COPPE UFRJ
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

REMOÇÃO DE CO_2 DE AMBIENTES CONFINADOS UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS E ÁGUA DO MAR SINTÉTICA COMO ABSORVENTE

Felipe Brandão de Souza Mendes

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

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Outubro de 2017

REMOÇÃO DE CO_2 DE AMBIENTES CONFINADOS UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS E ÁGUA DO MAR SINTÉTICA COMO ABSORVENTE

Felipe Brandão de Souza Mendes

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 DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior, D.Sc.

Prof. Frederico de Araújo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Fábio Merçon, D.Sc.

Dra. Ana Paula Santiago De Falco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
OUTUBRO DE 2017

Mendes, Felipe Brandão de Souza

Remoção de CO_2 de ambientes confinados utilizando contactores com membranas e água do mar sintética como absorvente/Felipe Brandão de Souza Mendes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIV, 101 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 97 – 101.

1. Contactores com membranas. 2. Remoção de CO_2. 3. Água do Mar Sintética. 4. PVDF. 5. Nanoporos. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

"No Brasil, a virtude, quando existe, é heróica, porque tem que lutar com a opinião, e o governo.- José Bonifácio de Andrada e Silva

Agradecimentos

Nos momentos finais de um ciclo, é natural fazermos uma reflexão do que nos trouxe até aqui. Mais do que entender os fatos que nos motivaram é importante reconhecer as pessoas que nos ajudaram nesse caminho árduo e tortuoso. Agradeço com sinceridade:

A Deus por ter me dado a graça de viver e saúde para buscar o conhecimento. Agradeço também por me ter feito um apaixonado pela ciência e pela paciência e sabedoria para saber agir nas dificuldades.

Aos meus pais Sérgio Mendes e Maria Isabel pela educação calcada em valores sólidos os quais são base para o meu desenvolvimento pessoal e profissional;

Aos meus avós Jorge Brandão e Alia Brandão pela forma carinhosa com que sempre me amaram, não medindo esforços para me apoiarem em minhas decisões;

Ao meu irmão Eduardo Brandão pela amizade fraterna e o modo inteligente como encara a vida;

Aos meus tios Maria Alice, Maria Cláudia e Sérgio pelo carinho incondicional;

A Marcela Lemos por sempre estar ao meu lado e me apoiar com seu amor verdadeiro em todos os momentos;

Ao Instituto de Pesquisas da Marinha por me conceder a oportunidade de aprodundar meus estudos e contribuir para a ciência, para a Marinha do Brasil e para a pátria;

A CF(EN) Ana De Falco por confiar no meu trabalho e permitir meu desenvolvimento técnico e na carreira naval, além de ser um exemplo de conduta ilibada e de profissionalismo;

Aos amigos do Grupo de Tecnologia de Materiais pelo espírito de camaradagem, em especial à Dra. Maria Aparecida;

Aos meus orientadores Prof. Habert e Prof. Cristiano pelo conhecimento passado em todos o momentos durante a dissertação;

A Cristina pela amizade sincera e pela forma cordial com que sempre me ajudou, assim como pelo profissionalismo com que gerencia o CEGN/PAM;

Aos colegas de mestrado do Programa de Engenharia de Nanotecnologia (PENT) pelos momentos de muito estudo e dedicação;

A todos que no decorrer deste período puderam colaborar.

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

REMOÇÃO DE CO_2 DE AMBIENTES CONFINADOS UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS E ÁGUA DO MAR SINTÉTICA COMO ABSORVENTE

