processos de absorção de CO₂ em que corrente gasosa se encontrar acima de 100°C são indicadas membranas com altas T_g (MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2009).

4. Eletrodialise

O processo de eletrodialise se baseia na separação de íons com uso de membranas contendo grupos iônicos fixos e na aplicação de uma diferença de potencial elétrico. As membranas se diferenciam de acordo com a carga dos grupos iônicos

fixados no material da membrana, dificultando o transporte de íons de mesma carga. Dessa forma, membranas aniônicas (AEM) possuem grupos carregados positivamente e permeiam facilmente íons carregados negativamente. Por outro lado, membranas catiônicas (CEM) possuem grupos carregados negativamente e facilitam a permeação de íons carregados positivamente (MULDER, 1996; BAKER, 2004; BANASIAK *et al.*, 2007). A Figura 7 ilustra uma membrana catiônica e seus grupos fixos carregados negativamente, permitindo o transporte de cátions (Na^+) e impedindo o transporte de ânions (Cl^-).

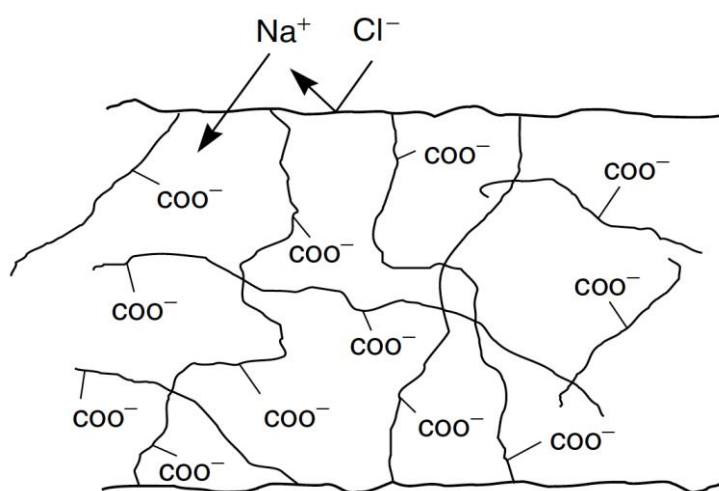


Figura 7 – Membrana catiônica com grupos fixados de ácido carboxílico, na qual permeiam sódio e repelem cloreto (Adaptado de BAKER, 2004)

As membranas catiônicas e aniônicas são colocadas entre o catodo e o anodo em um padrão alternado e cada par forma uma célula. O sistema de eletrodialise pode acoplar um arranjo de mais de 500 pares de células em uma pilha (“*stack*”), entre os eletrodos. O processo inicia quando uma solução é bombeada através dos pares de células e uma diferença de potencial elétrico contínuo é aplicado entre os eletrodos. Com isso, os íons carregados positivamente tendem a migrar em direção ao catodo enquanto os íons carregados negativamente tendem a migrar em direção ao anodo. Contudo, conforme explicado anteriormente, cátions podem ser transportados facilmente pelas membranas catiônicas e são retidos pelas membranas aniônicas; enquanto ânions são permeados facilmente por membranas aniônicas e são retidos pelas membranas catiônicas. O resultado deste processo é o aumento da concentração de íons em compartimentos alternados de células, enquanto ocorre a redução da concentração de íons nos compartimentos adjacentes, formando soluções de saída concentrada e diluída. No compartimento dos eletrodos circula uma solução salina, de forma a evitar

acumulo de produtos das reações de redução e oxidação (BAKER, 2004; MULDER, 1996). A Figura 8 ilustra o processo de remoção de íons dissolvidos na água salgada por eletrodialíse.

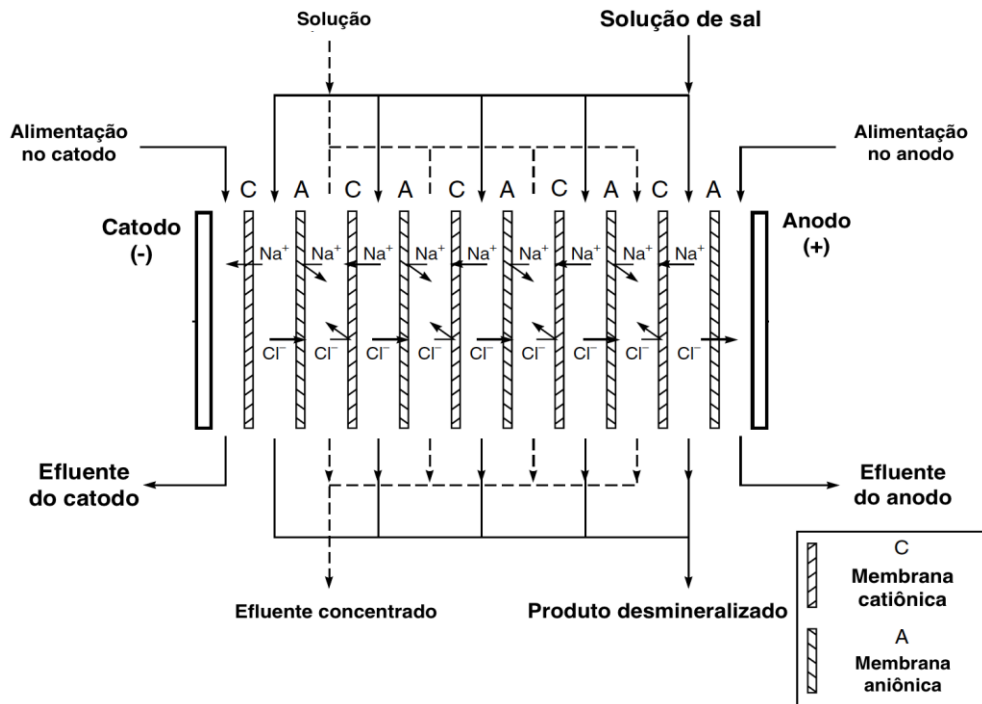


Figura 8 – Diagrama esquemático de uma pilha de células de um processo de eletrodialíse para remoção de íons dissolvidos na água (Adaptado de BAKER, 2004).

A primeira planta de eletrodialíse foi instalada em 1952 tendo a indústria Ionics como líder principal da produção de membranas de troca iônica. No Estados Unidos a eletrodialíse foi desenvolvida principalmente para dessalinização da água. Já no Japão foi desenvolvido o processo de concentração da água do mar para a produção de sal, conseguindo uma concentração final de sal na água do mar de aproximadamente 18-20%. Dessalinização da água era uma das principais aplicações da eletrodialíse até a década de 90, perdendo mercado posteriormente para o processo de osmose inversa. Outra aplicação a receber bastante atenção é o uso de membranas bipolares (BPM) na eletrodialíse de sais para produção de ácidos e bases. Membranas bipolares são compostas por uma junção de membranas catiônicas e aniônicas em uma única membrana e que permitem a dissociação da água. Sua primeira aplicação prática ocorreu em 1977 por K. J. Liu e outros na Allied Chemicals (BAKER, 2004). A Figura 9 esquematiza a aplicação da membrana bipolar.

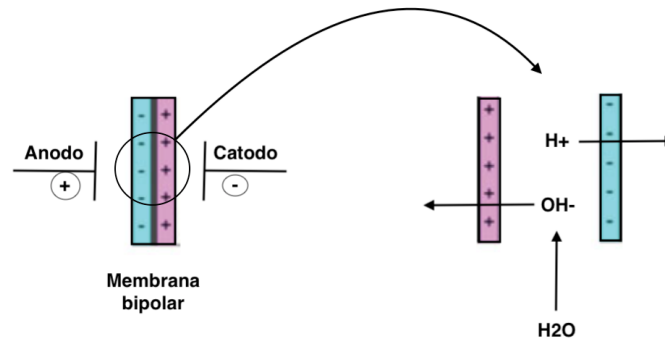


Figura 9 – Diagrama esquemático de uma membrana bipolar (Adaptado de MULDER, 1996)

4.1. Membranas de Troca Iônica

4.1.1. Transporte através da membrana

O transporte de componentes, no caso íons, no processo de eletrodialise ocorre pelo gradiente de concentração e de potencial elétrico. De acordo com BAKER (2004), podemos exemplificar um transporte através das membranas considerando o cloreto de sódio, um simples eletrólito univalente-univalente que se mantém completamente ionizado em solução diluída. Dessa forma, cada cátion carrega uma carga positiva (+e) enquanto cada ânion carrega uma carga negativa (-e) e a concentração de íons de sódio e cloreto são, respectivamente, c^+ e c^- . Quando aplicado uma força de campo E os cátions de sódio adquirem uma velocidade $u(cm/s)$ enquanto os ânions cloreto adquirem uma velocidade $v(cm/s)$ medida na mesma direção. Com isso, o total de carga transportada por segundo através de um plano é dado pela Equação 12 (BAKER, 2004):

$$\frac{I}{F} = c^+(u)(+e) + c^-(-v)(-e) = ce(u + v) \quad (12)$$

onde I é a corrente e F é a constante de Faraday para converter o transporte de cargas elétricas em amperes. Esta equação mostra que o fluxo do componente permeado é o produto do termo de mobilidade (velocidades u ou v) pela concentração (c^+ ou c^-) (BAKER, 2004). A mobilidade dos íons pode ser determinada pelo raio iônico hidratado, de forma que quanto menor o raio iônico hidratado em íons de mesma carga maior será sua mobilidade. Já para íons com raios iônicos hidratados semelhantes, quanto maior sua carga maior a migração (BANASIAK & SCHÄFER, 2009).

Ainda considerando o exemplo anterior de BAKER (2004), sabe-se que a fração da corrente carregada pelos ânions e cátions não são necessariamente iguais e o número de transporte daquele íon é uma medida de permeabilidade relativa. Sendo assim, podemos dizer que o número de transporte para os cátions e ânions são, respectivamente, t^+ e t^- , na qual $t^+ + t^- = 1$. Combinando com a Equação 12 o número de transporte dos cátions e dos ânions em um eletrólito univalente-univalente é dado pelas Equações 13 e 14 (BAKER,2004):

$$t^+ = \frac{c^+ue}{ce(u+v)} = \frac{u}{u+v} \quad (13)$$

$$t^- = \frac{v}{u+v} \quad (14)$$

Os números de transporte podem variar amplamente, refletindo os diferentes tamanhos dos íons e a seletividade das membranas. Íons com a mesma carga dos grupos fixados na membrana são excluídos da membrana e possuem uma baixa fração da corrente, podendo variar de 0 a 0,05. Enquanto íons de carga oposta da membrana fluem livremente pela membrana e carregam quase toda parcela da corrente, podendo variar de 0,95 a 1 (BAKER,2004).

4.1.2. Características das membranas

As membranas de troca iônica existentes tendem a conter concentrações de grupos iônicos fixos aproximadamente de 3 a 4 meq/g de membrana. Estas membranas são divididas em dois grandes grupos: homogêneas e heterogêneas. Nas membranas homogêneas os grupos de cargas são fixados e distribuídos uniformemente na matriz da membrana. A presença de grupos iônicos tende a causar o inchamento excessivo da membrana, reduzindo a sua seletividade. Reações de reticulação (*crosslinking*) do polímero podem controlar o inchamento, entretanto uma alta densidade de reticulação podem levar o polímero a fragilidade, tornando-o quebradiço. Em geral, estas membranas são armazenadas e manuseadas molhadas, mantendo a plastificação da membrana (BAKER, 2004).

No caso das membranas heterogêneas os grupos iônicos estão presentes em suportes dispersos na matriz polimérica que forma a membrana. Em geral, este tipo de dispersão proporciona maior resistência mecânica, mas oferece maior resistência ao transporte (BAKER, 2004).

4.2. Transporte no Processo de Eletrodialise

A eletrodialise pode ser realizada em batelada ou contínua. No processo em batelada existe um volume fixo de solução a ser tratada e esta é recirculada pelas membranas até que se alcance a concentração final desejada, ou que o experimento seja limitado por outras variáveis. No processo contínuo a concentração final desejada é alcançada em uma única passagem através da pilha de células, embora seja comum recircular parcialmente a corrente concentrada.

Em termos gerais STRATHMANN (2004) definiu o balanço de massa em uma pilha de membranas de eletrodialise pela Equação 15, considerando as diferenças de concentrações nas correntes de diluído e concentrado:

$$(C_o^d - C^d).Q^d = (C^c - C_o^c).Q^c = \frac{\xi \cdot I}{\sum_+ z_+ \cdot q_+ \cdot F} \quad (15)$$

onde C_o é a concentração de sal alimentada e C é a concentração de sal de saída, os sobrescritos “d” e “c” referem-se às soluções diluída e concentrada. Q^d e Q^c são as vazões das soluções diluída e concentrada, z_+ é a valência do cátion, q_+ é o coeficiente estequiométrico do cátion, ξ a eficiência da utilização da corrente, I a corrente total e F a constante de Faraday. O termo de eficiência da corrente é necessário, visto que nem toda corrente que passa pela pilha de células é utilizada para a transferência de íons. Isso pode ocorrer devido a existência de vias de corrente de fuga dentro da pilha de células ou pelo fato da membrana não ser totalmente seletiva (STRATHMANN, 2004).

4.2.1. Polarização de concentração e densidade de corrente limite

O transporte de íons em uma célula de eletrodialise é esquematizado na Figura 10. Nesse esquema é adicionado uma solução de sal como, por exemplo, o cloreto de sódio, levando os íons de sódio a migrar para a direita (em direção ao catodo) sendo permeados pela membrana catiônica e bloqueados pela membrana aniônica. Enquanto os íons cloreto migram para a esquerda (em direção ao anodo) sendo permeados pela membrana aniônica e bloqueados pela membrana catiônica. Dessa forma, alguns compartimentos ficam com alta concentração de sal enquanto outros ficam esgotados de íons. O potencial elétrico fornecido para o processo controla o fluxo de íons pelas

membranas e a produtividade do processo. Contudo, o processo possui resistências relacionadas a membrana e aos compartimentos das soluções diluída e concentrada, que ocasionam a queda de potencial elétrico. A resistência da membrana é considerada pequena quando comparada a resistência do compartimento da solução diluída. Neste compartimento ocorre a formação de regiões com depleção iônica próximo a membrana, gerando um limite na corrente elétrica e, conseqüentemente, no fluxo de íons pela membrana (BAKER, 2004). Este efeito é denominado polarização.

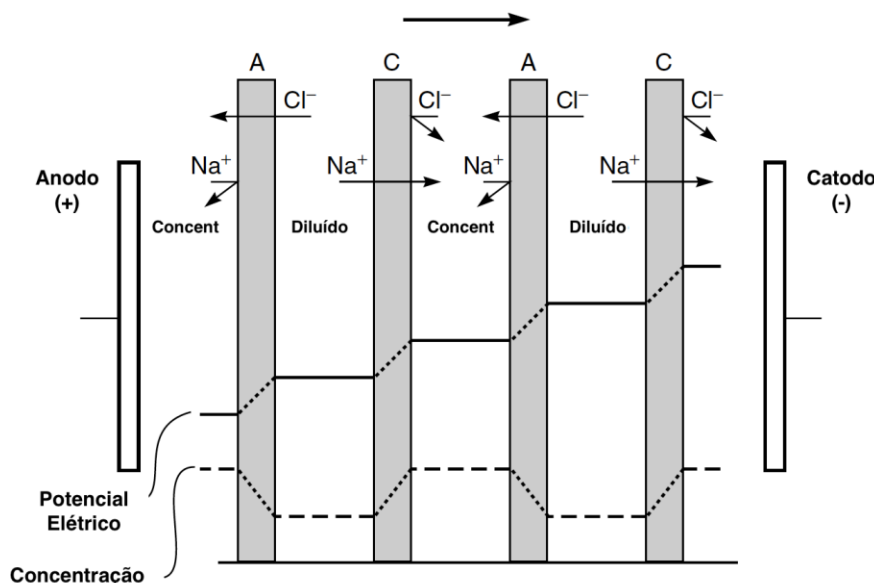


Figura 10 – Esquema do transporte de íons e da variação da concentração em uma célula de eletrodialise com solução bem agitada (Adaptado de BAKER, 2004)

A polarização controla o desempenho da eletrodialise e o fluxo de íons. Um aumento na diferença de potencial elétrico leva a um aumento do fluxo de íons permeados e, conseqüentemente, um aumento no esgotamento desses íons próximo à superfície da membrana. O momento em que a concentração na superfície da membrana alcança o valor próximo a zero representa o fluxo limite de transporte destes íons. Neste ponto do processo encontramos a densidade de corrente limite, expresso como a corrente por unidade de área da membrana (A/cm^2). Nesta condição, um aumento adicional no potencial elétrico não irá aumentar a corrente, nem o transporte de íons através das membranas. Essa polarização pode ser parcialmente controlada pela circulação de solução salina em altas velocidades através dos compartimentos (BAKER, 2004).

A Figura 11 esquematiza a variação de concentração através de uma membrana catiônica durante o fluxo de íons. Nesta figura a resistência da solução aquosa é

representada por uma fina camada limite não agitada (δ) entre a superfície da membrana e a fase *bulk* da solução e sua espessura é geralmente entre 20-50 μm . A representação exemplifica a variação de concentração do íon sódio, a qual é equivalente ao ânion cloreto adjacente a membrana aniônica. O fluxo de íons sódio devido ao gradiente de concentração pode ser descrito pela Lei de Fick conforme a Equação 16:

$$J^+_d = D^+ \frac{(c^+ - c^+_{(o)})}{\delta} \quad (16)$$

onde J^+_d é o fluxo difusivo, D^+ é o coeficiente de difusão do cátion na água, c^+ a concentração do cátion na fase *bulk* e $c^+_{(o)}$ a concentração do cátion na solução adjacente a superfície da membrana (o) (BAKER, 2004).

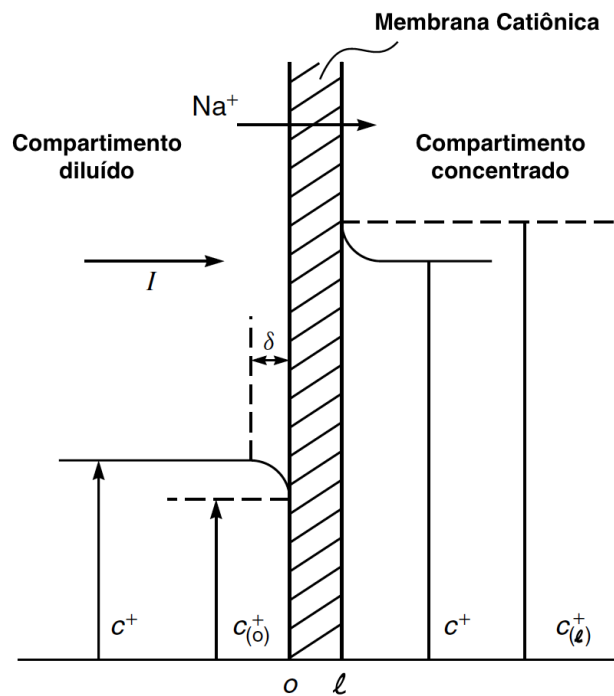


Figura 11 – Esquema do gradiente de concentração de íons sódio adjacentes a uma membrana catiônica (Adaptado de BAKER, 2004)

Além disso, o fluxo total de íons sódio (J^+) é a soma do termo anterior com o termo relativo a migração elétrica conforme Equação 17:

$$J^+ = D^+ \frac{(c^+ - c^+_{(o)})}{\delta} + \frac{t^+ I}{F} \quad (17)$$

O transporte através das membranas pode também ser representado também pela soma dos termos difusivo e de migração elétrica, representado na Equação 18:

$$J^+ = \frac{t_{(m)}^+ I}{F} + P^+ \frac{(c_{(o)}^+ - c_{(l)}^+)}{\ell} \quad (18)$$

onde P^+ é a permeabilidade dos íons de sódio através da membrana de espessura ℓ . O segundo termo da equação é muito menor do que o termo de transporte devido ao gradiente de voltagem. Dessa forma, podemos fazer as seguintes simplificações e igualar as duas equações anteriores conforme Equação 19:

$$D^+ \frac{(c^+ - c_{(o)}^+)}{\delta} + \frac{t^+ I}{F} = \frac{t_{(m)}^+ I}{F} \quad (19)$$

Para uma membrana catiônica seletiva na qual $t_{(m)}^+ \approx 1$, a equação pode ser simplificada pela Equação 20:

$$I = \frac{F}{1 - t^+} \cdot \frac{D^+}{\delta} (c^+ - c_{(o)}^+) \quad (20)$$

A condição em que a concentração de íons na superfície da membrana alcança o valor de zero a corrente atinge o valor limite, dado pela equação 21:

$$I_{lim} = \frac{D^+ F c^+}{\delta(1 - t^+)} \quad (21)$$

Quando a corrente limite é excedida, esse excesso de corrente não é utilizado no transporte de íons, podendo ocorrer a dissociação da água em prótons e íons hidroxila e alterar o pH das soluções (BAKER, 2004).