Felipe Brandão de Souza Mendes

Outubro/2017

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Esta disseratação avaliou o processo de remoção de CO_2 de uma mistura modelo CO_2/N_2 (10/90 %v/v), utilizando contactores com membranas e água do mar sintética como absorvente (3.5% NaCl, pH 8). Por meio de testes com um módulo comercial contendo fibras ocas de polipropileno (PP) foi possível inferir que a vazão do líquido absorvedor é a variável de processo que mais influencia no fluxo de CO_2. Foram sintetizadas fibras ocas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) pelo processo de inversão de fases por imersão-precipitação. A caracterização das fibras ocas de PVDF revelou nanoporos, na faixa de 10 a 40 nm, na superfície externa da fibra e uma porosidade duas vezes maior do que apresentada pela fibra oca de PP comercial, cuja porosidade é de 30%. A dissertação agrega como técnica de caracterização das fibras ocas de PVDF a microscopia por feixe de hélio, que possibilita observar com nitidez a morfologia da fibra oca, sem a necessidade de metalizar as amostras poliméricas. A presença de nanoporos na superfície externa das fibras ocas de PVDF ajuda a evitar o molhamento, o que impede a diminuição do desempenho do processo. Os nanoporos foram obtidos pela escolha das condições de síntese que podem ser manipuladas pela Engenharia da Nanotecnologia. As fibras ocas de PVDF apresentaram fluxo de CO_2 cerca de 2,5 vezes maior que as comerciais. Por meio de um modelo matemático, validado com os dados experimentais do módulo comercial, foi possível ampliar a análise sobre os efeitos das variáveis de processo e reforçar a significativa influência da vazão do líquido absorvedor na remoção de CO_2. Além disso, valida-se o sistema de remoção de CO_2 em ambientes confinados por meio de simulação computacional.

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

CO_2 REMOVAL FROM CONFINED ENVIRONMENT USING MEMBRANE CONTACTORS AND SYNTHETIC SEA WATER AS ABSORBENT

Felipe Brandão de Souza Mendes

October/2017

Advisors: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Department: Nanotechnology Engineering

This work evaluated the CO_2 removal process of a CO_2/N_2 (10/90% v/v) mixture using membrane contactors and synthetic sea water as absorbent (3.5% NaCl, pH 8). A commercial module containing polypropylene (PP) hollow fibers was used verify that the absorbent flow is the variable process that most influences the CO_2 flux. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibers were synthesized using the phase inversion process by immersion-precipitation. Characterization tests revealed that the outer surface nanopores of the fibers are in the range of 10 to 40 nm. The porosity was twice as high as that of the commercial PP hollow fibers, whose porosity was 30%. Helium ion microscopy was used as an additional tool in order to characterize PVDF hollow fibers morphology. By using this technique it was possible to clearly observe hollow fiber morfology, without the need of sputtering polymeric membrane samples. The presence of nanopores on the outer surface of the PVDF hollow fibers helps prevent wetting, which prevents the decrease in process performance. Nanopores were obtained by choosing the synthesis conditions that can be manipulated by Nanotechnology Engineering. Gas-liquid contactor tests were carried out with both PVDF and PP hollow fibers. In-house hollow fibers presented CO_2 flux 2.5 times higher than the comercial. A mathematical model, that was validated with commercial module experimental data, provides a satisfactory prediction of CO_2 flux behavior concerning the process variables and emphasizes that the absorbent flow is the variable that most influences the process. In addition, the CO_2 removal process was applied and validated for confined environments by using computer simulation.

Sumário

Lista de Figuras **x**

Lista de Tabelas **xiii**

1 Introdução **1**

2 Membrana como Contactor na Remoção de CO_2: Influência das variáveis de processo **6**

2.1 Resumo 6

2.2 Membranas como Contactores 6

2.2.1 Transferência de Massa 8

2.2.2 Módulos 11

2.2.3 Variáveis Operacionais do Processo 13

2.3 Metodologia Experimental 22

2.3.1 Materiais 22

2.3.2 Análise das misturas gasosas 23

2.3.3 Desempenho do processo com membrana contactora 24

2.4 Resultados e Discussão 28

2.4.1 Teste de Desempenho 28

2.5 Conclusões 34

3 Síntese e Caracterização de Membranas para Contactores Gás-Líquido **35**

3.1 Resumo 35

3.2 Fibras Ocas Aplicadas em Extrator Gás-Líquido 36

3.2.1 Síntese e Técnicas de Preparo 36

3.2.2 Equilibrio de Fases em Soluções Poliméricas 38

3.2.3 Trajetória de Separação de Fases 40

3.2.4 Fibras Ocas 42

3.2.5 Materiais 43

3.2.6 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) 44

3.3 Metodologia Experimental 48

3.3.1 Materiais 48
3.3.2 Preparo de Fibras ocas 49
3.3.3 Confecção de Módulos 52
3.3.4 Caracterização de Membranas 53
3.4 Resultados 56
3.4.1 Morfologia 56
3.4.2 Porosidade 62
3.4.3 Permeação de Nitrogênio 62
3.4.4 Teste de Desempenho na Remoção de CO_2 63
3.5 Conclusões 64