4.2.2. Eficiência de corrente e consumo de energia

A eficiência total do processo de eletrodialise é determinada principalmente pela quantidade de energia consumida para ocorrer a separação. Essa energia consumida (E) é dada em quilowatts e associada a corrente I através da célula e a resistência R da célula pela equação 22 (BAKER, 2004):

$$E = I^2 R \quad (22)$$

Enquanto a corrente teórica requerida para ocorrer a separação é dada pela equação 23:

$$I_{teor} = z \Delta c F Q \quad (23)$$

onde Q é a vazão de alimentação, Δc é a diferença de concentração molar entre a solução de alimentação e a solução diluída, z é a valência do sal e F é a constante de Faraday. Dessa forma, com as devidas substituições, o consumo de energia teórico é representado pelas Equações 24 e 25 (BAKER, 2004):

$$E_{teor} = IR z \Delta c F Q \quad (24)$$

$$E_{teor} = V z \Delta c F Q \quad (25)$$

onde V é a diferença de potencial elétrico teórico através da célula.

A diferença de potencial elétrico e energia consumida real no processo são geralmente maiores que as teóricas. Isso porque as concentrações de íons nas soluções adjacente as superfícies da membrana são significativamente menores do que na solução *bulk*. Isso leva a um aumento no valor da energia consumida de cinco a dez vezes acima do valor teórico. A energia elétrica também é utilizada para acionar a bomba de circulação das soluções concentrada e diluída. Em geral, nos sistemas de eletrodialise as bombas de circulação consomem de um quarto a metade do total de energia requerida (BAKER, 2004).

4.3. Aplicação na regeneração de hidróxido de sódio

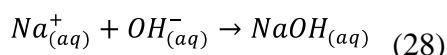
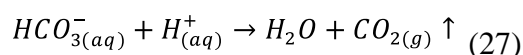
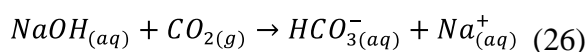
A eletrodialise utilizando membranas bipolares, em seus diferentes arranjos com membranas catiônicas e aniônicas, é um processo atrativo para produção de ácidos e bases a partir dos seus sais correspondentes e água. A membrana bipolar é uma membrana composta pelos dois tipos de membranas de troca iônica, catiônica e aniônica, prensadas juntas que quando aplicado uma voltagem leva a dissociação da água em íons hidroxila e prótons. Os prótons podem permear a membrana catiônica da membrana bipolar enquanto os íons hidroxila podem permear a membrana aniônica do conjunto bipolar.

TRIVEDI *et al.* (1997) realizaram estudos na conversão de acetato de sódio em ácido acético e hidróxido de sódio por eletrodialise utilizando membranas bipolares, catiônicas e aniônicas em um arranjo de três compartimentos. Os autores realizaram experimentos variando diferença de potencial elétrico e concentração de sal. Eles concluíram que a eficiência diminuía com o aumento da concentração inicial de sal, variando de 88,5% para uma concentração de sal de 1,5N até 99,9% para uma concentração de 0,5N e que a concentração dos produtos aumentava com uma maior diferença de potencial.

WEI *et al.* (2012) realizaram estudos para regeneração de hidróxido de sódio por eletrodialise em um arranjo apenas com membranas bipolares e catiônicas, por se tratar de um arranjo com menor consumo de energia, confirmado também por NAGASAWA *et al.* (2009). Os autores realizaram experimentos em um sistema de eletrodialise com

três compartimentos sendo alimentados com solução caustica, NaOH e sulfato de sódio, variando a concentração alimentada de NaOH e sal e a densidade de corrente, com objetivo de uma maior eficiência na regeneração do NaOH. Eles concluíram que uma variação na concentração de sal alimentada não alterava a regeneração, mas que uma maior concentração diminuía o consumo de energia no processo. A concentração de NaOH alimentada afetava na eficiência da regeneração, de forma que uma maior concentração diminuía a regeneração deste no final do processo. Em relação a densidade de corrente os autores comprovaram que com um maior valor ocorria um maior rendimento de NaOH regenerado, sendo ocorrido porque mais água é dissociada no compartimento adjacente em uma maior densidade de corrente.

A absorção química vem sendo a opção mais promissora para a captura de dióxido de carbono. Nessa absorção um líquido que possui alta afinidade com o CO₂ é usado para capturá-lo do biogás e, em seguida, ir para o processo de regeneração desse líquido absorvente e recuperação do CO₂ (NAGASAWA *et al.*, 2009). Dessa forma, a eletrodialise usando membranas bipolares é um método proposto como forma de recuperação do CO₂ da solução de líquido absorvente. Quando o NaOH é utilizado como líquido absorvente, o CO₂ absorvido se mantém em solução na forma de íons bicarbonato ou carbonato, estando principalmente na forma de bicarbonato, dependendo da razão de absorção. Essa solução é alimentada em um sistema de eletrodialise, no qual os íons bicarbonato ou carbonato reagem com prótons convertendo novamente em gás CO₂. As reações usualmente ocorridas no processo de absorção de CO₂ pelo NaOH e na recuperação do dióxido de carbono são representadas, respectivamente, pelas Equações 26, 27 e 28 (IIZUKA *et al.*, 2012):



4.3.1. Arranjos de membranas

Um sistema de eletrodialise padrão para a conversão de sais em ácidos e base é composto por repetidos pares de membranas bipolares (BPM) - catiônicas (CM) - aniônicas (AM) entre os eletrodos. A alimentação da solução salina de carbonato é feita no compartimento entre a membrana catiônica e a membrana aniônica, chamado de

compartimento de alimentação. O compartimento entre a membrana bipolar e a catiônica é chamado de compartimento de regeneração alcalina enquanto o compartimento entre a membrana aniônica e a bipolar é chamado de compartimento de recuperação de CO₂. Quando aplicado um potencial elétrico os íons bicarbonato são transportados pela membrana aniônica para o compartimento de recuperação de CO₂, enquanto os íons de sódio são transportados pela membrana catiônica para o compartimento de regeneração alcalina. A membrana bipolar fornece prótons para o compartimento de regeneração do CO₂ e fornece íons hidroxila para o compartimento de regeneração alcalina pela dissociação da água. No compartimento de regeneração de dióxido de carbono é formado um ácido que sob condições específicas, reduzindo o pH, libera o gás CO₂. Esse arranjo é exemplificado na Figura 12.

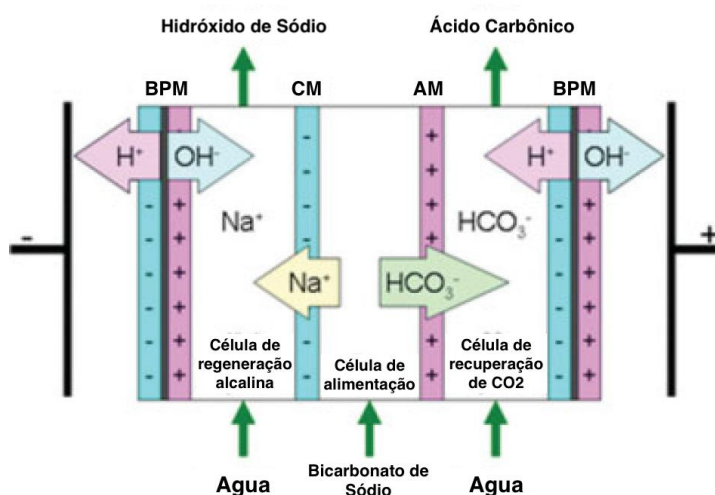


Figura 12 – Esquema do arranjo padrão BPM-CM-AM em uma eletrodíálise (Adaptado de NAGASAWA et al., 2009)

Contudo, ambos os compartimentos de regeneração alcalina ou recuperação do CO₂ podem ser agrupados com o compartimento de alimentação gerando assim dois novos arranjos simples: o arranjo BPM-CM e o arranjo BPM-AM. O arranjo BPM-CM é composto por uma membrana bipolar e uma membrana catiônica, tendo removido a membrana aniônica do arranjo padrão anteriormente exemplificado, agrupando o compartimento de alimentação com o compartimento de recuperação de CO₂. Dessa forma, os íons de sódio são transportados pela membrana catiônica para o compartimento de regeneração alcalina que ocorre por causa da dissociação da água ocasionada pela membrana bipolar, gerando hidroxilas no compartimento entre a membrana bipolar e a membrana catiônica. Já no compartimento entre a membrana catiônica e a membrana bipolar do par seguinte se mantém os íons bicarbonato que se

ligam aos prótons gerados pela membrana bipolar. O arranjo BPM-AM é composto por uma membrana bipolar e uma membrana aniônica, tendo removido a membrana catiônica da configuração padrão, agrupando o compartimento de alimentação com o compartimento de regeneração alcalina. Diferente da configuração BPM-CM anterior os íons bicarbonato que são transportados pela membrana aniônica para o compartimento de recuperação de CO_2 através da ligação com os prótons providos da membrana bipolar (NAGASAWA *et al.*, 2009). A Figura 13 demonstra esquematicamente o arranjo BPM-CM e o arranjo BPM-AM.

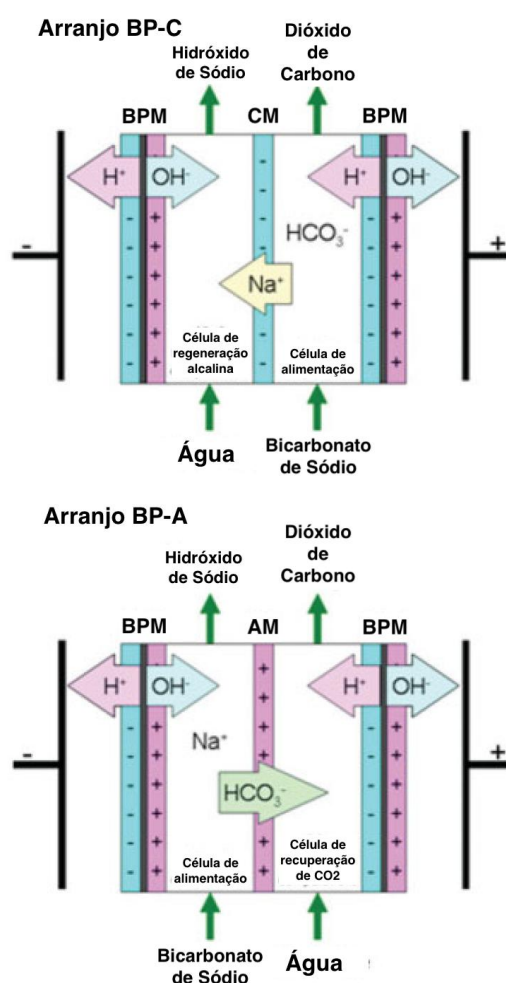


Figura 13 – Esquemas dos dois outros possíveis arranjos BPM-CM e BPM-AM para recuperação de CO_2 por eletrodíálise (Adaptado de NAGASAWA *et al.*, 2009)

NAGASAWA *et al.* (2009) fizeram um estudo comparando os três possíveis arranjos em um processo de recuperação de dióxido de carbono a partir da solução alcalina de bicarbonato. Seu estudo consistia na análise comparativa da variação do pH em cada compartimento, da taxa de recuperação de CO_2 , da diferença potencial do sistema e da energia requerida por quantidade de CO_2 recuperada. Dessa forma, os

resultados indicaram que o arranjo BPM-CM era a configuração mais apropriada para recuperação de CO₂, sendo igualmente eficiente que o arranjo padrão BPM-CM-AM em quase todas as análises e sendo a mais vantajosa em termos de energia requerida.

Da mesma forma, outros estudos utilizando a configuração BPM-CM foram publicados nos anos seguintes. IIZUKA *et al.* (2012) realizaram um estudo aprofundado sobre a recuperação de dióxido de carbono a partir de solução de carbonato usando eletrodialise com membranas bipolares. Nesta configuração o sistema é constituído por dois tipos de células alternadas, a célula de recuperação de CO₂ e a célula de regeneração alcalina. A solução alcalina de carbonato é alimentada na célula de recuperação de CO₂ enquanto os íons de sódio são transportados para a célula de regeneração alcalina através da membrana catiônica pela diferença de potencial. A Figura 14 esquematiza a explicação acima do processo de recuperação de CO₂ e regeneração de NaOH por eletrodialise com o arranjo BPM-CM.

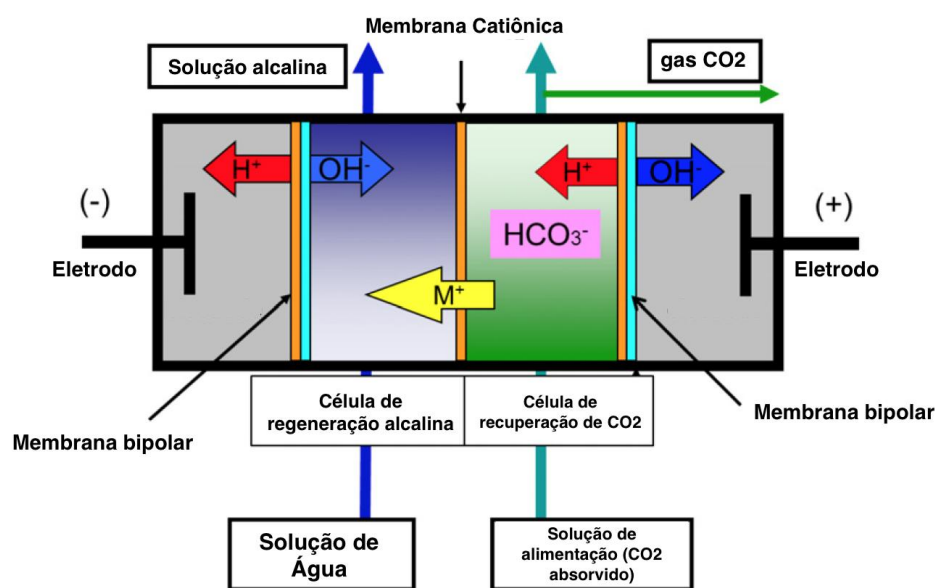


Figura 14 – Esquema de eletrodialise com arranjo BP-C para recuperação de CO₂ e regeneração de NaOH (Adaptado de IIZUKA *et al.*, 2012)

Em seu artigo, IIZUKA *et al.* (2012), comprovaram a viabilidade do processo de eletrodialise com membranas bipolares para este fim, realizando ainda investigações variando alguns parâmetros do processo com a intenção de otimizar a recuperação do CO₂ reduzindo os custos de operação.

5. Estudos Realizados

Na literatura são encontrados diversos estudos que exprimem resultados adequados para comprovar possibilidade do processo proposto.

A Tabela 6 a seguir apresenta estudos com contactores com membranas encontrados na literatura. RYCKEBOSCH *et al.* (2011) compararam diversas técnicas para purificação do biogás através de suas principais vantagens e desvantagens operacionais, incluindo custos de operação e investimento. Eles concluíram que a escolha da técnica de purificação se baseava primordialmente no custo e nos problemas ambientais que poderiam gerar e que o processo de separação com membranas possuía benefícios comparado à outras tecnologias convencionais encontradas.

Li & CHEN (2005) fizeram análises comparativas de diferentes líquidos absorventes estudados, incluindo água, soluções aquosas de NaOH, KOH, aminas e sais aminoácidos em contactores com membranas para absorção de CO₂. Eles então definiram os critérios que devem ser baseados na escolha do líquido absorvente.

ZHANG *et al.* (2013) analisaram diferentes materiais de membranas em diferentes processos de separação com membranas encontrados na literatura, comparando suas performances, gasto de energia e custos. Eles concluíram que os contactores com membranas de fibras ocas são promissores para separação do CO₂, obtendo simultaneamente uma alta seletividade e um alto fluxo.

BACIOCCHI *et al.* (2013) propuseram um processo que nomearam de inovador na separação do CO₂ por absorção química com hidróxido de sódio como líquido absorvente e sua regeneração através de um tratamento caustico. Eles confirmaram a alta eficiência de remoção de CO₂ com o NaOH como líquido absorvente e a eficiência do processo de regeneração em 50 – 60%.

YAN *et al.* (2007) evidenciaram a eficiência da absorção do CO₂ por contactores com membranas, em comparação à outras técnicas convencionais, através de uma melhoria na área de contato, promovendo uma redução no tamanho dos equipamentos em até 65% e nos custos em mais de 25%.

ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) compararam o uso de água, NaOH e MEA na remoção do CO₂ por contactores com membranas. Eles concluíram que o uso de NaOH promovia uma melhor performance, obtendo uma recuperação de metano de aproximadamente 100%, ou seja, sem perdas significativas, enquanto a recuperação do CH₄ utilizando a água alcançava valores próximos de 83,2%.

No laboratório de membranas da COPPE são realizados estudos para remoção de CO₂ por contactores com membranas. A aluna Graziela Cerveira (2016) publicou em sua Dissertação de Mestrado um estudo comparativo dessa remoção utilizando água, DEA e NaOH como líquidos absorventes sob as mesmas condições. Ela concluiu que a ordem de seletividade era: água < DEA < NaOH, obtendo para uma alimentação de 50% de CH₄ um concentrado contendo 54% de CH₄ com água, 70% com DEA e 82% com NaOH.

Tabela 6 – Estudos realizados, encontrados na literatura, com contactores com membranas

<i>Autores</i>	<i>Trabalho</i>
RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H.	Techniques for transformation of biogas to biomethane (2011)
Li, J.; CHEN, B.	Review of CO ₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors (2005)
ZHANG, Y.; SUNARSO, J.; LIU, S.; WANG, R.	Current status and development of membranes for CO ₂ /CH ₄ separation: A review (2013)
BACIOCCHI, R.; CARNEVALE, E.; CORTI, A.; COSTA, G.; LOMBARDI, L.; OLIVIERI, T.; ZANCHI, L.; ZINGARETTI, D.	Innovative process for biogas upgrading with CO ₂ storage: Results from pilot plant operation (2013)
YAN, S.; FANG, M.; ZHANG, W.; WANG, S.; XU, Z.; LUO, Z.; CEN, K.	Experimental study on the separation of CO ₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting (2007)
ATCHARIYAWUT, S.; JIRARATANANON, R.; WANG, R.	Separation of CO ₂ from CH ₄ by using gas-liquid membrane contacting process (2007)
CERVEIRA, G.	Remoção de CO ₂ do biogás por permeação em membranas (2016)

Estudos sobre eletrodialise são escassos na literatura, contudo pode-se basear o projeto em dois estudos encontrados. NAGASAWA *et al.* (2009) estudaram a performance da recuperação do CO₂ de soluções de carbonato através da eletrodialise utilizando membranas bipolares em três diferentes arranjos de membranas. Eles

testaram os seguintes arranjos: membranas bipolares, seguidas de catiônicas e aniônicas, membranas bipolares e catiônicas, e membranas bipolares e aniônicas. Os autores concluíram que a configuração mais apropriada era contendo membranas bipolares e catiônicas para recuperação de CO₂ em termos de consumo de energia.

Em 2012, os mesmos autores com ajuda de HASHIMOTO, K. avaliaram a performance e o consumo de energia na recuperação de CO₂ por eletrodialise, de soluções de carbonato, utilizando membranas bipolares e catiônicas sob diversas condições operacionais. Um estudo muito similar ao processo proposto, contudo os autores obtiveram uma condição operacional mais satisfatória com o objetivo de uma melhor recuperação de CO₂ e não da regeneração da solução de carbonato.

No laboratório de membranas da COPPE foi realizado estudo com eletrodialise pela aluna Luciana Bastos (2017) em sua Dissertação de Mestrado. Seu trabalho consistiu na redução da concentração de fluoreto em efluente industrial e ela comprovou a eficiência técnica e econômica do processo de eletrodialise.