4 Modelagem e Simulação do Processo de Remoção de CO_2 Utilizando Contactores com Membranas 65
4.1 Resumo 65
4.2 Revisão da Literatura 65
4.3 Modelagem Matemática 67
4.3.1 Hipóteses 67
4.3.2 Dedução matemática 67
4.4 Propriedades Físicas e Químicas 74
4.4.1 Líquido 74
4.4.2 Gás 75
4.5 Validação do Modelo 77
4.6 Simulação 82
4.6.1 Cenários propostos 82
4.6.2 Resultados 83
4.7 Estudo de Caso 87
4.7.1 Determinação das Condições de Operação 88
4.7.2 Dinâmica de Remoção de CO_2 de Espaços confinados 90
4.8 Conclusões 93

5 Conclusões 94
5.1 Resumo 94
5.2 Considerações Finais 94
5.3 Sugestões para Estudos Futuros 95

Referências Bibliográficas 97

Lista de Figuras

1.1 Representação esquemática de um extrator gás-líquido intermediado por membrana. 2

1.2 Classificação de membranas poliméricas com relação à morfologia. (Adaptado de BAKER [6]) 3

2.1 Interface gás/líquido estagnada nos poros de uma membrana (Adaptado de SIRKAR [8]). 7

2.2 Modelo de resistências em série comumente utilizado para modelar a transferência de massa no processo de remoção de CO_2 em contactores com membranas. 9

2.3 Interface gás/líquido representada nos estados de operação dos contactores: (a) molhado e (b) não molhado (Adaptado de WANG *et al.* [10]). 10

2.4 Módulo de fibra oca com escoamaneto transversal das fases: correntes gasosa e líquida escoam perpendicularmente. 11

2.5 Disposição das correntes em módulo longitudinal: (a) co-corrente e (b) contra-corrente. 12

2.6 Equilíbrio ácido-base do CO_2 dissolvido em água. 18

2.7 Fluxograma do aparato experimental utilizado no teste de desempenho para avaliar a remoção de CO_2 25

2.8 Fluxo de CO_2 ao longo do tempo de processo (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar; Q_l = 20 L/min; P_l = 2,2 bar; T_l = 10 °C; Teor de NaCl = 3,5%). 29

2.9 Efeito da vazão do absorvente (Q_L) no fluxo de CO_2 (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar). 30

2.10 Efeito da pressão de entrada do gás no fluxo de CO_2 (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; Q_l = 20 L/h). 31