Com base nos resultados dos estudos encontrados na literatura o presente trabalho propõe a combinação de dois processos que possuem alta eficiência, a purificação dos contactores com membranas utilizando NaOH e a regeneração do NaOH por eletrodialise com membranas bipolares e catiônicas. O capítulo a seguir expõe o processo proposto.

Capítulo 3

Processo Proposto: Absorção do CO_2 com regeneração contínua de NaOH

1. Processo Integrado

Esta dissertação investiga a remoção do CO_2 utilizando contactores com membranas e solução aquosa de NaOH como líquido absorvente, visando a purificação do biogás. No processo proposto, a regeneração de NaOH é estudada de forma contínua utilizando o processo de eletrodialise com membranas bipolares. O processo integrado com contactores com membranas e eletrodialise é exemplificado na Figura 15.

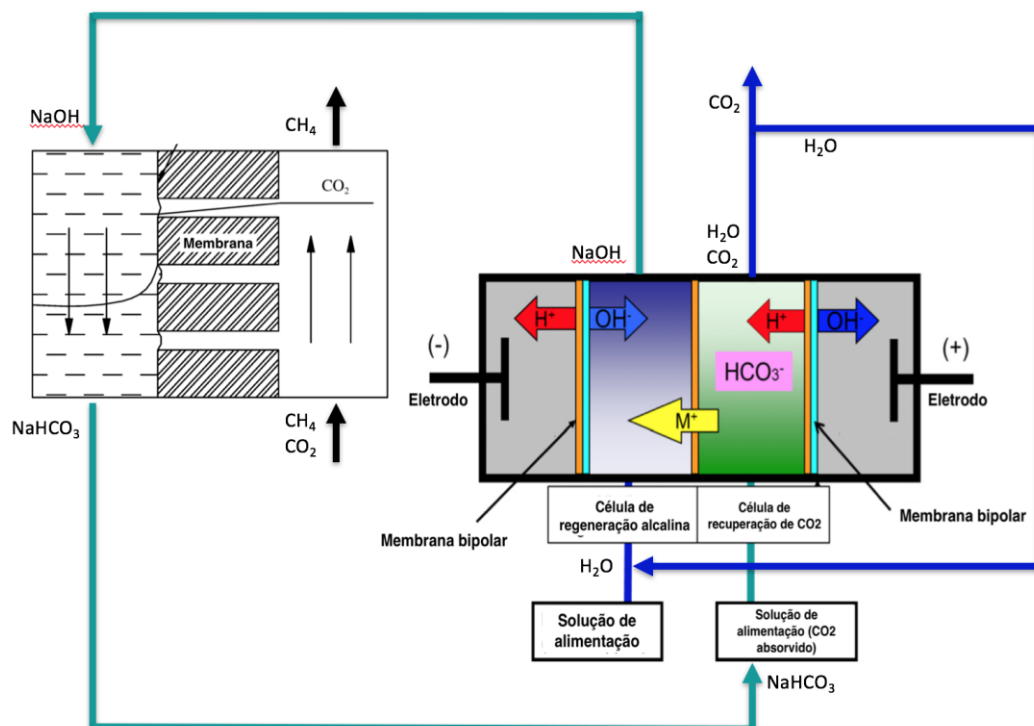


Figura 15 – Esquema do processo interligado de contactores com membranas e eletrodialise com membranas

Nesse processo, a corrente de biogás contendo metano e gás carbônico entra nos contactores com membranas. O dióxido de carbono é permeado pela dissolução e reação com o líquido absorvente (solução de NaOH), enquanto por sua vez a corrente de biogás é concentrada em CH₄. O dióxido de carbono reage com o líquido absorvente gerando como produto o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), que é a corrente de alimentação da célula de recuperação de CO₂ na eletrodialise. Já a célula de regeneração alcalina da eletrodialise é alimentada com água, podendo ser reciclada de um dos efluentes da própria eletrodialise. Na eletrodialise, os cátions sódio do bicarbonato de sódio migram da célula de recuperação de CO₂ para a célula de regeneração alcalina e a água é dissociada, mantendo a hidroxila na célula de regeneração alcalina e migrando os prótons para a célula de recuperação de CO₂. Com isso, é regenerado o hidróxido de sódio que é liberado pela célula de regeneração alcalina e utilizado como líquido absorvente nos contactores com membranas. Na célula de recuperação de CO₂ permanecem os íons bicarbonato e os prótons, gerando o ácido carbônico, que pode ser dissociado em dióxido de carbono e água dependendo do pH da solução. Esta água pode ser separada do gás carbônico e reciclada na alimentação da célula de regeneração alcalina na eletrodialise, conforme mencionado anteriormente.

2. Estrutura e equações básicas

Para a análise do projeto foi necessário a definição de um modelo matemático e elaboração de uma rotina computacional. O modelo é composto por balanços de massa global e por componente.

A Figura 16 ilustra a estrutura dos modelos construídos tanto para os contactores, quanto para a eletrodialise de forma contínua e dependente. A partir das propriedades de cada gás (massa molar, viscosidade e solubilidade), temperatura, dimensões de membranas e reações envolvidas, bem como dos dados experimentais obtidos e das condições iniciais (pressão, composição de alimentação, voltagem, número de membranas, número de Reynolds) são calculados os balanços molares dos componentes, as vazões necessárias e taxa de geração de NaOH teórica. Com isso, foi possível obter dados de desempenho do projeto, como a pureza e recuperação do CH₄ nos contactores, consumo de energia e demanda de área de permeação necessária em ambos os processos.

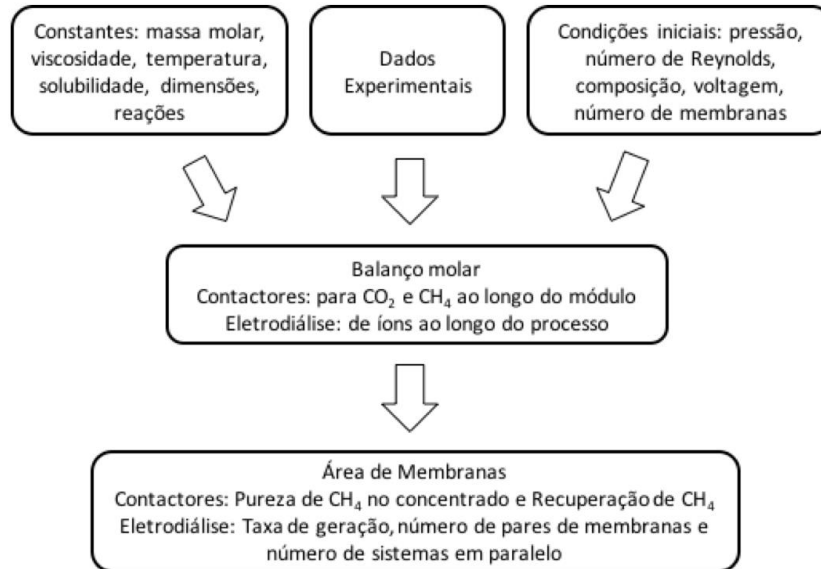


Figura 16 – Estrutura básica do modelo utilizado para simular os processos

As hipóteses consideradas em ambos processos são:

- Distribuição homogênea das correntes de alimentação;
- Homogeneidade nas dimensões dos módulos;
- Operações isotérmicas;
- Comportamento de gás ideal e de solução ideal;
- Sem efeitos de polarização.

Foi considerado também o escoamento pistonado nos contactores e o potencial elétrico constante na eletrodialise.

2.1. Balanço molar

Para o cálculo nos contactores pode-se considerar o balanço molar global como a Equação 29:

$$\frac{dF}{dz} = Per. \sum_{i=1}^{nc} J_i^c \quad (29)$$

onde é F a vazão molar total, z o comprimento do módulo, J_i^c o fluxo permeado molar de cada espécie nos contactores com membranas e Per o perímetro da membrana. Resultando em um balanço molar por componente nos contactores, conforme Equação 30:

$$\frac{dF_i}{dz} = Per \cdot J_i^c \quad (30)$$

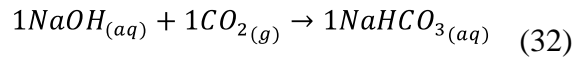
Com base no balanço molar dos componentes ao longo do processo pode-se calcular a remoção de CO₂ (pureza de CH₄) e a perda de CH₄. Em seguida, calcular a área de membrana necessária, dependente da variação do comprimento do módulo e do perímetro da membrana nos cálculos anteriores, bem como da capacidade de tratamento da planta.

Para a análise da eletrodialise foi necessário o cálculo da taxa efetiva de geração de OH⁻ dos experimentos realizados, com fins comparativos para se obter a condição operacional mais satisfatória, dado pela Equação 31.

$$R_{OH^-} = \frac{\Delta[OH^-]}{A \cdot t} \quad (31)$$

onde R_{OH^-} é a taxa efetiva de geração dos íons OH⁻ pelas membrana bipolares, A é a área total de membrana utilizada experimentalmente e t é o tempo decorrido em cada experimento.

Considerando a reação ocorrida nos contactores, descrita pela Equação 32, e conhecendo a quantidade de biogás a ser tratada, pode-se calcular vazão molar de bicarbonato de sódio e, respectivamente, a vazão molar de saída dos contactores (Q_a).



Na eletrodialise considerou-se o balanço entre os íons Na⁺ que são transportados pelas membranas catiônicas e o OH⁻ gerado pelas membranas bipolares, dado pela Equação 33, mantendo o equilíbrio de cargas em cada célula.

$$Q_a \cdot [Na^+]_{entra} = R_{OH^-} \cdot A^e \quad (33)$$

onde Q_a e $[Na^+]$ são a vazão e concentração molar de sódio na entrada da eletrodialise, ou seja, na saída dos contactores. $R_{OH^-} \cdot A^e$ é a área total necessária das membranas de eletrodialise. Dessa forma, sabendo-se a capacidade de tratamento da planta pode-se calcular a vazão e concentração molar de sódio e, juntamente, com a taxa efetiva de geração de OH⁻ calcular a demanda de área requerida para a eletrodialise.

2.2.Cálculo das propriedades de mistura

Na análise para os contactores são necessários cálculos referentes a mistura de componentes, no caso CH₄ e CO₂. A massa específica de cada componente pode ser calculada considerando o modelo de gás ideal da Equação 34:

$$\rho_i = \frac{pM_i}{RT} \quad (34)$$

onde é ρ_i a massa específica de cada componente, p é a pressão, M_i a massa molar, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Contudo, para calcular a massa específica da mistura é necessário determinar a fração mássica pela Equação 35:

$$\omega_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^{nc} x_i M_i} \quad (35)$$

onde ω_i é a fração mássica de cada componente e é x_i a fração molar de cada componente.

Podendo, dessa forma, calcular a massa específica da mistura (ρ_{mist}) pela Equação 36:

$$\rho_{mist} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{nc} \frac{\omega_i}{\rho_i}} \quad (36)$$

O cálculo da viscosidade da mistura (μ_{mist}) é feito com base nos dados de viscosidade de cada componente e das respectivas frações molares conforme Equação 37:

$$\mu_{mist} = \sum_{i=1}^{nc} \mu_i x_i \quad (37)$$

As constantes utilizadas nas simulações foram (CERVEIRA, 2016):

- Massa molar: 44,01g/mol para o CO₂ e 16,04 g/mol para o CH₄;
- Viscosidade: 1,501x10⁻⁵ Pa.s para o CO₂ e 1,12x10⁻⁵ Pa.s para o CH₄.

2.3.Equações referentes a geometria dos módulos

Nas simulações com contactores foram considerados módulos constituídos por membranas na forma de fibras ocas. Nesse módulo, a área da seção transversal ao escoamento no interior das fibras (A_{st}) é dada pela Equação 38:

$$A_{st} = \pi r^2 \quad (38)$$

onde r é o raio da fibra.

E a área de membrana nos contactores na geometria de fibra oca pode ser calculada pela Equação 39:

$$A^c = 2\pi r z \quad (39)$$

onde z é o comprimento da fibra.

A simulação foi realizada para uma fibra e para obter a vazão total a ser processada, basta multiplicar os resultados pelo número de fibras em paralelo.

Nas simulações de eletrodialise foram considerados módulos constituídos por membranas planas. Neste módulo, a área de membrana pode ser calculada pela Equação 40:

$$A^e = bh \quad (40)$$

onde h é a altura da membrana, b a largura da membrana, que industrialmente são definidos como 1,0 e 0,5 metro, respectivamente.

A dissociação da água na eletrodialise é praticamente independente da composição e vazão da corrente de alimentação, sendo função da diferença de potencial elétrico aplicado. Desta forma, no cálculo de área de membrana para eletrodialise considera-se a taxa de geração de OH^- necessária para converter o bicarbonato em NaOH. A distribuição das membranas é realizada considerando as dimensões de um par de membranas e o número de pares em paralelo para processar uma determinada vazão de alimentação.

Capítulo 4

Metodologia Experimental

1. Eletrodialise

Os experimentos de eletrodialise foram realizados no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros – PAM, no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, na UFRJ.

O estudo da eletrodialise foi realizado de forma comparativa variando alguns parâmetros de processo de forma a otimizar a regeneração do hidróxido de sódio e permitir a integração com os conctatores com membranas pela modelagem do processo integrado.

1.1.Reagentes

Para realizar os testes experimentais foram necessários os seguintes reagentes:

1. Água desmineralizada;
2. Hidróxido de Sódio (NaOH) p.a. 98% pureza, Vetec;
3. Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃) p.a. %pureza, Isofar;
4. Sulfato de Sódio Anidro (Na₂SO₄) p.a. %pureza, Vetec;

1.2.Membranas

As membranas e suas respectivas quantidades utilizadas no processo, fornecidas por duas diferentes empresas (PCA GmbH e GE Water & Process Technologies), juntamente com os devidos espaçadores necessários para a montagem foram:

1. Duas (2) Membranas Catiônicas para o compartimento dos eletrodos (End CEM) PC MTE fornecidas pela PCA GmbH;

2. Cinco (5) Membranas Bipolares (PC bip) ED64004 fornecidas pela PCA GmbH;
3. Quatro (4) Membranas Catiônicas (CEM) CR67 fornecidas pela GE;
4. Dois (2) Espaçadores para o compartimento dos eletrodos (sem canais) fornecidos pela PCA GmbH;
5. Dez (10) Espaçadores (com canais) fornecidos pela PCA GmbH;

As membranas e espaçadores são representados com um desenho ilustrativo na Figura 17 e mostrados na Figura 18, enquanto as especificações, como temperatura e pH suportados em operação e espessura das membranas estão descritas na Tabela 7. Pode-se verificar uma variação no pH suportados pelas três diferentes membranas. Dessa forma será considerado para operação o pH 12 como máximo, para evitar a inviabilização das membranas.

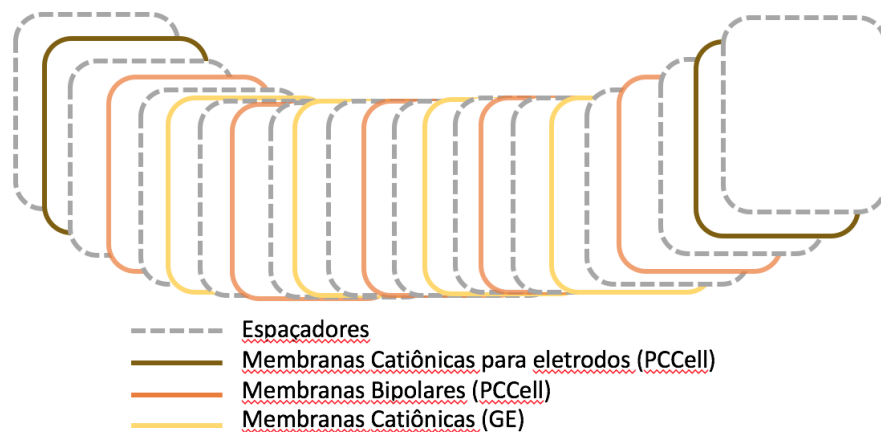


Figura 17 – Desenho ilustrativo das membranas utilizadas no sistema de eletrodialise

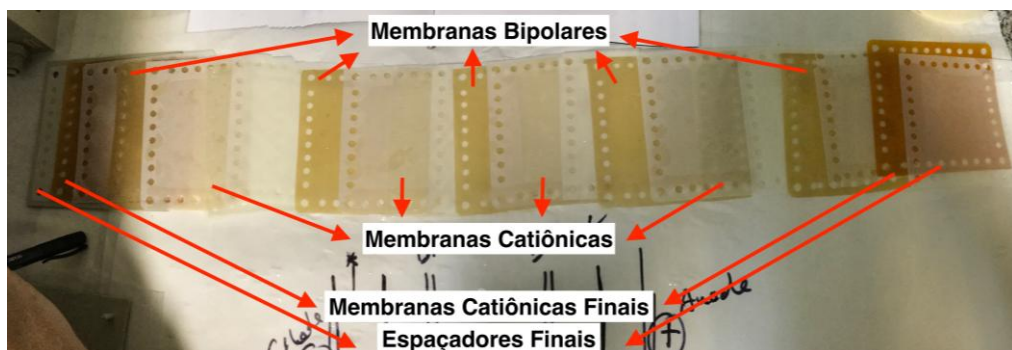


Figura 18 – Esquema de montagem das membranas e seus respectivos espaçadores no sistema de eletrodialise

Tabela 7 – Especificações das membranas dos experimentos

<i>Membrana</i>	<i>Espessura (mm)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Voltagem (V)</i>
<i>Catiônica End CEM PC MTE</i>	0,2-0,35	40	0-12	-
<i>Bipolar ED64004</i>	0,2-0,35	40	0-12	Água dissociação: a partir de 0,8- 1,0V
<i>Catiônica CEM CR67 GE</i>	-	60	0-14	-

1.3.Unidade de teste e Procedimento Experimental

O sistema de eletrodialise utilizado com os seguintes acessórios e instrumentos necessário para realização dos experimentos:

1. Célula (Anodo e Catodo) PCell ED 64002 fornecida pela PCA GmbH;
2. Unidade de Eletrodialise própria do laboratório PAM;
3. Fonte de corrente contínua (marca Statron) de voltagem máxima igual a 36,3V;
4. Membranas especificadas anteriormente.

As Figuras 19 e 20 mostram a célula utilizada fechada e aberta, observando o catodo e o anodo separadamente. A Tabela 8 fornece os dados técnicos da célula da PCA GmbH utilizada.



Figura 19 – Célula de eletrodialise montada e seus respectivos acessórios e conexões



Figura 20 – Vista interna da célula contendo seus respectivos eletrodos (catodo e anodo).