2.11 Efeito da temperatura do absorvente no fluxo de CO_2(10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar). 32

3.1 Ilustração dos fluxos de solvente e não-solvente durante o processo de formação de uma membrana por DIPS: (a) Imersão-Precipitação, (b) Absorção de Vapor e (c) Evaporação de Solvente (S - Solvente; NS - Não-Solvente para o polímero). 37
3.2 Diagrama de fases de um sistema ternário típico formado por polímero-solvente-não-solvente (P/S/NS) à temperatura e pressão constantes (Adaptado de BAKER [6]). 39
3.3 Trajetórias de precipitação e morfologias obtidas: densa (A-B); esponjosa (A-C); macrovazios (A-D); nodular (A-E); interconectada (A-F); látex (A-G). (Adaptado de BAKER [6]). 41
3.4 Geometria da extrusora com dois canais de escoamento para injeção de líquido interno e de solução polimérica, onde DEB é a distância entre o banho e a extrusora. 43
3.5 Fórmula química mínima do poli(fluoreto de vinilideno) - (PVDF). . 45
3.6 Morfologia da seção reta das fibras ocas de PVDF com adição de LiCl: sem aditivo (a), com 3% de LiCl (b) e com 5% de LiCl (c). (Adaptado de NAIM *et al.* [31]). 46
3.7 Comparação das morfologias das seções retas de fibras ocas de PVDF com diferentes aditivos: comercial (T), com ácido fosfórico (1), com glicerol (2) e com água (3). (ATCHARIYAWUT *et al.* [32]). 47
3.8 Ilustração da técnica de fiação úmida: (a) sistema de fiação completo e (b) detalhe da injeção de líquido interno e de solução polimérica na extrusora (Adaptado de BORGES [34]). 50
3.9 Extrusora: (a)foto da lateral, (b) foto da base contendo o orifício de saída dos líquidos extrusados e (c) ilustração dos orifícios concêntricos, saída da extrusora. 51
3.10 Fotografia do módulo confeccionado contendo 40 fibras ocas: antes da selagem das laterais (a) e módulo finalizado (b). 52
3.11 Ilustração do aparato experimental para o teste de permeação de N_2. 54
3.12 Fotomicrografias por MEV da fibra oca de PVDF: superfície externa (a), seção transversal (b) e detalhe da seção transversal (c). 57
3.13 Fotomicrografias por MEV da fibra oca de PP: superfície externa (a), seção transversal (b) e detalhe da seção transversal (c). 58
3.14 Fotomicrografias por MFH da superfície externa da fibra oca de PVDF: campo de visão de 20 x 20 μm (a) e de 2 x 2 μm (b). 59
3.15 Fotomicrografias por MFH da superfície externa da fibra oca de PVDF: campo de visão de 2 x 2 μm (a) e de 1 x 1 μm (b). 59
3.16 Fotomicrografias por MFH da seção transversal da fibra oca de PVDF: 80 x 80 μm (a), 20 x 20 μm (b) e 2 x 2 μm (c). 61

4.1 Ilustração esquemática de uma seção infinitesimal de uma fibra oca pra auxiliar o desenvolvimento do modelo matemático 68
4.2 Representação das três regiões em que ocorre a transferência de massa no processo de remoção de CO_2 através de fibras ocas e seus respectivos coeficientes de transferência de massa individuais. 70
4.3 Comparação entre o fluxo de CO_2 experimental e o calculado pela variação da temperatura e da vazão do líquido absorvedor. 78
4.4 Comparação entre o fluxo de CO_2 experimental e o calculado pela variação da pressão do gás. 79
4.5 Efeito do fator de enriquecimento E no fluxo de CO_2 para diferentes temperaturas e vazão do líquido absorvedor em 50L/h 81
4.6 Efeito do fator de enriquecimento E no fluxo de CO_2 para diferentes teores de NaCl no líquido absorvedor. 81
4.7 Efeito da remoção CO_2 no fluxo de CO_2 calculado para as concentrações de alimentação de 10% e 1% (Gás: vazão - 100 mL/min e pressão - 1 bar; Líquido: vazão - 20 L/h, pressão 1,2 bar e temperatura - 10°C). 83
4.8 Efeito da remoção de CO_2 na área de membrana requerida, com diferentes concentrações de CO_2 na alimentação: 10 % e 1% (Gás: vazão - 100 mL/min e pressão - 1 bar; Líquido: vazão - 20 L/h, pressão 1,2 bar e temperatura - 10°C). 84
4.9 Efeito das variáveis de processo: temperatura do líquido, teor de NaCl, vazão do líquido e vazão de entrada do gás no fluxo de CO_2 calculado (Remoção de 99% utilizando as condições da Tabela 4.3). . 85
4.10 Efeito das variáveis de processo: temperatura do líquido, teor de NaCl, vazão do líquido e vazão de entrada do gás na área de membrana requerida (Remoção de 99% utilizando as condições da Tabela 4.3). 86
4.11 Efeito das variáveis de processo: temperatura do líquido, teor de NaCl, vazão do líquido e vazão de entrada do gás no coeficiente global de transferência de massa calculado (Remoção de 99% utilizando as condições da Tabela 4.3). 87
4.12 Escolha do comprimento do módulo: Taxa de remoção de CO_2 em função da vazão de líquido para diferentes comprimentos do módulo (1% CO_2 e 100 mL/min na alimentação). 88
4.13 Escolha das condições de processo: (a) Taxa de remoção de CO_2 e (b) Remoção de CO_2 em função da vazão de gás para diferentes vazões de líquido (Comprimento do módulo: 1 metro). 89
4.14 Dinâmica de remoção de CO_2 para diferentes áreas de membrana: (a) 2.000 m^2, (b) 3.000 m^2, (c) 4.000 m^2 e (d) 5.000 m^2. 92