Tabela 8 – Especificações da célula utilizada no sistema de eletrodiálise

Célula	PCCell ED 64002
Dimensão da Membrana	110x110 mm
Área Ativa de Membrana	64 cm ²
Espaçamento de Membrana	Eletrodo-Membrana: ca. 1,0mm Entre Células: 0,5mm
Número de Membranas Máximo	25 pares
Conectores de Corrente	4 mm pinos banana
Comprimento de Processamento	80 mm
Quadro de Célula	Polipropileno
Tubos	Polietileno
Eletrodos	Titânio, revestimento Pt/Ir

As Figuras 21 e 22 mostram a unidade de eletrodiálise utilizada para os experimentos realizados juntamente com seus acessórios e instrumentos conectados. A Figura 23 ilustra esquematicamente o sistema de eletrodiálise mostrado nas figuras anteriores. A Tabela 9 fornece as variações das condições operacionais que serão analisadas e monitoradas durante o funcionamento do sistema de eletrodiálise



Figura 21 – Vista frontal do sistema de eletrodiálise



Figura 22 – Vista lateral do sistema de eletrodiálise

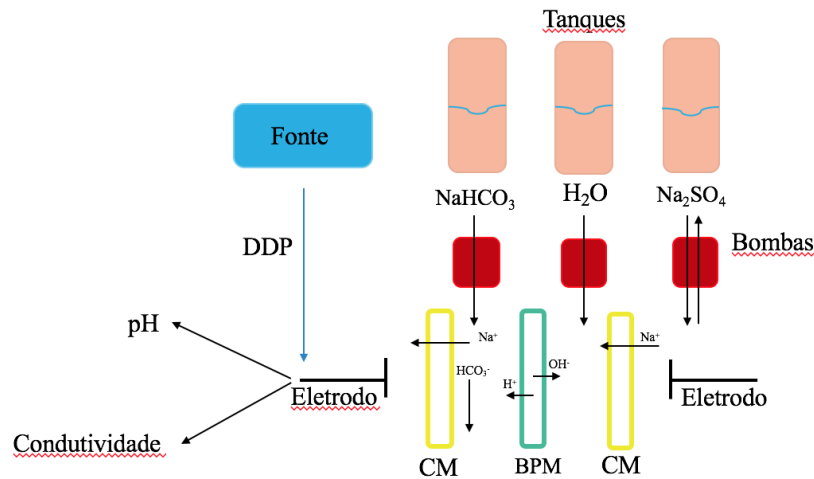


Figura 23 – Desenho esquemático do sistema de eletrodialise

Tabela 9 – Especificações do sistema de eletrodialise

<i>Parâmetro</i>	<i>Faixa de Operação</i>
pH	0 – 12
Temperatura	27°C
Vazão	2,6 – 3,4 L/min
Diferença de Potencial	15 – 18 V
Corrente	0 – 4 A
Volume das Soluções	1L(alimentações) – 2L(eletrodos)
Pares de Membranas	5
Solução dos Eletrodos	Na ₂ SO ₄ 0,35M

Primeiramente, é necessário realizar a montagem das membranas na célula. A montagem se inicia no anodo colocando um espaçador para o compartimento dos eletrodos (sem canais abertos) e em seguida uma membrana catiônica para o compartimento dos eletrodos (End CEM) da PCA GmbH. Sempre após uma membrana catiônica o espaçador a ser colocado deve possuir o canal aberto virado para baixo. Em seguida se coloca uma membrana bipolar (PC bip ED 64004), que possui diferenciação nos lados. Após a membrana bipolar deve ser colocado um espaçador com o canal aberto virado para cima e em seguida uma membrana catiônica (CEM) da GE. Conforme explicado anteriormente segue um espaçador com o canal virado para baixo e continua a sequência de pares com uma membrana bipolar e outra catiônica até completar 5 membranas bipolares e 4 membranas catiônicas. Finaliza a sequência de montagem com outra membrana catiônica para o compartimento dos eletrodos (End CEM) da PCA GmbH e outro espaçador sem canais, fechando a célula com o catodo.

Deve-se apertar devidamente os parafusos da célula para evitar vazamentos durante o funcionamento do sistema.

Após montada, a célula é colocada no sistema de eletrodialise, conforme mostrado na Figura 21. A próxima etapa é a preparação das soluções que serão utilizadas na alimentação de cada compartimento e a solução do eletrodo. As soluções são então, nos devidos volumes, adicionadas nos respectivos vasos reservatório do sistema. A solução de bicarbonato de sódio é mantida no reservatório 2 (de coloração azul), a solução de água com adição mínima de bicarbonato de sódio no reservatório 3 (de coloração amarela) e a solução de sulfato de sódio no reservatório 4 (de coloração amarela).

Após toda montagem, as bombas referentes a circulação das soluções podem ser ligadas em suas respectivas vazões seguindo o desenho esquemático demonstrado na Figura 23. Em seguida, a fonte, dando a diferença de potencial elétrico ao sistema e iniciando a transferência de íons. Pelos painéis frontais é possível verificar a variação do pH e da condutividade nos reservatórios 2 e 3. Deve-se assegurar a voltagem escolhida através da fonte e, pelo painel frontal do equipamento, o pH 12 que limitará a finalização do processo, conforme mostrado na Tabela 8.

1.4. Matriz de Experimentos

A matriz de experimentos foi selecionada por um planejamento sequencial não estatístico com objetivo de se obter uma condição operacional mais satisfatória para regeneração do hidróxido de sódio a partir da solução de bicarbonato de sódio.

Dessa forma, foi variado os seguintes parâmetros:

1. Razão da mistura de bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio na solução de entrada na célula de recuperação de CO_2 , no sistema de eletrodialise, correspondendo a razão de absorção de CO_2 no processo de contactores com membranas, variando de 80, 90 e 100%, com uma concentração total fixa de 1M de íons sódio;
2. Concentração de bicarbonato de sódio na alimentação da célula de regeneração alcalina, devido a conversão incompleta do NaHCO_3 em CO_2 na saída da eletrodialise, variando de 37,5, 62,5 e 87,5%, que será reciclada na própria eletrodialise;

3. Diferença de potencial elétrico;
4. Vazão de circulação das soluções na célula.

A concentração total de íons sódio na alimentação da célula de recuperação de CO₂ foi fixada no valor 1M, porque segundo estudos realizados por NAGASAWA *et al.* (2012) a variação da concentração de sódio não gera alterações significativas e segundo WEI *et al.* (2012) uma maior concentração de sal diminui o consumo de energia do processo. A diferença de potencial elétrico e vazão de circulação das soluções na célula possuem pequena variação porque foram limitadas pela capacidade do sistema de eletrodialise do laboratório. A Tabela 10 mostra a matriz de experimentos e os valores dos parâmetros, enquanto a Tabela 11 as especificações do reservatório 4, contendo a solução do eletrodo, que são iguais em todos experimentos.

Tabela 10 – Matriz de experimentos do sistema de eletrodialise

<i>Compartimento de recuperação de CO₂</i>		<i>Compartimento de regeneração alcalina</i>		<i>DDP (V)</i>
<i>NaHCO₃/NaOH</i>	<i>Vazão (L/min)</i>	<i>[NaHCO₃]</i>	<i>Vazão (L/min)</i>	
100% de CO ₂ reagido = 1M NaHCO ₃ + 0M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃	2,6	15
90% de CO ₂ reagido = 0,9M NaHCO ₃ + 0,1M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃	2,6	15
80% de CO ₂ reagido = 0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃	2,6	15
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃ (recuperação de CO ₂ 87,5%)	2,6	15
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,3M NaHCO ₃ (recuperação de CO ₂ 62,5%)	2,6	15
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,5M NaHCO ₃ (recuperação de CO ₂ 37,5%)	2,6	15
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃	2,6	15
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃	2,6	18
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,0	0,1M NaHCO ₃	2,6	15
0,8M NaHCO ₃ + 0,2M NaOH	3,4	0,1M NaHCO ₃	2,9	15

Tabela 11 – Especificação da solução do eletrodo

<i>Eletrodo</i>	<i>Composição</i>	<i>Vazão (L/min)</i>
	0,35M Na ₂ SO ₄	2,8

As soluções dos reservatórios 2 e 3 são preparadas com volume de 1 litro, enquanto a solução do eletrodo (reservatório 4) é preparada com volume de 2 litros. Para os experimentos sem variação na concentração das alimentações considerou-se a situação em que 80% de CO₂ é absorvido na etapa da purificação do biogás com contactores de membranas, sendo o cenário mais realista em acordo com os experimentos da primeira etapa do estudo. A diferença de potencial elétrico foi limitada, sendo regulada na fonte, para não ultrapassar a densidade de corrente aceitável pelas membranas, o que correspondia a valores inferiores a 4 Amperes.

O sistema possui aquisição de dados, possibilitando registrar a condutividade e pH em função do tempo de operação. Os dados foram tratados no programa Excel da Microsoft.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

1. Eletrodiálise

Os resultados e discussões dos experimentos realizados no sistema de eletrodiálise, de acordo com a matriz de experimentos, são apresentados a seguir. Os experimentos foram realizados para simular condições encontradas na corrente de saída da solução absorvente dos contactores, bem como para simular diferentes condições de regeneração do NaOH e reciclo da água no próprio sistema de eletrodiálise.

1.1. Razão $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ na alimentação da célula de recuperação de CO_2

O estudo da razão entre NaOH/ NaHCO_3 refere-se à fração de NaOH que foi convertida a bicarbonato pela absorção de CO_2 nos contactores com membranas. Esta corrente é alimentada no sistema de eletrodiálise na célula de recuperação de CO_2 , onde há a geração de ácido carbônico (H_2CO_3). A Figura 24 mostra o pH desta corrente em função do tempo do processo. Pelo equilíbrio termodinâmico é possível afirmar liberação do gás carbônico quando o pH da solução alcançar valores próximos de 7,5, mesmo que em pequenas proporções.

A concentração total do íon sódio na alimentação da célula de recuperação de CO_2 foi mantida fixa em 1M variando a razão entre bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio. Essa variação na composição corresponde de 80 a 100% de remoção de CO_2 por absorção no processo com contactores com membranas. Neste teste a concentração da solução de alimentação da célula de regeneração alcalina foi mantida em 0,1M de bicarbonato de sódio, simulando a conversão incompleta em ácido carbônico.

Pode-se verificar que o pH inicial da solução de alimentação se encontra mais baixo para alta taxa de absorção de CO_2 e, para ocorrer a liberação do gás de CO_2 da

solução, o pH necessita estar abaixo de 7,5. Sendo assim, quanto maior a absorção de CO_2 mais próximo da dissociação do ácido carbônico. Vale ressaltar que os pHs iniciais das soluções com adição de NaOH não se encontram alto, em valores próximos a 14, pela formação de uma solução tampão. Os resultados estão de acordo com os estudos realizados por NAGASAWA *et al.* (2012), que mencionam também a necessidade de maiores tempos de processo para soluções de alimentação com menores taxas de absorção de CO_2 , para se alcançar o pH de 7,5 e se obter maior recuperação de CO_2 na saída da eletrodialise.

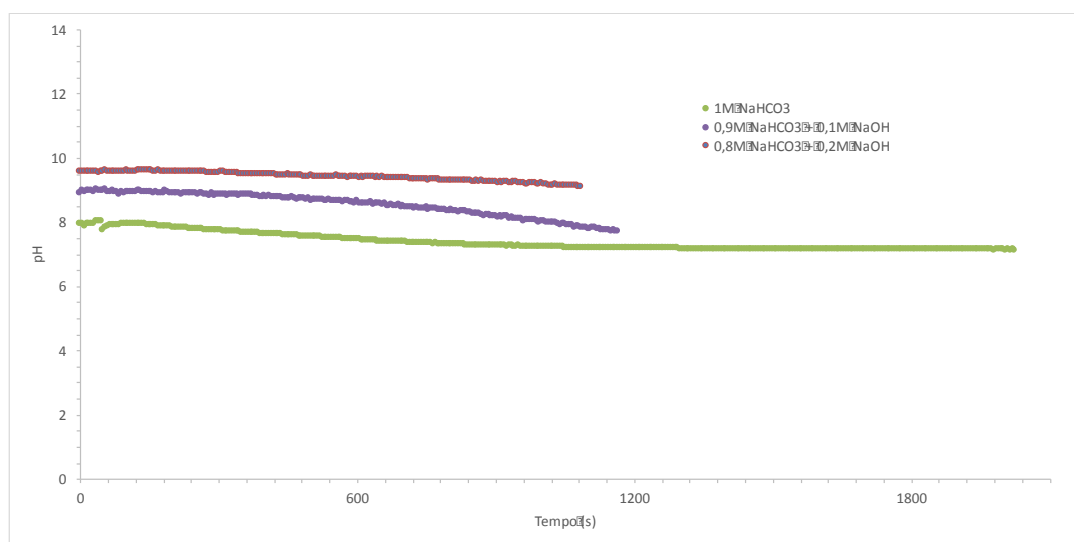


Figura 24 – Variação do pH em função do tempo na célula de recuperação de CO_2 para diferentes razões $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$. Pares de membranas: 5; Diferença de voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

Enquanto isso, na Figura 25, é possível confirmar a geração de hidróxido de sódio na célula de regeneração alcalina pela variação do pH, sendo limitada pelo pH 12 que é máximo suportado pelas membranas bipolares. Inicialmente o pH desta solução, em todos os experimentos, se encontra próximo a 8, devido a alimentação conter pequena concentração de NaHCO_3 . Observou-se um período inicial no qual a variação da concentração de OH^- é pequena e dependente da concentração inicial de NaOH existente na alimentação da célula de regeneração de CO_2 para início do aumento linear da concentração de OH^- . Após este período, observa-se uma tendência de aumento linear de $[\text{OH}^-]$, com menor coeficiente angular para a solução apenas com NaHCO_3 . Esta variação na taxa de geração de OH^- pode estar associada à condutividade da solução na célula de regeneração alcalina, que afeta a resistência à transferência de massa no compartimento. A Figura 26 mostra a variação da $[\text{OH}^-]$ em função da

condutividade no compartimento de regeneração alcalina, observando-se claramente que o aumento mais acentuado na $[OH^-]$ ocorre quando a condutividade iônica está acima de 15 mS/cm, comprovando a hipótese anterior. Cabe mencionar que, inicialmente, a condutividade se encontra próxima de 10 mS/cm, por se tratar de água desmineralizada contendo 0,1M de bicarbonato.

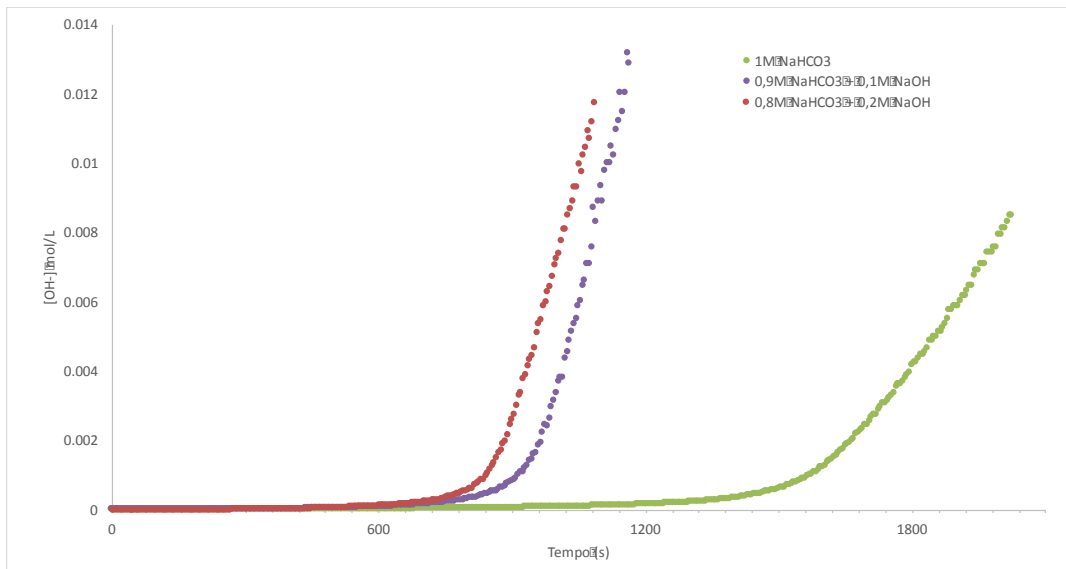


Figura 25 – Variação da $[OH^-]$ em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes razões $NaHCO_3/NaOH$. Pares de membranas: 5; Diferença de voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

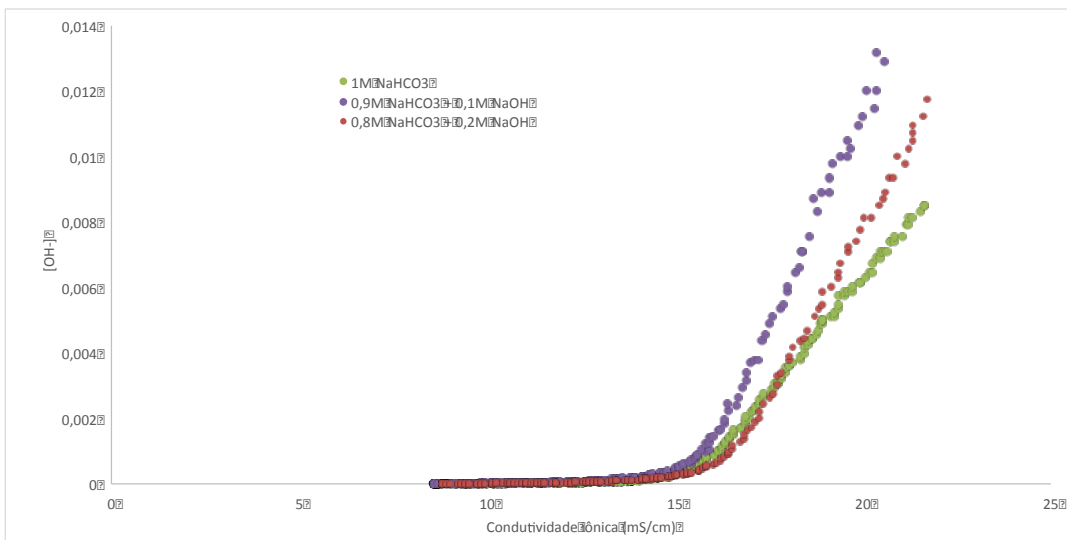


Figura 26 - Variação da $[OH^-]$ em função da condutividade na célula de regeneração alcalina para diferentes razões $NaHCO_3/NaOH$. Pares de membranas: 5; Diferença de voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

Na Figura 27 é possível verificar a condutividade na célula de recuperação de CO_2 em função do tempo. Conforme a concentração inicial de NaOH aumenta na alimentação deste compartimento, o que está associado a menor absorção de CO_2 , a condutividade e o pH iniciais se encontram mais elevados dificultando a dissociação do ácido carbônico em CO_2 . Quando a alimentação contém apenas NaHCO_3 , correspondendo a conversão total da NaOH nos contactores com membranas, é possível verificar oscilações da condutividade com o tempo, o que pode ser atribuído a liberação do CO_2 . No pH abaixo de 7,5 o ácido carbônico se dissocia, liberando CO_2 e água, levando uma variação na condutividade. Nesta condição foi possível observar a formação de bolhas no tanque de recirculação.

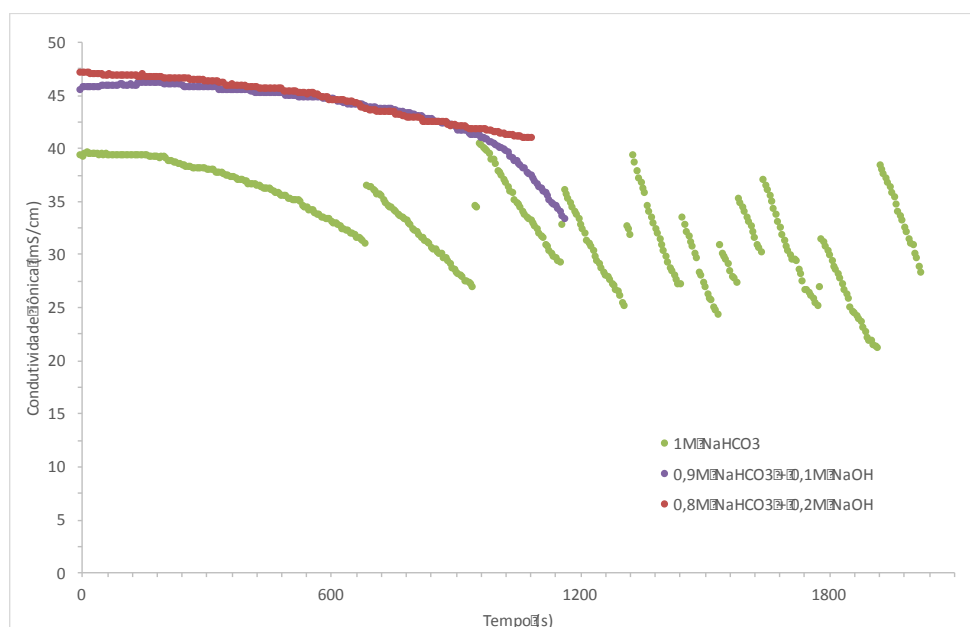


Figura 27 – Variação da condutividade em função do tempo na célula de recuperação de CO_2 para diferentes razões $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$. Pares de membranas: 5; Diferença de voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

1.2. Concentração de NaHCO_3 na alimentação da célula de regeneração alcalina

O estudo da concentração de NaHCO_3 na alimentação da célula de regeneração alcalina refere-se a conversão incompleta do bicarbonato de sódio em CO_2 , na corrente que entra na célula de recuperação de CO_2 . Esta corrente é reciclada na alimentação da célula de regeneração alcalina, contendo concentrações de bicarbonato de sódio não convertido.

A concentração da solução de alimentação na célula de recuperação de CO₂ foi de 0,8M de NaHCO₃ e 0,2M de NaOH, com uma concentração total de íon sódio de 1M. A concentração de bicarbonato de sódio na alimentação da célula de regeneração alcalina foi de 0,1M, 0,3M e 0,5M de NaHCO₃, correspondendo a uma conversão de NaHCO₃ em CO₂, no processo de eletrodialise, de 87,5%, 62,5% e 37,5%, respectivamente.

As Figuras 28 e 29 mostram a [OH⁻] e a condutividade na célula de regeneração alcalina em função do tempo de processo. Pode-se verificar que, para uma menor concentração de NaHCO₃ na corrente de alimentação a [OH⁻] alcança uma tendência linear de aumento em um menor tempo. Isso pode ser explicado pela redução na força motriz para a permeação dos íons sódio da célula de recuperação de CO₂ para a célula de regeneração alcalina, com o aumento da concentração do NaHCO₃. Pois, a transferência de íons é dependente da diferença de concentração entre as células. NAGASAWA *et al.* (2012) apresenta o mesmo comportamento com uma redução na recuperação de CO₂ na saída da eletrodialise com o aumento da concentração de NaHCO₃. Segundo os autores, o transporte de íons sódio aumentará com uma maior diferença de concentração entre as duas células, conforme explicado anteriormente. A mesma tendência é confirmada no estudo de WEI *et al.* (2012), demonstrando em gráficos, que com uma maior concentração de sódio na alimentação da célula que irá ocorrer a regeneração alcalina diminui a produção de NaOH. As variações na condutividade apresentadas na Figura 29 reforçam esta análise, pois observa-se um aumento da condutividade mais acentuado com as menores concentrações de NaHCO₃ na corrente de alimentação, o que indica um maior fluxo de Na⁺ e maior geração de OH⁻.

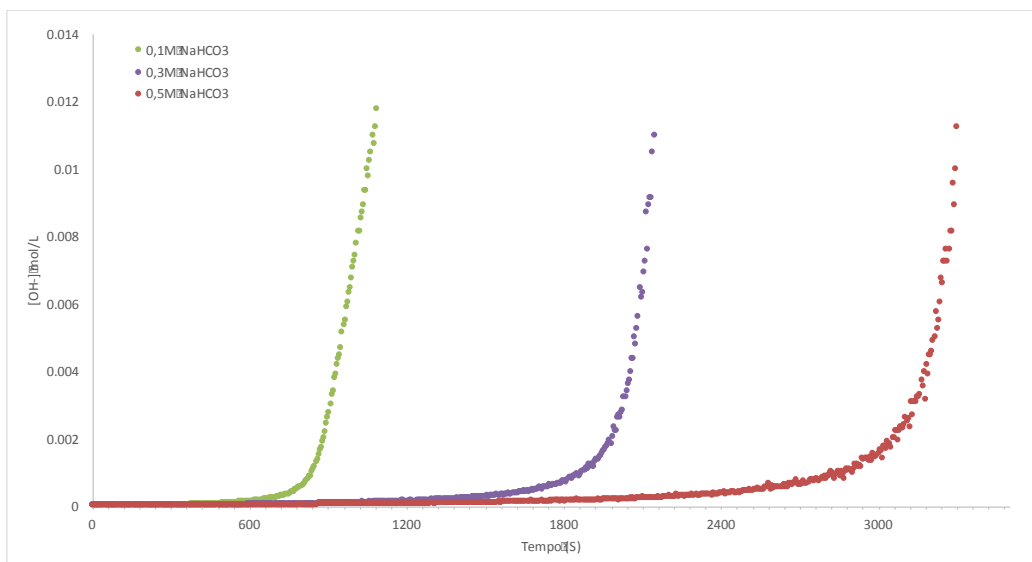


Figura 28 - Variação da $[OH^-]$ em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes concentrações de $NaHCO_3$. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

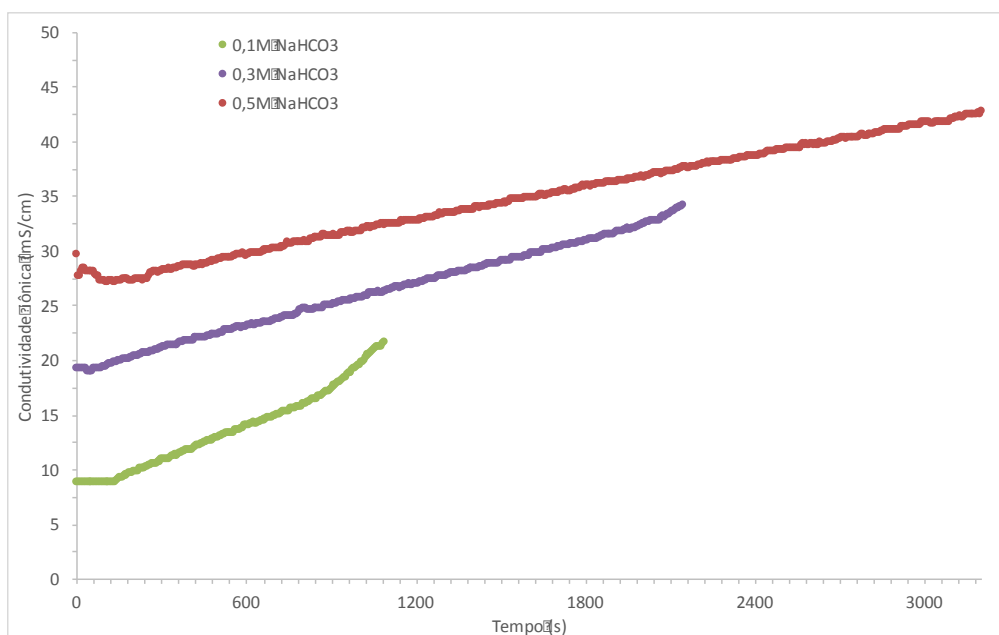


Figura 29 - Variação da condutividade em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes concentrações de $NaHCO_3$. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

Já na análise da Figura 30 observa-se que a recuperação do CO_2 não foi significativamente influenciada pela variação da concentração de bicarbonato de sódio na alimentação da célula de regeneração alcalina. Segundo NAGASAWA *et al.* (2012), apesar de uma maior recuperação de CO_2 ser dependente de uma menor concentração de $NaHCO_3$, os resultados para estas concentrações de bicarbonato não alteraram a variação do pH, comprovando não ter sido obtido significativa influência.

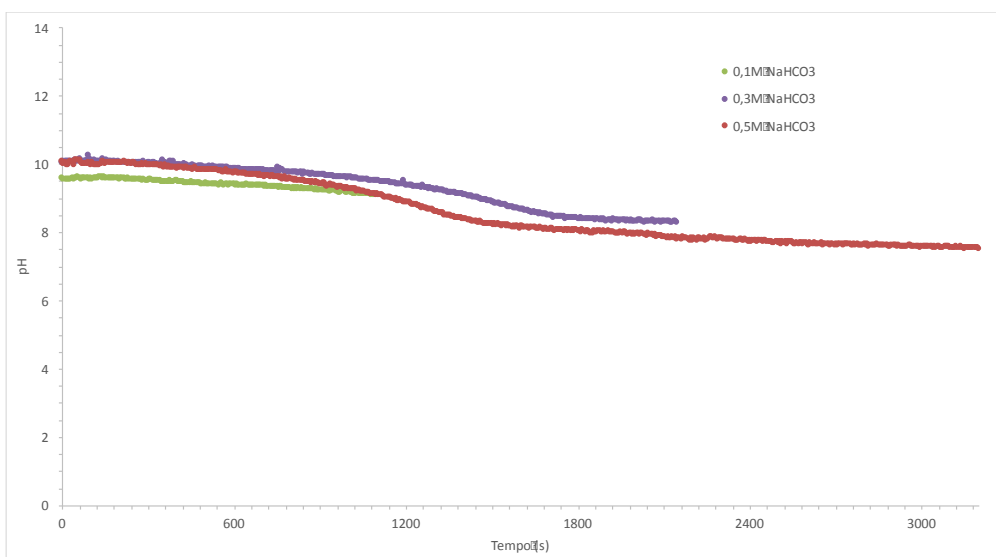


Figura 30 - Variação do pH em função do tempo na célula de recuperação de CO₂ para diferentes concentrações de NaHCO₃. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

Na Figura 31 se encontra a condutividade na célula de recuperação de CO₂ em função do tempo de processo. Conforme já explicado anteriormente, com a conversão do NaHCO₃ em ácido carbônico há redução gradativa do pH e favorecimento da sua dissociação em CO₂. Esta dissociação ocasiona oscilação na condutividade iônica, como observado na Figura 31. Cabe mencionar que quando a corrente de alimentação da célula de regeneração alcalina continha 0,1M de NaHCO₃, não foi observada a dissociação do ácido carbônico na célula de recuperação de CO₂, devido ao pH limite de 12 já ter sido alcançado no outro compartimento.

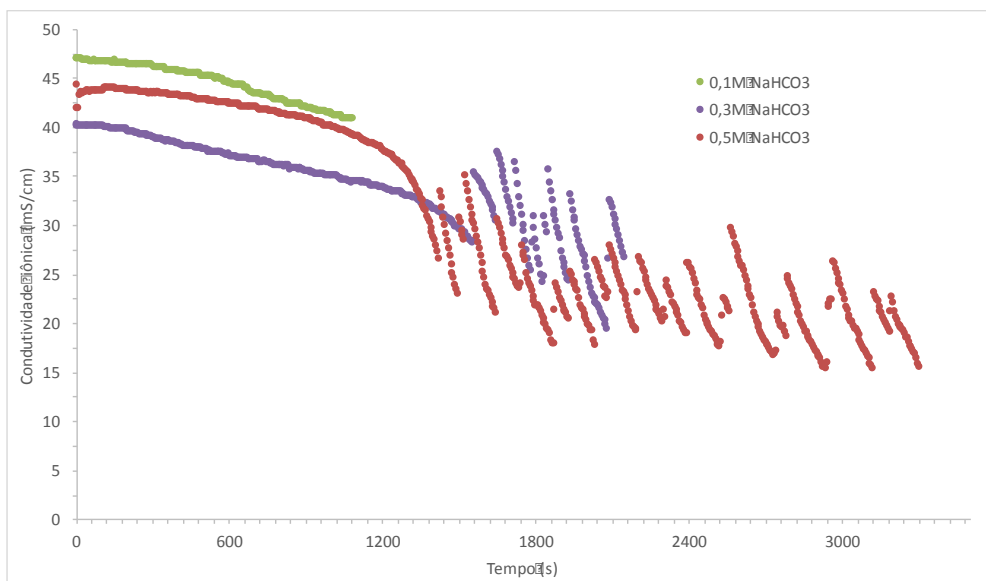


Figura 31 - Variação da condutividade em função do tempo na célula de recuperação de CO₂ para diferentes concentrações de NaHCO₃. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

1.3. Influência da Diferença de Voltagem

O parâmetro variado foi a diferença de voltagem aplicada ao sistema de eletrodialise e sua influência na transferência de cátions. A concentração da solução de alimentação da célula de regeneração alcalina foi fixada em 0,1M de bicarbonato de sódio, por ser a mais vantajosa encontrada para a transferência de cátions. A concentração da solução de alimentação da célula de recuperação de CO₂ foi fixada em 0,8M de bicarbonato de sódio com 0,2M de hidróxido de sódio, o que corresponde a uma conversão parcial do NaOH em NaHCO₃ durante a absorção de CO₂.

As Figuras 32 e 33 mostram, respectivamente, a [OH⁻] da corrente de alimentação da célula de regeneração alcalina e o pH da corrente alimentada na célula de recuperação de CO₂ em função do tempo de processo.

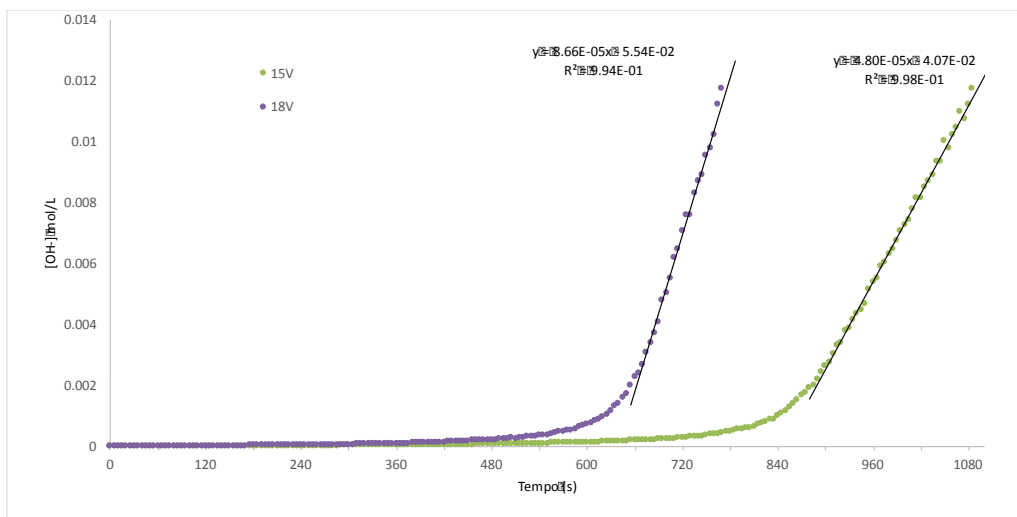


Figura 32 - Variação da $[OH^-]$ em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes voltagens. Número de pares de membranas: 5; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

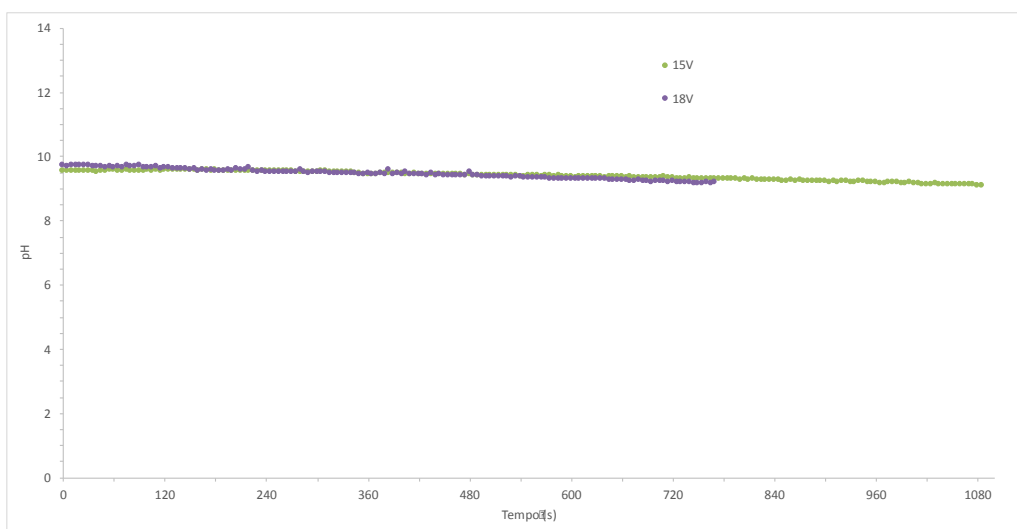


Figura 33 - Variação do pH em função do tempo na célula de recuperação de CO_2 para diferentes voltagens. Número de pares de membranas: 5; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

Os resultados obtidos comprovaram que com o aumento da diferença de voltagem intensifica a geração de OH^- e a transferência de íons. Na Figura 31 observa-se uma taxa máxima de geração de OH^- de $8,66 \times 10^{-5}$ mol/L.s para 18 V e de $4,80 \times 10^{-5}$ mol/L.s para 15V. O tempo total de processo para alcançar o pH 12 também foi menor em alta voltagem. Já na célula de recuperação de CO_2 nenhuma variação significativa foi observada.

As Figuras 34 e 35 mostram, respectivamente, a condutividade na célula de recuperação de CO₂ e a condutividade na célula de regeneração alcalina em função do o tempo de processo da eletrodialise. Em ambas as figuras é possível verificar não haver alterações significativas, sendo mantida a tendência de queda para a condutividade na célula de recuperação de CO₂ e a tendência de aumento para a condutividade na célula de regeneração alcalina. A diferença entre os experimentos foi o tempo total de processo, limitado pelo alcance do pH 12 na célula de regeneração alcalina.

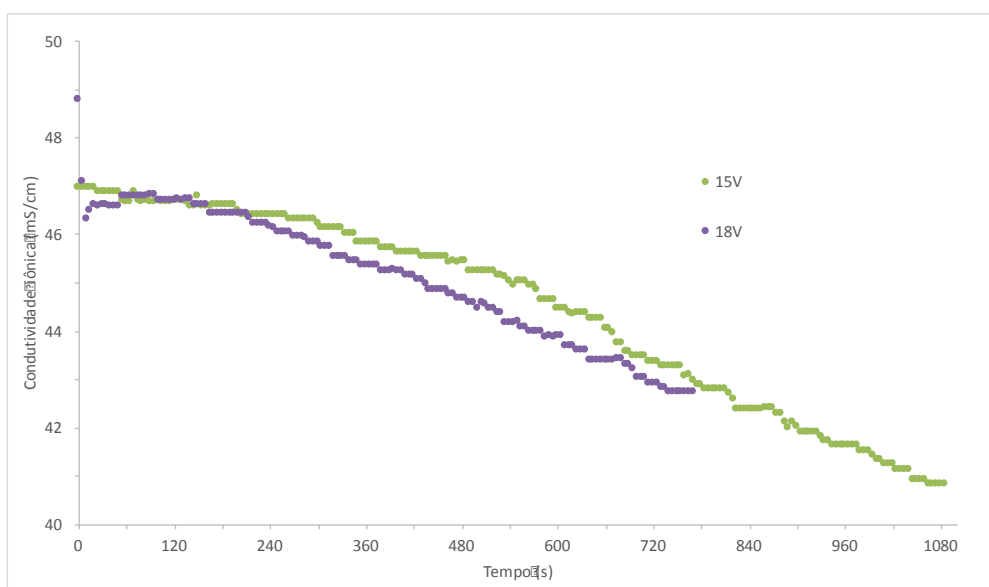


Figura 34 - Variação da condutividade em função do tempo na célula de recuperação de CO₂ para diferentes voltagens. Número de pares de membranas: 5; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

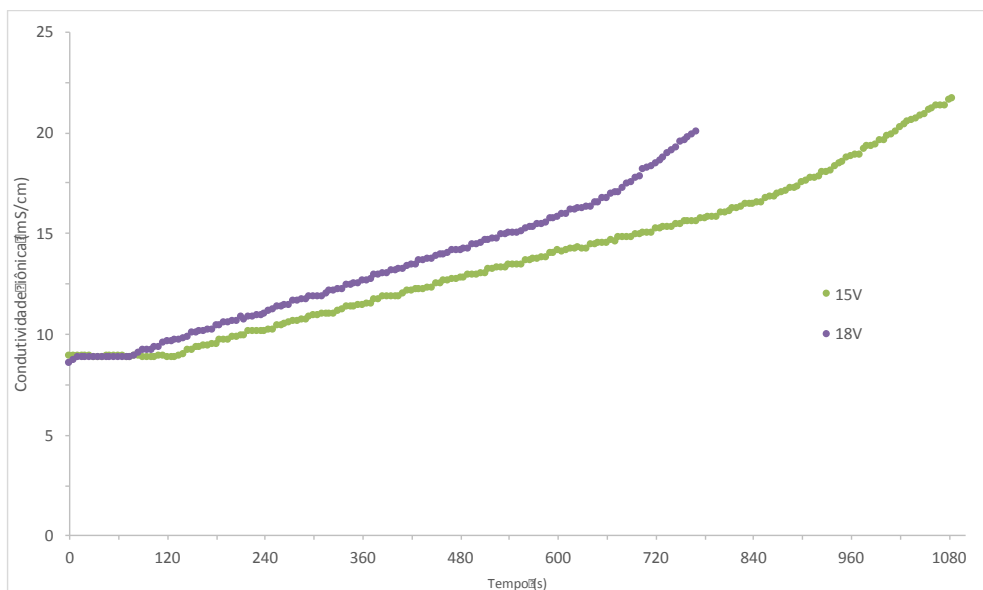


Figura 35 - Variação da condutividade em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes voltagens. Número de pares de membranas: 5; Vazão solução de bicarbonato de sódio: 3L/min; Vazão água: 2,6L/min.

1.4. Influência da vazão de circulação das soluções

Outro parâmetro variado foi a vazão de circulação das soluções do sistema de eletrodialise. A velocidade de circulação das soluções nos compartimentos afeta diretamente a camada limite próxima à superfície das membranas e, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa.