Lista de Tabelas

2.1 Compilação de alguns exemplos de misturas gasosas tratadas com absorção intermediada por fibras ocas como contactores (Em parte com levantamento de ZHANG *et al.* [13]). 13

2.2 Compilação de alguns absorventes utilizados na remoção de contaminantes utilizando fibras ocas como contactores (Em parte com levantamento de $AMARAL_2$ [9]). 15

2.3 Composição típica da água do mar (Adaptado de MILLERO *et al.* [20]). 19

2.4 Especificação do módulo comercial da Minntech (dados fornecidos pelo fabricante) 23

2.5 Parâmetros utilizados no método de análise das correntes gasosas por meio de cromatografia gasosa 24

2.6 Experimentos propostos para avaliação do comportamento da extração gás-líquido de uma mistura modelo de CO_2/N_2 = 10%/90% e vazão de 100 mL/min, com membranas comerciais como contactores. 28

2.7 Efeito da presença de NaCl no absorvente no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar; Q_l = 50 L/h; P_l = 2,2 bar). 33

3.1 Especificação do módulo confeccionado em laboratório com casco em PVC e fibras ocas de PVDF 53

3.2 Condição escolhida para testar as fibras ocas de PVDF 55

3.3 Comparação de desempenho entre os módulos utilizados no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 1 bar; P_l = 1,2 bar; T_l = 10 °C; Teor de NaCl 3,5%). 63

4.1 Condições de contorno genéricas para a resolução das equações diferenciais referentes ao modelo matemático para a remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas. 74

4.2 Comparação entre o fluxo de CO_2 experimental e o calculado em função do teor de NaCl no líquido absorvedor. 80
4.3 Condições operacionais para a simulação. 82

Capítulo 1

Introdução

A remoção de CO_2 de ambientes confinados é fundamental em situações em que não há a renovação natural do ar, havendo assim a degradação da atmosfera confinada. O problema se agrava quando há a necessidade de pessoas ocuparem esse ambiente confinado.

A atmosfera de um submarino é um ambiente confinado com essas características. As fontes de deterioração incluem produtos oriundos de funções fisiológicas da tripulação, de processos físicos e químicos provenientes de equipamentos a bordo, da decomposição de líquidos e sólidos, além da evaporação de solventes. Os principais poluentes são o dióxido de carbono (CO_2), o monóxido de carbono (CO), o hidrogênio (H_2), aerossóis (desodorantes) e compostos orgânicos voláteis (COV).

Levando em consideração o elevado tempo de campanha de submarinos nucleares e convencionais com sistema propulsão independente do ar (*air independent propulsion – AIP*), é extremamente necessário que haja um sistema a bordo para garantir uma atmosfera habitável. O CO_2 é o contaminante presente em maior quantidade na atmosfera dos submarinos, e as tecnologias mais utilizadas atualmente para sua remoção são a absorção utilizando aminas líquidas e a adsorção por meio de peneira molecular [1].

A absorção utilizando aminas líquidas, principalmente monoetanolamina (MEA), consiste em passar o ar contaminado com CO_2 através de uma coluna de recheio em contracorrente com o líquido absorvedor. O CO_2 é quimicamente absorvido pela MEA à temperatura ambiente, produzindo uma corrente com ar purificado e outra com amina rica em CO_2. A corrente com amina e CO_2 é aquecida em um refervedor para regeneração da MEA e separação do CO_2, o qual é então descartado do submarino. Essa tecnologia apresenta como principais limitações o alto consumo energético na etapa de regeneração, além do potencial risco de vazamento de vapores de MEA na atmosfera do submarino, o que pode ocasionar danos à tripulação [2].