A concentração da solução de alimentação da célula de regeneração alcalina foi fixada em 0,1M de bicarbonato de sódio, por ser a mais vantajosa encontrada para a transferência de cátions. A concentração da solução de alimentação da célula de recuperação de CO₂ foi fixada em 0,8M de bicarbonato de sódio com 0,2M de hidróxido de sódio, o que corresponde a uma conversão parcial do NaOH em NaHCO₃ durante a absorção de CO₂.

As Figuras 36 e 37 mostram para diferentes velocidades de escoamento das soluções, respectivamente, a [OH⁻] na corrente alimentada na célula de regeneração alcalina e o pH da corrente alimentada na célula de recuperação de CO₂ em função do tempo do processo. A concentração da solução de alimentação da célula de regeneração alcalina foi fixada em 0,1M de bicarbonato de sódio enquanto a concentração da solução de alimentação da célula de recuperação de CO₂ foi fixada em 0,8M de bicarbonato de sódio com 0,2M de hidróxido de sódio.

A vazão no tanque de alimentação do compartimento de recuperação de CO₂ foi avaliada em 3L/min e 3,4L/min, enquanto no tanque de alimentação do compartimento de regeneração alcalina foi avaliada em 2,6L/min e 2,9L/min. Ambos os valores de vazões foram limitados pelas características construtivas do sistema de eletrodialise.

Pode-se observar nas Figuras 36 e 37 que o aumento da velocidade de escoamento no compartimento de regeneração alcalina aumenta cerca de 40% a taxa máxima de geração de OH⁻, de $4,8 \times 10^{-5}$ mol/L.s para $6,6 \times 10^{-5}$ mol/L.s, enquanto que no compartimento de recuperação de CO₂, praticamente, não houve alteração. O resultado encontrado de um pequeno aumento na geração de OH⁻ e, conseqüentemente na geração de NaOH, com o aumento da velocidade de escoamento é confirmado também por NAGASAWA *et al.* (2012).

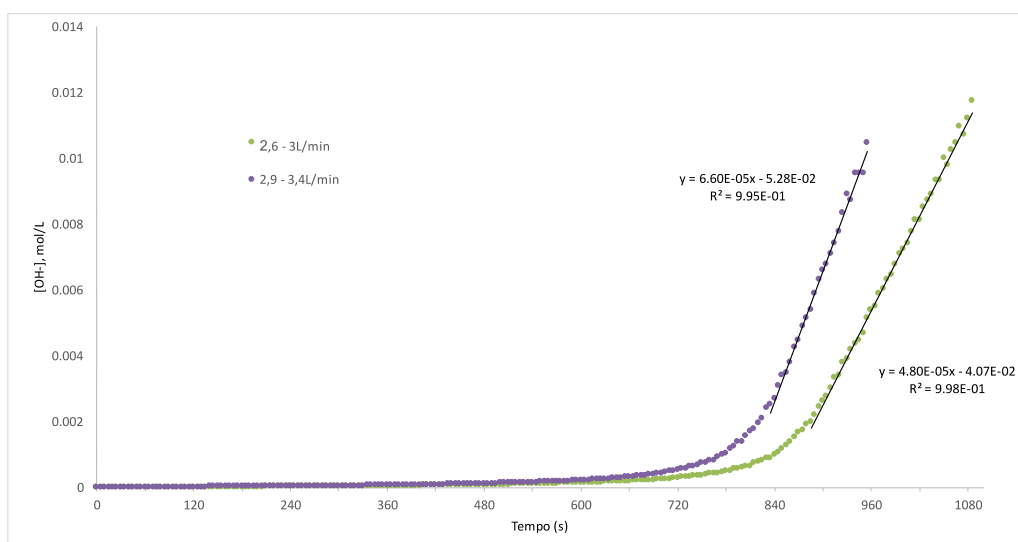


Figura 36 - Variação da [OH⁻] em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes vazões. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V.

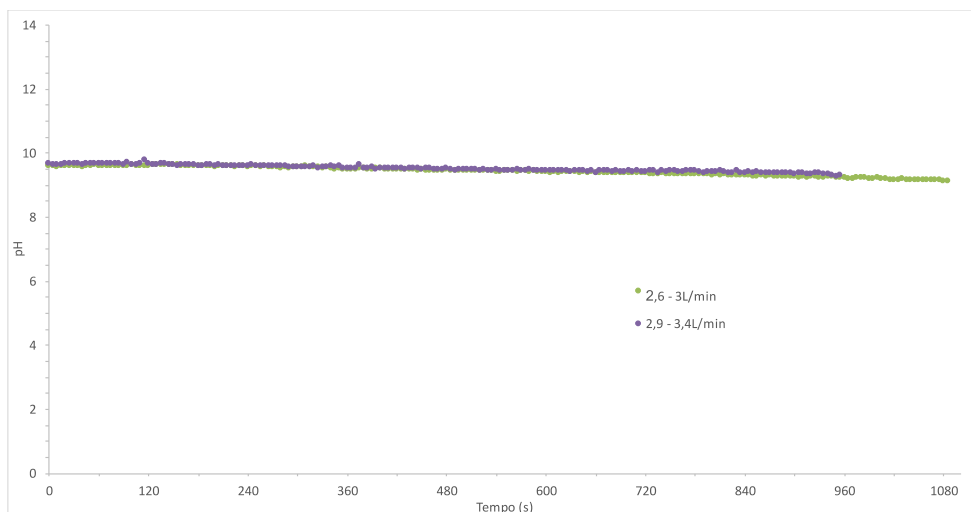


Figura 37 - Variação do pH em função do tempo na célula de recuperação de CO_2 para diferentes vazões. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V.

As Figuras 38 e 39 mostram a variação nas condutividades nos compartimentos de recuperação de CO_2 e de regeneração alcalina em função do tempo de processo. Em ambas as figuras não são possíveis verificar alterações significativas com o aumento da velocidade de escoamento das soluções. Este resultado indica que a transferência de íons através das membranas não foi significativamente alterada com a redução da resistência à transferência de massa na fase líquida.

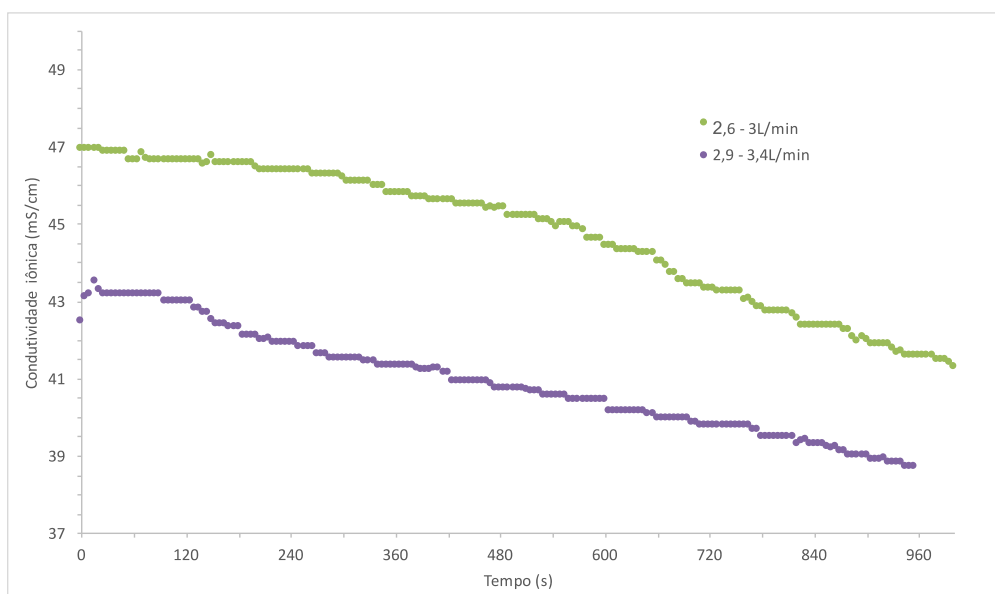


Figura 38 - Variação da condutividade em função do tempo na célula de recuperação de CO_2 para diferentes vazões. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V.

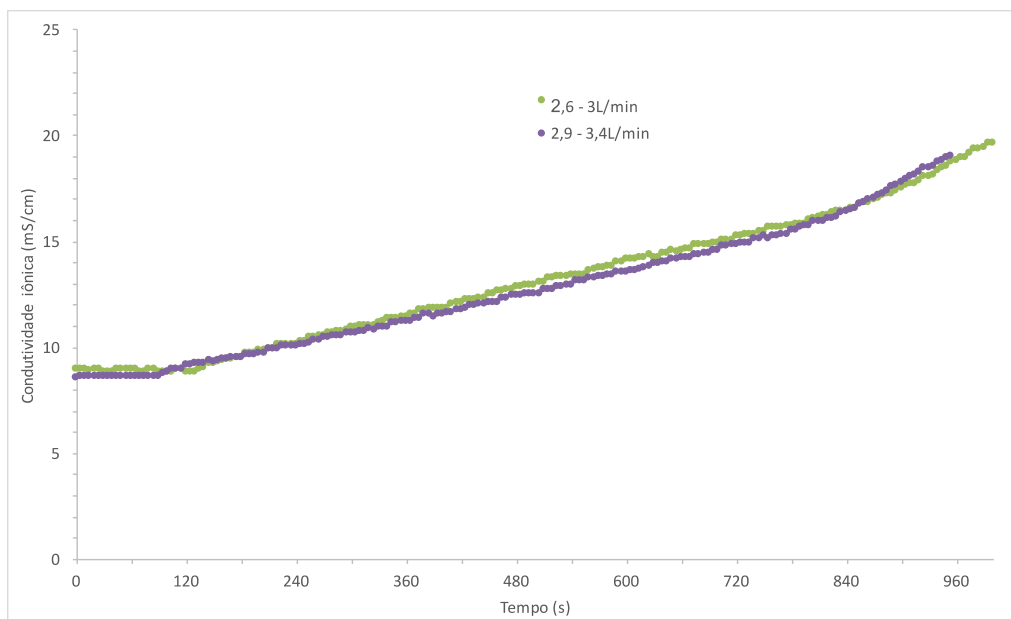


Figura 39 - Variação da condutividade em função do tempo na célula de regeneração alcalina para diferentes vazões. Número de pares de membranas: 5; Voltagem: 15V.

1.5. Comparativo dos experimentos

Os experimentos realizados foram comparados em relação a suas taxas efetivas e máximas de geração de OH^- . Os cálculos posteriores, na etapa de análise técnica e econômica, foram baseados na taxa efetiva de geração de OH^- . A taxa efetiva é calculada considerando a variação total na concentração de OH^- durante o tempo de cada experimento, sendo normalizada pela área de membrana. A taxa máxima de geração de OH^- é obtida após um determinado intervalo de tempo que está relacionado a redução das resistências à transferência de massa, conforme discutido anteriormente. Esta condição é mais favorável para a transferência de massa neste compartimento, aumentando a geração de OH^- e possibilitando a redução da demanda de área de membrana. Nas Tabelas 12 e 13 são mostradas as taxas efetivas e máximas de geração de OH^- em diferentes condições de operação do processo de eletrodialise.

Para estimar a área necessária para a regeneração de NaOH e reciclar ao processo de absorção de CO_2 por contactores com membranas, pode-se utilizar a taxa efetiva de geração de OH^- . Entretanto, caso a corrente de saída do compartimento de regeneração alcalina seja parcialmente reciclada para sua entrada, pode-se operar o processo próximo da taxa máxima de geração de OH^- , o que reduz a demanda de área de membrana necessária para atingir a concentração de NaOH estabelecida para a absorção de CO_2 nos contactores com membranas.

Pode ser observado, em ambas as tabelas, a maior taxa de geração de OH^- é obtida com a diferença de potencial elétrico de 18V. Pode-se notar também que as taxas máximas de geração aumentam levemente com o aumento da velocidade de escoamento pelos compartimentos, conforme comprovado também nos estudos de NAGASAWA *et al.* (2012). Mas quando são comparados às taxas efetivas, que são as taxas utilizadas nos cálculos seguintes, a velocidade de escoamento não promove alterações significativas, explicando assim a não realização de experimento com maior valor de voltagem e vazões.

Tabela 12 - Taxas efetivas de geração de $[\text{OH}^-]$ ($\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$) em diferentes condições do processo de eletrodialise.

Compartimento de recuperação de CO_2		Compartimento de regeneração alcalina		DDP (V)	Taxa efetiva de geração de $[\text{OH}^-]$, ($\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$)
$\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$	Vazão (L/min)	NaHCO_3 (mol/L)	Vazão (L/min)		
1,0 M / 0 M	3,0	0,1	2,6	15	0,47
0,9 M / 0,1 M	3,0	0,1	2,6	15	1,24
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,1	2,6	15	1,22
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,3	2,6	15	0,57
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,5	2,6	15	0,38
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,1	2,6	18	1,72
0,8 M / 0,2 M	3,4	0,1	2,9	15	1,23

Tabela 13 - Taxas máximas de geração de $[\text{OH}^-]$ ($\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$) em diferentes condições do processo de eletrodialise.

Compartimento de recuperação de CO_2		Compartimento de regeneração alcalina		DDP (V)	Taxa máxima de geração de $[\text{OH}^-]$, ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)
$\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$	Vazão (L/min)	NaHCO_3 (mol/L)	Vazão (L/min)		
1,0 M / 0 M	3,0	0,1	2,6	15	1,98
0,9 M / 0,1 M	3,0	0,1	2,6	15	6,50
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,1	2,6	15	5,40
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,3	2,6	15	7,61
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,5	2,6	15	6,13
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,1	2,6	18	9,74
0,8 M / 0,2 M	3,4	0,1	2,9	15	7,43

Portanto, nas condições experimentais avaliadas, a operação mais adequada é com diferença de potencial elétrico de 18 V, vazão no tanque de alimentação do bicarbonato de sódio de 3L/min e 2,6L/min no tanque de alimentação de água que irá

concentrar o hidróxido de sódio, a concentração da solução de alimentação da célula de regeneração alcalina fixada em 0,1M de bicarbonato de sódio e a concentração da solução de alimentação da célula de recuperação de CO₂ fixada em 0,8M de bicarbonato de sódio com 0,2M de hidróxido de sódio. Sendo esta condição utilizada para análise e estimativa econômica do processo acoplado.

No decorrer dos experimentos realizados foram anotadas as correntes e suas flutuações com a voltagem fixada, representadas na Tabela 14. Posteriormente, pode-se calcular a densidade de corrente alcançada em cada experimento para utilizar na estimativa da área de membrana necessária em relação a quantidade de bicarbonato de sódio gerado no processo de purificação do biogás, possibilitando a integração dos processos. Estas condições também são utilizadas na estimativa do consumo de energia para o processo e na análise financeira. Da mesma forma, pode-se comparar os resultados obtidos com o estudo de NAGASAWA *et al.* (2012), na qual os autores confirmaram que para uma maior densidade de corrente se obtinha uma maior recuperação de CO₂ na saída da eletrodialise e, conseqüentemente, uma maior transferência de íons Na⁺ para o compartimento de regeneração alcalina. WEI *et al.* (2012) também confirmam que com uma maior densidade de corrente ocorre uma maior geração de NaOH, devido uma maior dissociação da água. De acordo com estes autores e a Tabela 14 é comprovado o resultado da condição experimental mais satisfatória.

Tabela 14 – Comparativo de corrente máxima e densidade de corrente máxima entre os experimentos realizados

Compartimento de recuperação de CO₂		Compartimento de regeneração alcalina		DDP (V)	Corrente máxima (A)	Densidade de corrente máxima (A/m²)
NaHCO₃/NaOH	Vazão (L/min)	NaHCO₃ (mol/L)	Vazão (L/min)			
1,0 M / 0 M	3,0	0,1	2,6	15	1,96	306,25
0,9 M / 0,1 M	3,0	0,1	2,6	15	2,77	432,81
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,1	2,6	15	2,87	448,43
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,3	2,6	15	3,04	475,00
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,5	2,6	15	3,29	514,06
0,8 M / 0,2 M	3,0	0,1	2,6	18	3,84	600,00
0,8 M / 0,2 M	3,4	0,1	2,9	15	2,88	450,00

Capítulo 6

Processo Combinado para Purificação de Biogás

Para avaliar a combinação de contactores com membranas com a unidade eletrodiálise para o tratamento do biogás e regeneração simultânea do líquido absorvente, foi desenvolvido um modelo matemático simplificado para cada processo, que permitiu a estimativa da área e potência requerida para cada processo. Toda modelagem foi implementada no Microsoft Excel. A análise do processo foi baseada na capacidade de tratamento industrial de 10 m³/h de biogás contendo 50% de CO₂ (KLAASSEN *et al.*, 2005). Neste estudo não foi considerado o efeito de possíveis contaminantes presentes no biogás. A Tabela 15 mostra todas as condições de processo consideradas para análise do processo combinado.

Tabela 15 – Especificações das condições para análise do processo combinado

Capacidade	10 m ³ /h (KLAASSEN <i>et al.</i> , 2005)
CH₄/CO₂ (v/v)	50%
Líquido Absorvente	NaOH 0,5M
Taxa de geração de OH	1,72 mol/m ² h
Dimensão das membranas eletrodiálise	1m x 0,5m
Espaçador	5mm
Pureza CH₄	97%

1. Contactores com membranas

O estudo de contactores com membranas foi realizado na Dissertação de Mestrado da aluna Graziela Salvan Cerveira (CERVEIRA, 2016) no Instituto Alberto

Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, na UFRJ. Os resultados obtidos experimentalmente e publicados nessa dissertação serviram de base para o estudo e cálculos do processo integrado proposto no presente trabalho que serão mostrados a seguir.

As condições de operação selecionadas do estudo de CERVEIRA (2016) foram:

- Temperatura constante de 25°C;
- Pressão da corrente gasosa de 2 bar (pressão absoluta);
- Pressão da corrente líquida de 2,2 bar (pressão absoluta);
- Líquido absorvente NaOH 0,5M em solução;
- Vazão da corrente líquida de 50L/h;
- Composição da mistura gasosa contendo 50% CH₄ e 50% CO₂;
- Vazão da corrente gasosa de 100cm³/min;
- Módulo comercial Superphobic 2,5x8 fabricado pela Membrana-Charlotte;
- Membranas compostas de polietersulfona (PES) e cobertura de politetrafluoretileno (PTFE).

A Tabela 16 mostra as especificações das fibras e módulos.

Tabela 16 – Especificações das fibras e dos módulos selecionados experimentalmente pela Graziela Salvan (CREVEIRA, 2016)

		Membrana composta PES/PTFE
Módulo	Comprimento útil do módulo (cm)	17
	Número de fibras	50
	Área de membrana (m ²)	0,0126
	Diâmetro hidráulico, casco (cm)	2,07
Fibras	Diâmetro externo, µm	472
	Diâmetro interno, µm	283

1.1. Coeficientes globais de transferência de massa

A modelagem considerou os resultados obtidos experimentalmente para o transporte dos componentes através da membrana (CERVEIRA, 2016). O valor do

coeficiente global de transferência de CO₂ com base na fase líquida foi aproximado por uma média entre os coeficientes com relação a variação da composição de alimentação, considerando que os coeficientes de transferência de massa em cada fase eram constantes. Para o gás CH₄, o valor do coeficiente global de transferência foi considerado constante, utilizando-se um valor médio baseados em dados experimentais . Os valores dos coeficientes globais de transferência de massa são encontrados na Tabela 17.

Tabela 17 – Coeficientes de transferência de massa global

<i>Componente</i>	<i>k_G (m/s)</i>
<i>CO₂</i>	1,67 x 10 ⁻⁴
<i>CH₄</i>	1,07 x 10 ⁻⁴

As equações utilizadas para a análise do processo de absorção de CO₂ nos contactores com membranas foram descritas na seção 2 do Capítulo 3. Estas equações foram integradas pelo método de diferenças finitas utilizando o código computacional Excel. Os resultados obtidos discutidos a seguir.

1.2.Pureza e recuperação do metano

Pelas simulações realizadas pode-se avaliar a pureza e recuperação do metano em relação a área de membrana necessária para o tratamento de uma corrente de biogás de 10m³/h nas CNTP. A Figura 40 apresenta a pureza e recuperação do metano em função da área de membrana requerida para os contactores com membranas utilizando NaOH 0,5M como líquido absorvente. Cabe mencionar que, segundo WEI *et al.*(2012), uma variação na concentração de sal alimentada na eletrodialise não alterava a regeneração do NaOH e o fluxo de CO₂. Portanto, a diferença da concentração de soda na análise dos contactores e da eletrodialise não sofre influência para o acoplamento dos processos.

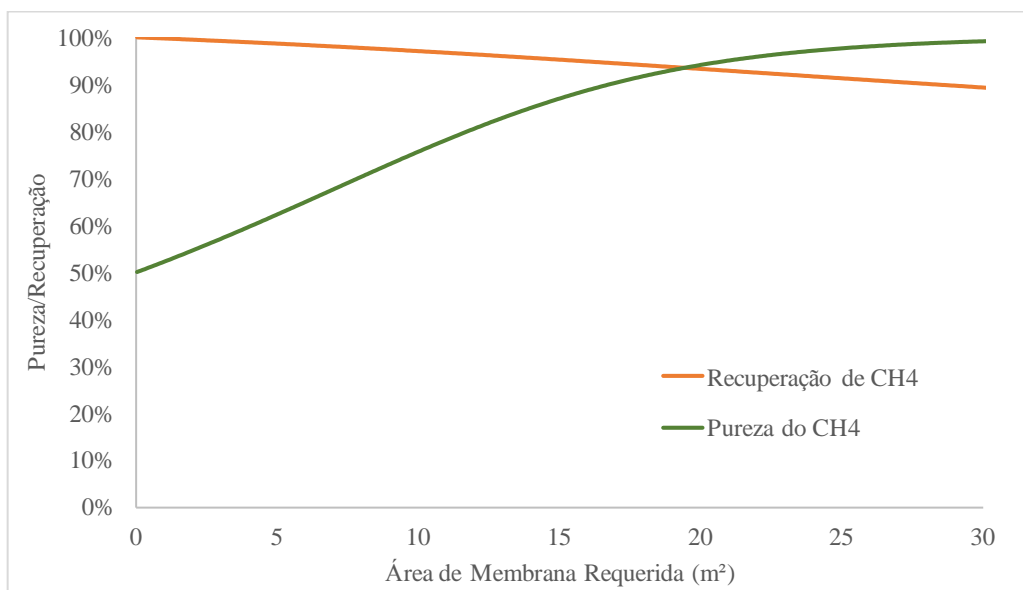


Figura 40 – Pureza e recuperação de CH_4 em função da área de membrana com NaOH como líquido absorvente

Para uma pureza de metano de 97% a simulação indicou uma perda de metano aproximadamente de 8,4% e a necessidade de área de membrana de 23,8m². Comparado com os estudos de GABELMAN&HWANG (1999) e alguns valores de área de módulos comercialmente disponíveis pode-se ressaltar que a demanda de área requerida é baixa para os contactores. Isso torna o processo de regeneração do líquido absorvente a principal fonte de custos do processo, conforme comprovado também nos estudos de NAGASAWA *et al.* (2012). A simulação de outras condições de operação para os contactores poderia ser realizada, mas foge aos objetivos principais desta dissertação, que visa a análise técnico e econômica do processo acoplado com a eletrodialise para a regeneração simultânea do líquido absorvente.

2. Eletrodialise

Para o processo de eletrodialise a análise foi baseada nos resultados obtidos experimentalmente no laboratório de processos de separação com membranas e polímeros na COPPE da UFRJ. A partir destes resultados foi possível estabelecer equações que descrevam o transporte de íons através das membranas, conforme apresentado na seção 2 do Capítulo 3, e analisar a separação e concentração dos

produtos esperados. Após análises das taxas de geração de $[\text{OH}^-]$, na seção 1.5 do Capítulo 5, foi observado que a condição de operação mais adequada é obtida com diferença de potencial elétrico de 18 V, vazão no tanque de alimentação do bicarbonato de sódio de 3L/min e 2,6L/min no tanque de alimentação de água, concentração da solução de alimentação da célula de regeneração alcalina de 0,1M de bicarbonato de sódio e concentração da solução de alimentação da célula de recuperação de CO_2 de 0,8M de bicarbonato de sódio com 0,2M de hidróxido de sódio. Esta condição foi utilizada para a estimativa da área e da potência requeridas, bem como para a estimativa econômica do processo acoplado.

A concentração de OH^- é resultante da dissociação da água, o que requer um fluxo de sódio através da membrana para manter a condição de eletroneutralidade. A Figura 41 apresenta a densidade de corrente em relação à concentração de NaOH na célula de regeneração alcalina. Pode-se verificar um aumento inicial rápido da densidade de corrente e uma tendência a um valor assintótico, mesmo com o aumento da concentração de NaOH. Com os valores experimentais, ajustou-se uma função para descrever o aumento da densidade de corrente em função da concentração de NaOH, a qual foi utilizada na análise do processo acoplado.

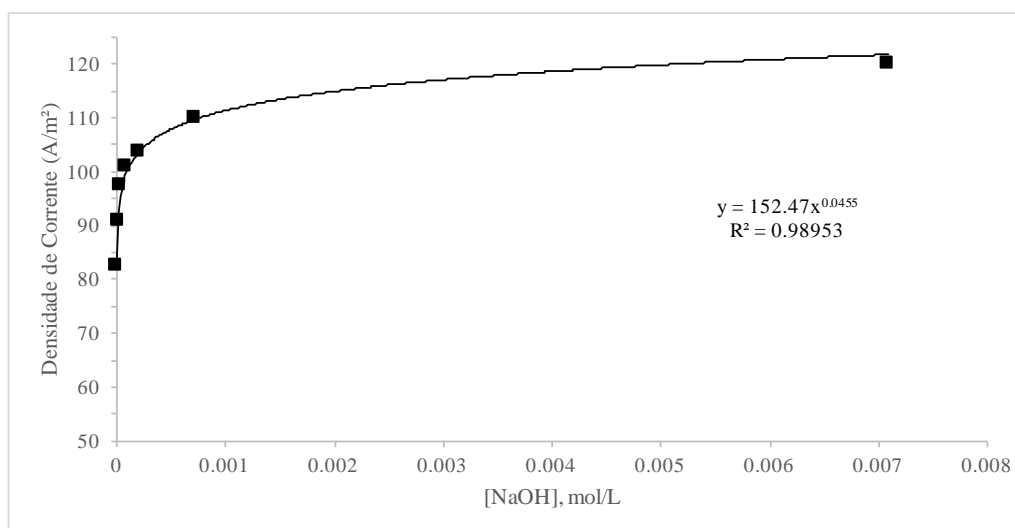


Figura 41 – Densidade de Corrente em função da concentração de hidróxido de sódio na célula de regeneração alcalina

3. Análise do processo integrado

Para a análise do processo combinado foi considerada passagem única e direta do líquido absorvente pelo contactores, assim como das correntes na eletrodialise. A análise foi baseada na capacidade de tratamento de 10 m³/h de biogás em uma corrente contendo 50% de CH₄ e 50% de CO₂ em volume, sem presença de contaminantes (KLAASSEN *et al.*, 2005). A dimensão de da membrana em escala industrial (1 m x 0,5 m e espaçador de 5 mm) e pressão de operação foram consideradas a partir de valores encontrados na literatura. A área de membrana necessária para os contactores com membranas foi apresentada na seção 1.2 deste capítulo. Para a integração com os contactores, a área de membrana necessária na eletrodialise foi calculada considerando o número de pares de membranas (M) contido em cada módulo e na variação do número de módulos em paralelo (N). Desta forma, a área de membrana requerida é o produto da área de uma membrana (A) pelo número de pares em cada módulo e pelo número de módulos em paralelo.

Com base na melhor taxa de geração de [OH⁻] no processo de eletrodialise foi considerado uma corrente de saída dos contactores contendo 20% de hidróxido de sódio. Também com os valores de perda e pureza requerida para o metano no processo de contactores com membranas e pela estequiometria da reação, calculou-se a vazão molar de bicarbonato de sódio na saída dos contactores como de 397,2 mol/h. Da mesma forma, pode-se calcular a vazão necessária do líquido absorvente como 992,9L/h. Pelos balanços, a vazão de saída do biometano calculada, contendo 97% de pureza, é de 4,72 m³/h.

Nestas condições, determinou-se a vazão de saída dos contactores e concentração teórica de NaOH. Como mencionado, para a análise da eletrodialise, utilizou-se a taxa efetiva de geração de [OH⁻] de 1,72 mol/m²h, que foi a condição experimental mais satisfatória. Considerando a regeneração necessária de NaOH e a taxa de geração efetiva de [OH⁻] foi possível calcular a área necessária de membranas na eletrodialise de 231,2 m². Uma demanda de área requerida alta em comparação com o processo de contactores com membranas para o processo acoplado. A Figura 42 mostra o fluxograma do processo integrado, indicando as vazões e áreas de membrana requeridas para cada processo.

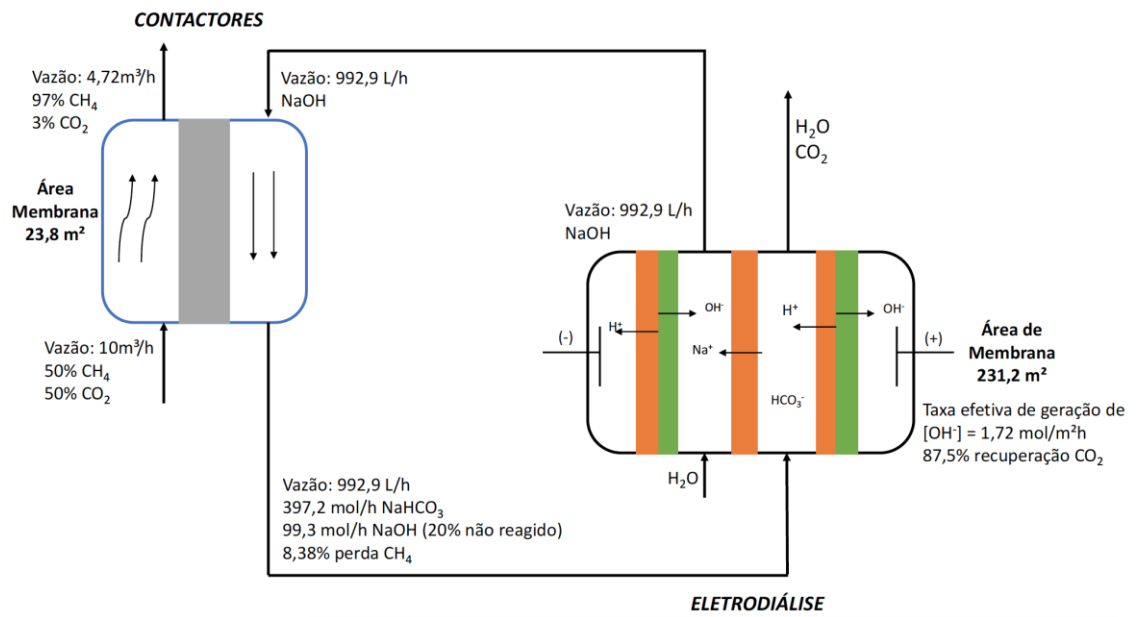


Figura 42 – Fluxograma do processo integrado contendo as respectivas vazões, proporções e áreas de membranas requeridas para o tratamento de 10m³/h de biogás

Capítulo 7

Análise Econômica

1. Custos dos processos

A análise econômica inclui o cálculo do custo total para a produção por metro cúbico de biometano gerado baseado nas condições satisfatórias. Esse custo total foi realizado a partir de estimativas dos custos de capital (CAPEX, *Capital Expenditure*), que é o investimento inicial na aquisição de bens, para a construção da planta, com sua devida capacidade necessária e escolha do país a ser instalada, e custos de operação e manutenção (OPEX, *Operational Expenditure*), podendo ser fixos ou variáveis (YOUNOS, 2005; STRATHMANN, 2010).

1.1. Custo de capital (CAPEX)

O custo capital inclui todo custo necessário para a construção como compra de equipamentos, prédios, estruturas, necessidades de reforma e montagem, entre outros. Para o caso dos contactores e eletrodialise esse custo inclui a compra de equipamentos de processo (membranas, espaçadores, eletrodos, instrumentação para monitoramento e controle, unidades de pré e pós tratamento e unidades de limpeza), de equipamentos auxiliares (tanques, bombas, tubulações, equipamentos elétricos e válvulas), bem como de tratamentos adicionais necessários (YOUNOS, 2005; MELNIKOV *et al.*, 2016). De acordo com Datta & Sen (2006), o custo de capital de um processo de separação por contactores com membranas é reduzido quando comparado aos processos convencionais de absorção.

Melnikov *et al.* (2016) definiu o custo de capital assumindo que o custo de uma unidade é igual ao dobro do custo da área de membrana requerida, somando-se o custo dos equipamentos auxiliares que pode ser assumido como metade do custo de investimento total de uma unidade. Dessa forma, o custo de capital para ambos os

processos, contactores com membranas e eletrodialise, pode ser estimado por Melnikov *et al.* (2016) pela Equação 41:

$$C_C = 3.A.C_{memb} \quad (41)$$

onde C_C é o custo de capital para a produção em R\$, A é a área de membrana requerida, C_{memb} é o custo de membrana por área.

Da mesma forma, o custo de capital de ambos os processos foi calculado pela soma do custo total com membranas e do custo total de periféricos, que pode ser considerado como 70% do custo de capital. Demais gastos podem ser desconsiderados em comparação a estes (YOUNOS, 2005).

1.2.Custo operacional (OPEX)

Os custos de operação e manutenção podem ser divididos em custos fixos e variáveis. Dessa forma, inclui-se como custo fixo o gasto com depreciação e seguro da planta. Já os custos variáveis são os gastos com mão de obra, manutenção, matéria prima e energia. Os custos com mão de obra e manutenção dependem diretamente do tamanho da planta e são baseados em uma porcentagem dos custos de investimentos. O custo total de energia é a soma da energia necessária para bombear as soluções nas unidades, a energia elétrica necessária para gerir os processos (a transferência de íons através das membranas) e dos equipamentos periféricos inerentes ao processo, como o controle do processo ou etapas de tratamentos adicionais. Porém, em escala industrial, pode-se desconsiderar o gasto de energia para operar os dispositivos de processo de controle (YOUNOS, 2005; STRATHMANN, 2010).

Em uma unidade de eletrodialise em escala industrial geralmente são dispostos mais de 200 pares de células entre os eletrodos, podendo também ser desconsiderado o gasto de energia com as reações que ocorrem nos eletrodos (STRATHMANN, 2010).

Com isso, de acordo com Melnikov *et al.* (2016), E_T , o consumo total de energia por metro cúbico de biometano gerado (kWh/m^3), para o processo de eletrodialise pode ser dado pela Equação 42:

$$E_T = \frac{E_B + E_D}{q} \quad (42)$$

onde E_B é a energia necessária para o bombeamento das soluções em ambas células, E_D é a energia consumida na desmineralização e q é a vazão de biometano gerado. Para o

processo dos contactores o consumo total de energia por metro cúbico de biometano gerado pode ser considerado apenas como a energia necessária para o bombeamento, por se tratar de um processo de baixo custo, na qual o principal investimento é com a própria membrana (HO & WILEY, 2004).

O consumo de energia necessário para a desmineralização (E_D), na eletrodialise, é dado pela multiplicação entre a diferença de potencial dada ao sistema (U), a corrente que passa através das células (I) e o tempo de operação (t) conforme Equação 43 (STRATHMANN, 2010).

$$E_D = I \cdot U \cdot t \quad (43)$$

Para o cálculo do consumo de energia necessário para a desmineralização (E_D) foi feita uma extrapolação dos valores de diferença de potencial e corrente obtidos da condição de operação mais satisfatória. Considerando o tempo de operação do processo, a dimensão de membrana em escala industrial e a densidade de corrente máxima pode-se calcular o consumo de energia. Tal extrapolação obedeceu ao valor mínimo de diferença de potencial estimado, a partir da energia mínima requerida para separar o sal, conforme Equação 44 e Equação 45 (STRATHMANN, 1992).

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[NaOH]}{[NaOH]_o} \right) \quad (44)$$

onde, ΔG refere-se a energia livre de Gibbs, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e $[NaOH]$ e $[NaOH]_o$ correspondem as concentrações final e inicial do hidróxido de sódio.

$$\Delta G = \sum x_i z_i F \Delta V \quad (45)$$

onde, x_i é o número de mols de uma espécie i , z_i é a valência química, F é a constante de Faraday e ΔV é a queda de potencial mínima necessária. Da mesma forma, foi calculada a corrente mínima necessária, considerando a vazão do líquido absorvente e a regeneração necessária de NaOH analisadas na seção 3 do Capítulo 6.

A necessidade de reposição anual das membranas é assumida por uma taxa de 20%, podendo ser representado por uma vida útil de membranas de 5 anos. O custo anual com troca de membranas ($C_{reposição}$ – R\$/m³) é calculada leva em consideração o custo total com membranas dividido pela sua vida útil das membranas, por m³ de biometano gerado (MELNIKOV, 2016). Ho & Wiley (2004) analisaram e escreveram sobre premissas econômicas que referiam o custo de manutenção ($C_{manutenção}$) por uma taxa de 4% do custo de capital (CAPEX), sendo calculado dessa forma. E uma

depreciação linear de 7% ao ano, sendo representada por 14 anos de operação para depreciação e considerada na Equação 46. A depreciação ($C_{depreciação}$ – R\$/m³), foi calculada dividindo o custo de capital, excluindo-se o custo total com membranas, pelo volume de biometano gerado e pelo período de depreciação em anos (n), sendo representada pela Equação 46.

$$Depreciação = \frac{(CAPEX - A \cdot C_{memb})}{q \cdot n} \quad (46)$$

Então, o OPEX, para ambos os processos, pode ser representado como a soma do gasto com energia, do gasto resultante da depreciação, com manutenção e com troca de membranas, sendo representado pela Equação 47.

$$OPEX = E_T C_{energia} + C_{depreciação} + C_{manutenção} + C_{reposição} \quad (47)$$

onde o OPEX é dado por R\$/m³, $C_{energia}$ é o custo de energia (R\$/kWh), E_T a energia total consumida (kWh), $C_{depreciação}$ é o custo com a depreciação, $C_{manutenção}$ o custo com a manutenção e $C_{reposição}$ o custo com a troca de membranas.

Sendo assim, o custo total por metro cúbico de biometano gerado (C_T) é compreendido pela soma entre o OPEX e a remuneração sobre o CAPEX (R_{CAPEX}). O cálculo do R_{CAPEX} é dado pela Equação 48 e o custo total (C_T) pela Equação 49.

$$R_{CAPEX} = \frac{CAPEX}{q \cdot \sum \left\{ \frac{1}{(1 + Tx)^n} \right\}} \quad (48)$$

onde R_{CAPEX} é expresso em R\$/m³, Tx é a taxa básica de juros anual (Taxa Selic), q a vazão de biometano gerado e n o período de depreciação em anos.

$$C_T = OPEX + R_{CAPEX} \quad (49)$$

onde C_T , $OPEX$ e R_{CAPEX} são expressos em R\$/m³.

2. Custo total por metro cúbico de biometano gerado

Conforme mencionado anteriormente, o CAPEX compreende o total de recursos investidos na aquisição de bens, equipamentos, terreno e etc. Enquanto o OPEX compreende todo gasto com energia, manutenção, depreciação e mão de obra. Dessa forma, pode ser calculado o custo total por metro cúbico de biometano gerado, para ambos os processos, considerando um período de operação de projeto de 20 anos.

Para a unidade de eletrodialise foi considerado a operação de 24hs por dia, sendo 22hs de processo e 2hs para a limpeza das membranas, sendo considerado então para a operação 22horas por dia. Quaisquer custos de reagentes para limpeza foram desconsiderados em comparação aos demais custos. Por se tratar da regeneração simultânea por eletrodialise do líquido absorvente utilizado nos contactores, este processo de contactores também será considerado com 22hs de operação diária. A taxa básica de juros anual (Taxa Selic), segundo o Banco Central do Brasil em seu sítio eletrônico para a vigência de 2018, é de 7% ao ano.

Os preços das membranas, em ambos os processos, foram considerados das melhores cotações encontradas no mercado. Sendo então o preço de membrana para os contactores de U\$66,70/m², segundo cotação da empresa Liqui-Cel, e para a eletrodialise de U\$105,00/m², segundo cotação da empresa IONTECH Continuous Innovation, usando um câmbio de 1U\$ = R\$3,30. As áreas necessárias de membrana foram calculadas, para o acoplamento dos processos, e apresentadas no Capítulo 6.