A adsorção por meio de peneiras moleculares utiliza, em geral, zeólitas microporosas com alta área superficial e poros com tamanhos regulares. O processo consiste

na adsorção do CO_2 nos poros da zeólita através da passagem da corrente gasosa contaminada por uma coluna de leito fixo. Quando ocorre a saturação dos sítios ativos da zeólita, a corrente gasosa é direcionada para outra coluna e a primeira passa por um processo de regeneração [1]. Essa tecnologia apresenta como desvantagens o elevado investimento inicial e o elevado grau de complexidade do controle do processo [3].

Como alternativa a ambas as tecnologias, esse trabalho propõe de forma inédita a utilização de contactores com membranas no processo de remoção de CO_2. A absorção de CO_2, em contactores com membranas, ocorre quando a corrente gasosa entra em contato com a fase líquida através dos poros da membrana, proporcionados pelo escoamento das fases líquidas e gasosas em lados opostos da membrana, conforme apresentado na Figura 1.1 [4].

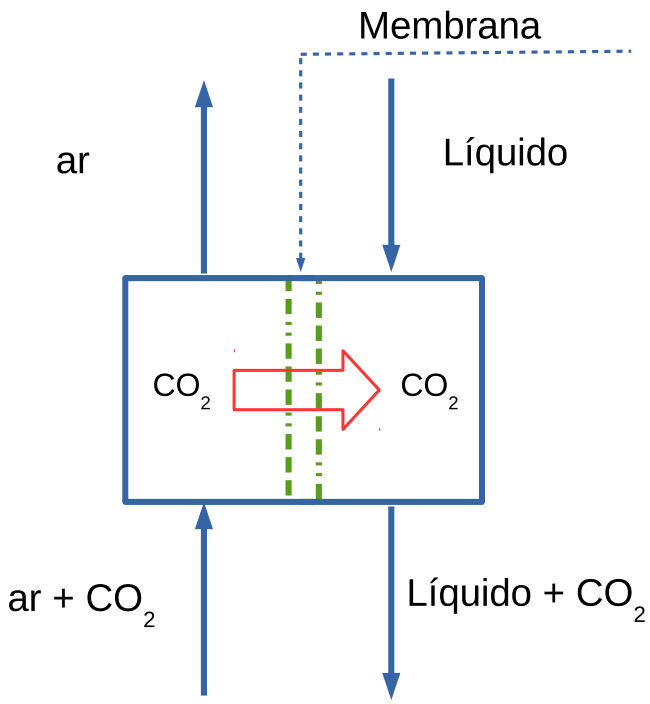


Figura 1.1: Representação esquemática de um extrator gás-líquido intermediado por membrana.

Segundo HABERT *et al.* [5], membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases. As membranas podem ser classificadas com relação à morfologia, em dois grandes grupos, como sendo densas ou porosas. Ambas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. A Figura 1.2 ilustra melhor essas definições.

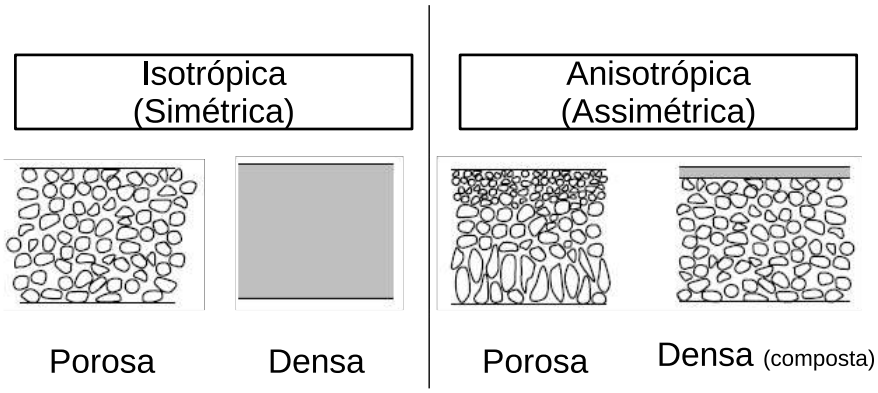


Figura 1.2: Classificação de membranas poliméricas com relação à morfologia. (Adaptado de BAKER [6])

As membranas isotrópicas porosas apresentam uma distribuição no tamanho de poros homogênea ao longo da espessura, ao passo que as membranas densas apresentam o mesmo material ao longo da espessura. Por outro lado, as membranas anisotrópicas porosas apresentam poros mais diminutos próximos à parede do que no restante de sua espessura. As membranas anisotrópicas podem ser produzidas através da introdução de uma camada densa (pele) sobre um substrato poroso. Caso o material da pele seja o mesmo do suporte, a membrana é dita integral, caso contrário, a membrana é classificada como composta [5]. O controle do tamanho de poros, assim como da porosidade de membranas anisotrópicas é fundamental para aplicação em contactores [7].