Dessa forma, o CAPEX, o custo total com membranas compreendido dentro do CAPEX, o OPEX, R_{CAPEX} e o custo total são mostrados na Tabela 18. Pode-se observar um alto custo para o processo de eletrodialise, sendo resultado de um maior preço de membrana por área. Somando-se o custo total dos processos obtém-se um custo total do processo combinado de R\$2,77 por m³ de gás gerado.

Tabela 18 – Valores de CAPEX, custo total com membranas, OPEX, Recapex e custo total dos processos

	<i>Contadores</i>	<i>Eletrodialise</i>	<i>Total</i>
CAPEX (R\$)	17.467,19	267.093,75	284.560,94
Custo total com membranas (R\$)	5.240,16	80.128,13	85.368,28
OPEX (R\$/m³)	0,07	1,73	1,80
R_{CAPEX} (R\$/m³)	0,06	0,91	0,97
Custo Total (R\$/m³)	0,13	2,64	2,77

Devido a baixa demanda de área requerida e o baixo custo para os contactores, a eletrodialise se torna a principal fonte de custos do processo, conforme mencionado anteriormente e comprovado também por NAGASAWA *et al.* (2012), necessitando de uma diminuição no seu valor. A Tabela 19 informa a tarifa limite do gás vigente em 2018 em (R\$/m³), de acordo com a CEG, para alguns tipos de consumidores. Comparando os valores de venda do gás com o valor de custo total do processo

combinado analisado pode-se comprovar sua viabilidade econômica para alguns consumidores. O processo torna-se competitivo para uso residencial e comercial, sendo o custo do processo combinado de, aproximadamente, 54% e 61% do valor de venda, respectivamente. Para o uso industrial ou como GNV necessita-se de uma melhora no custo.

Tabela 19 – Estrutura tarifária para alguns consumos de gás vigentes em 01/01/2018 (Adaptado de CEG, 2018)

Tipo de Gás/Consumidor	Consumo (m³/mês)	Tarifa Limite (R\$/m³)
Residencial	0-7	5,10
	8-23	6,75
	24-83	8,24
	Acima de 83	8,71
Comercial e outros	0-200	4,97
	201-500	4,82
	501-2000	4,67
	2001-20.000	4,52
	20.001-50.000	4,36
	Acima de 50.000	4,21
GNV/GNV transporte público	Faixa única	1,56
Petroquímico	Faixa única	1,35
Industrial	0-200	2,71
	Acima de 200	<2,61

A Figura 43 simula a variação do custo total para o tratamento do biogás (R\$/m³) em função de uma variação no preço de membranas da eletrodialise (US\$/m²), interferindo em um alto custo de capital para o processo da eletrodialise. Sendo assim, o gráfico ilustra uma a variação no preço da membrana de eletrodialise de 90, 80, 70 e 60% do valor atual mencionado anteriormente e existente no mercado. Percebe-se que para um preço de membranas 10% mais baixo, 90% do valor atual, obtêm-se um custo total do processo combinado abaixo da tarifa limite para a o uso industrial. Conforme observado, para um preço de membrana da eletrodialise similar ao preço de membrana

para os contactores, 40% menor que o valor atual (60% do valor atual), consegue-se reduzir o custo total do processo combinado para R\$1,98.

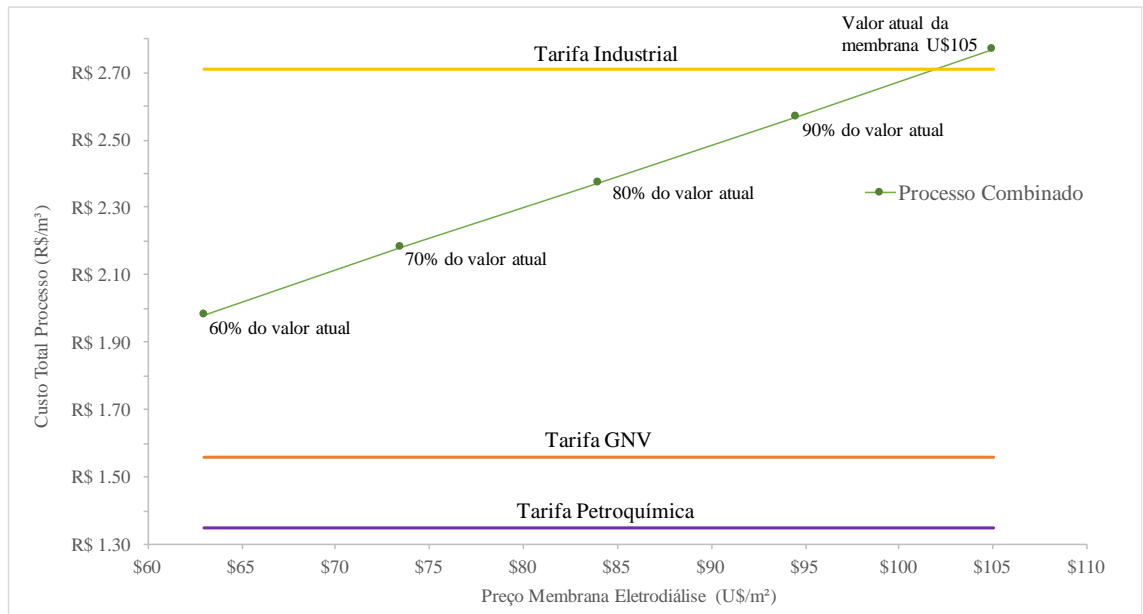


Figura 43 – Variação do custo total de tratamento do biogás (R\$/m³) em função da variação do preço de membranas da eletrodialise (US\$/m²)

Capítulo 8

Conclusões e Sugestões

1. Conclusões

Na análise da etapa de purificação do biogás com contactores com membranas utilizando hidróxido de sódio como líquido absorvente obteve-se uma baixa demanda de área requerida, sendo de 23,8 m², segundo comparação com membranas comercialmente utilizadas de acordo com GABELMAN&HWANG (1999). Além disso, um baixo CAPEX, OPEX e custo total para este processo em comparação com os custos do processo combinado. Estes resultados demonstraram que o processo de regeneração do líquido absorvente é a principal fonte de custos do processo combinado.

Segundo os experimentos da eletrodialise uma menor absorção de CO₂ na etapa de purificação do biogás promove uma maior recuperação de CO₂ no processo de eletrodialise, comprovado também por NAGASAWA *et al.* (2012). Já um aumento na concentração de bicarbonato de sódio na alimentação da célula de regeneração alcalina resulta em uma menor produção de NaOH, devido a redução da força motriz na transferência dos íons sódios. Esse resultado também é comprovado por NAGASAWA *et al.* (2012), sendo essa redução da produção de NaOH e, conseqüentemente, na transferência de íons sódio explicado pela diferença de concentração destes íons sódio entre os compartimentos, que uma menor diferença gera a redução da força motriz.

Sendo assim, para análise da eletrodialise, pode-se comparar os experimentos realizados em relação as suas taxas efetivas de geração de OH⁻. Uma maior taxa efetiva de geração de OH⁻ pode ser obtida com uma maior diferença de potencial elétrico, uma menor taxa de absorção do CO₂ nos contactores e uma menor concentração de bicarbonato de sódio na alimentação da célula de regeneração alcalina. Este experimento obteve um maior valor de densidade de corrente, apresentando assim a mesma tendência encontrada nos estudos de WEI *et al.* (2012) e NAGASAWA *et al.* (2012), na qual os autores expunham que uma maior densidade de corrente promovia

uma maior recuperação de CO₂ na eletrodialise e uma maior dissociação da água, gerando assim uma maior concentração de NaOH.

Integrando os dois processos, para o tratamento de 10 m³/h de biogás contendo 50% em volume de CH₄, pode-se calcular a demanda de área de membrana para o processo de eletrodialise como 231,2m². Caso a corrente de saída do compartimento de regeneração alcalina seja parcialmente reciclada para sua entrada pode-se operar próximo da taxa máxima de geração de OH⁻, reduzindo a demanda de área de membrana necessária para atingir a concentração de NaOH estabelecida para a absorção de CO₂ nos contactores com membranas. Após a análise do processo combinado observou-se a viabilidade técnica do presente trabalho.

A análise econômica do processo comprovou a hipótese da etapa de regeneração do líquido absorvente como a principal fonte de custos do processo, fornecido mencionado e comprovado também por NAGASAWA *et al.* (2012). Dessa forma, obteve-se um custo total do processo combinado por metro cúbico de biometano gerado de R\$2,77, um valor com viabilidade para uso residencial e comercial, segundo comparação com as estruturas tarifárias disponíveis pela CEG vigentes em 2018. Ainda comparando com outros possíveis usos, o processo necessita de uma melhora no custo para se tornar competitivo para o uso industrial ou como GNV. Vale ressaltar que o alto custo do processo se deve, primordialmente, ao alto preço de membrana e o alto consumo de energia na eletrodialise. Sendo assim, com uma redução de 20% no preço de membrana foi comprovado uma redução do custo total de forma a tornar viável o processo para o uso industrial.

2. Sugestões

A realização de experimentos e a análise do processo combinado em outras proporções de CH₄/CO₂ para o biogás de entrada na unidade de tratamento, calculando os novos coeficientes de transferência de massa e simulando a nova perda e área de membranas com relação a pureza alcançada.

Procura de membranas que suportem a faixa de pH até 14 para realização de experimentos e comparação da densidade de corrente e possível redução de área o consumo de energia.

Análise de experimentos com maior variação na vazão de circulação das soluções para comparação de alterações mais significativas na geração de OH^- .

Simulação e modelagem do processo com reciclo parcial na eletrodialise com objetivo de alcançar a taxa máxima de geração de OH^- e, conseqüentemente, a área de membrana requerida na eletrodialise e os custos do processo.

O estudo e a síntese de membranas para eletrodialise poderiam promover uma economia no processo, reduzindo o CAPEX e, conseqüentemente o custo total do processo, tornando-o mais competitivo para o mercado.

Capítulo 9

Referências Bibliográficas

- AMARAL, R. A., 2009 “Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas”. Tese de Mestrado, COPPE/PEQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.
- ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R., 2007 “Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process”, *Journal of Membrane Science*, v. 304, pp. 163-172. doi: 10.1016/j.memsci.2007.07.030.
- BACIOCCHI, R., CARNEVALE, E., CORTI, A., COSTA, G., LOMBARDI, L., LOVIERI, T., ZANCHI, L., ZINGARETTI, D., 2013 “Innovative process for biogas upgrading with CO₂ storage: Results from pilot plant operation”, *Biomass and Bioenergy*, v. 53, pp. 128-137. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.11.016.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. California, John Wiley & Sons. ISBN: 0-470-85445-6.
- BANASIAK, L. J., KRUTTSCHNITT, T. W., SCHÄFER, A. I., 2007 “Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration”, *Desalination*, v. 205, pp.38-46.
- BANASIAK, L. J., SCHÄFER, A. I., 2009 “Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter”, *Journal of Membrane Science*, v. 334, pp. 101-109.
- BAUER, F., PERSSON, T., HULTEBERG, C., TAMM, D., 2013 “Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future”, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 7, pp. 499-511. doi: 10.1002/bbb.1423.
- BAZINET, L., ARAYA-FARIAS, M., 2005 “Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, pp.639-646.
- BEGGEL, F., NOWIK, I. J., MODIGELL, M., SHALYGIN, M. G., VLADIMIR, V. T., ZENKEVITCH, V. B., 2010 “A novel gas purification system for biologically

- produced gases”, *Journal of Cleaner Production*, v. 18, pp. S43-S50. ISSN: 09596256. doi: 10.1016/j.jclepro.2010.06.015.
- CERVEIRA, G. S., 2016 “Remoção de CO₂ do biogás por permeação em membranas”. Tese de Mestrado, COPPE/PEQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.
- DATTA, A. K., SEN, P. K., 2006 “Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 283, pp. 291-300. doi: 10.1016/j.memsci.2006.06.043.
- DEWIL, R., APPELS, L., BAEYENS, J., 2006 “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, *Energy Conversion and Management*, v. 47, pp. 1711-1722. ISSN: 01968904. doi: 10.1016/j.enconman.2005.10.016.
- DIRKSE, E., 2007 “Biogas upgrading using the DMT TS-PWS® Technology”, *DMT Environmental Technology*, pp. 1-3.
- DONALDSON, T. L., NGUYEN, Y. N., 1980 “Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 19, pp. 260-266.
- FARRELL, S., HESKETH, R., SLATER, C. S., 2003 “Exploring the potential of electro dialysis”, *Membranes in ChE Education*, v. 37(1), pp. 52-59.
- GABELMAN, A., HWANG, S-T., 1999 “Hollow fiber membrane contactors”, *Journal of Membrane Science*, v.159, pp.61-106.
- GAS NATURAL FENOSA NO BRASIL (CEG), *Estrutura Tarifária*, 2018. Disponível em:<https://www.gasnaturalfenosa.com.br/servlet/ficheros/1297158161993/TabelaCEGSite010118.pdf>. Acesso em: 08 de Janeiro de 2018.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda. ISBN: 85-7650-085-X.
- HO, M. T., WILEY, D. E., 2005 “Economic evaluation of membrane system for large scale capture and storage of CO₂ mixtures”, *Engineering Conferences International*, Separations Technology VI: New Perspectives on Very Large Scale Operations. Report, UNESCO Centre for Membrane Science. The University of New South Wales. Published by ECI Digital Archives.
- HOFF, K. A., JULIUSSEN, O., FALK-PEDERSEN, O., SVENDSEN, H. F., 2004 “Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous

- alkanolamine solutions using a membrane contactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp. 4908-4921. doi: 10.1021/ie034325a.
- IIZUKA, A., HASHIMOTO, K., NAGASAWA, K., KUMAGAI, K., YANAGISAWA, Y., YAMASAKI, A., 2012 “Carbon dioxide recovery from carbonate solutions using bipolar membrane electrodialysis”, *Separation and Purification Technology*, v. 101, pp. 49-59.
- KAJOLINNA, T., AAKKO-SAKSA, P., ROINE, J., KALL, L., 2015 “Efficiency testing of three biogas siloxane removal systems in the presence of D5, D6, limonene and toluene”, *Fuel Processing Technology*, v. 139, pp. 242-247. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.06.042.
- KESHAVARZ, P., FATHIKALAJAHI, J., AYATOLLAHI, S., 2008 “Mass transfer analysis and simulation of a hollow fiber gas-liquid membrane contactor”, *Iranian Journal of Science & Technology*, v. 32(B6), pp. 585-599.
- KHAISRI, S., deMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., JIRARATANANON, R., 2009 “Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor” *Separation and Purification Technology*, v. 65, pp. 290-297. doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.035.
- KLAASSEN, R., FERON, P. H. M., JANSEN, A. E., 2005 “Membrane contactors in industrial applications”, *Chemical engineering Research and Design*, v. 83, pp. 234-246.
- KNAEBEL, K. S., HILL, F. B., 1985 “Pressure swing adsorption: development of an equilibrium theory for gas separations”, *Chemical Engineering Science*, v. 40(12), pp. 2351-2360. doi: 10.1205/cherd.04196.
- KREULEN, H., SMOLDERS, C. A., VERSTEEG, G. F., VAN SWAAIJ, W. P. M., 1993 “Microporous hollow fibre membrane modules as gas-liquid contactors. Part 1. Physical mass transfer processes. A specific application: Mass transfer in highly viscous liquids”, *Journal of Membrane Science*, v. 78, pp. 197-216. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00040-X.
- LI, J-L., CHEN, B-H., 2005 “Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors”, *Separations and Purification Technology*, v. 41, pp. 109-122. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2004.09.008.

- MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A. F., 2009 “Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, pp. 38-53. ISSN: 03043894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.026.
- MELNIKOV, S., LOZA, S., SHARAFAN, M., ZABOLOTSKIY, V., 2016 “Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis”, *Separation and Purification Technology*, v. 157, pp. 179-191. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.025.
- MONTE, M. M., 2010 “Contributo para o estudo da valorização energética de biogás em estações de tratamento de águas residuais”. Tese de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. 2 ed. Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- NAGASAWA, H., YAMASAKI, A., IIZUKA, A., KUMAGAI, K., YANAGISAWA, Y., 2009 “A new recovery process of carbon dioxide from alkaline carbonate solution via electrodialysis”, *AIChE Journal*, v. 55(12), pp. 3286-3293. doi: 10.1002/aic.
- NIEMCZEWSKA, J., 2012 “Characteristics of utilization of biogas technology”, *Naftagaz*, v. 5, pp. 293-297.
- PAPADIAS, D. D., AHMED, S., KUMAR, R., 2012 “Fuel quality issues with biogas energy – An economic analysis for a stationary fuel cell system”, *Energy*, v. 44, pp. 257-277. ISSN: 03605442. doi: 10.1016/j.energy.012.06.031.
- PETERSSON, A., WELLINGER, A., 2009 “Biogas upgrading technologies – developments and innovations”, *IEA Bioenergy*, Task 37.
- PINHEIRO, N. C., 2015 “Aproveitamento energético de gás de aterro para produção de energia utilizando membranas para purificação do biogás”. Dissertação de Graduação, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
- QI, Z., CUSSLER, E. L., 1985 “Microporous hollow fibers for gas absorption II. Mass transfer across the membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 23, pp. 333-345.
- RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H., 2011 “Techniques for transformation of biogas to biomethane”, *Biomass and Bioenergy*, v. 35, pp. 1633-1645. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.

- SALOMON, K. R., 2007 “Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para geração de Eletricidade”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, MG.
- SANTOS, M. P. S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., 2011 “Pressure swing adsorption for biogas upgrading. Effect of recycling streams in pressure swing adsorption design”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, pp. 974-985. doi: 10.1021/ie100757u
- 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.
- SILVA, C. A. B. V., 2009 “Limpeza e purificação de biogás”. Tese de Mestrado, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- STRATHMANN, H., 1992, “Electrodialysis and related processes” In: DRIOLI, E.; HABERT, C., *Proceedings of the CEE – Brazil, Workshop on Membrane Separation Processes*, pp. 334-437. Rio de Janeiro.
- STRATHMANN, H., 2004, “Ion Exchange Membrane Separation Processes”, *Membrane Science and Technology*, v.9, Elsevier. ISBN: 0-444-50236-X.
- STRATHMANN, H., 2010, “Electrodialysis a mature technology with a multitude of new applications”, *Desalination*, v.264, pp. 268-288. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2010.04.069.
- TRIVEDI, G. S., SHAH, B. G., ADHIKARY, S. K., INDUSEKHAR, V. K., RANGARAJAN, R., 1997 “Studies on bipolar membranes. Part. II- Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide”, *Reactive & Functional Polymers*, v. 32, pp. 209-215.
- VEIGA, A. P. B., MERCEDES, S. S., 2015 “Biometano de gás de aterros no Brasil: Potencial e perspectivas”, *AGRENER GD 2015: 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural*, Universidade de São Paulo, SP.
- WANG, R., LI, D. F., LIANG, D. T., 2004 “Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, pp. 849-856. ISSN: 02552701. doi: 10.1016/S0255-2701(03)00105-3.
- WARREN, K. E. H., 2012 “A techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe”. Tese de Mestrado, University of Jyväskylä.

- WEI, Y., LI, C., WANG, Y., ZHANG, X., LI, Q., XU, T., 2012 “Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electro dialysis (BMED)”, *Separation and Purification Technology*, v. 86, pp. 49-54. doi: 10.1016/j.seppur.2011.10.019.
- WEILAND, P., 2010 “Biogas production: current state and perspectives”, *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 85, pp. 849-860. doi: 10.1007/s00253-009-2246-7.
- WU, X., ZHAO, B., WANG, L., ZHANG, Z., ZHANG, H., ZHAO, X., GUO, X., 2016 “Hydrophobic PVDF/graphene hybrid membrane for CO₂ absorption in membrane contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 520, pp. 120-129. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2016.07.025.
- YAN, S-P., FANG, M-X., ZHANG, W-F., WANG, S-Y., XU, Z-K., LUO, Z-Y., CEN, K-F., 2007 “Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting”, *Fuel Processing Technology*, v. 88, pp. 501-511. doi: 10.1016/j.fuproc.2006.12.007.
- YOUNOS, T., 2005, “The economics of Desalination”, *Journal of Contemporary Water Research & Education*, i. 132, pp. 39-45. Virginia Polytechnic Institute and State University.
- ZHANG, Y., SUNARSO, J., LIU, S., WANG, R., 2013 “Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, pp. 84-107. doi: 10.1016/j.ijggc.2012.10.009.