As membranas podem ser produzidas nas formas plana e cilíndrica. As membranas cilíndricas apresentam a vantagem de dispensarem um suporte, o que reduz o custo da produção do módulo, e podem ser divididas em: tubular, capilar ou fibra oca. A diferença entre elas é baseada no diâmetro externo, ou seja, considera-se uma fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm, um capilar quando o diâmetro estiver entre 0,5 e 3,0 mm e uma membrana tubular quando o diâmetro for supeior a 3,0 mm [5].

Contactores com membranas são tipicamente dispositivos do tipo casco-tubo contendo membranas do tipo fibra oca porosa. Os poros da membrana são pequenos o suficiente para que forças capilares predominem e inibam a mistura das fases presentes em cada lado da membrana. Os contactores possuem diversas vantagens quando comparados aos processos tradicionais de absorção líquido/gás e extração líquido/líquido. A elevada razão área/volume é a principal dessas vantagens [6].

Comparado com sistemas convencionais, tais como, colunas de recheio, torres de lavagem, lavadores Venturi e colunas de borbulhamento, os contactores com membranas apresentam as seguintes vantagens [4]:

- **Flexibilidade de operação:** os fluxos de líquido e gás podem ser mani-

pulados de forma independente, uma vez que ocorrem em lados opostos da membrana;

- **Maior economia:** devido à natureza de compactação dos dispositivos de processo ocorre uma maior economia de energia, de volume e de peso quando comparado aos processos convencionais; e
- **Escalonamento linear:** a modulação dos contactores com membranas torna o *design* do projeto simples e de fácil escalonamento.

A utilização de um processo de remoção de CO_2 econômico e que ocupe pouco espaço é interessante quando estamos tratando de espaços confinados sem renovação natural do ar. Os contactores com membranas são uma tecnologia em desenvolvimento com elevado potencial para serem aplicados na situação descrita acima. Além disso, em aplicações *off-shore* a utilização de água do mar como líquido absorvedor exclui a etapa de renovação do líquido absorvedor, trazendo economias ao processo.

Dessa maneira, esta dissertação tem por objetivo geral:

Estudar a viabilidade do processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com fibras ocas comerciais e sintetizadas no laboratório aplicando água do mar sintética como absorvente.

Para cumprir esse objetivo são propostos os seguintes objetivos específicos:

(I) Avaliar experimentalmente o efeito das variáveis de processo sobre o fluxo de CO_2;

(II) Preparar e caracterizar membranas de PVDF nanoestruturadas para contactores, correlacionando aspectos morfológicos com o desempenho observado;

(III) Avaliar por meio de um modelo matemático o efeito das variáveis de processo sobre o fluxo de CO_2.

Os resultados desta dissertação estão organizados da seguinte forma:

No capítulo 2, o módulo comercial contendo fibras ocas de (PP) é submetido ao processo de remoção de CO_2 utilizando água contendo NaCl como líquido absorvedor. Foi possível verificar experimentalmente quais variáveis de processo apresentam maior influência no fluxo de remoção de CO_2.

No capítulo 3, é escolhida uma condição de preparo para a síntese de fibras ocas de PVDF pela técnica de inversão de fases. As fibras ocas preparadas nesta dissertação são caracterizadas, quanto à permeância, à porosidade e à morfologia, por meio de permeação de N_2, picnometria de hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia por feixe de hélio Além disso, as fibras ocas de PVDF são submetidas

ao teste de desempenho e comparadas às fibras ocas do módulo comercial em relação à capacidade de remoção de CO_2.

No capítulo 4, é desenvolvido um modelo matemático através de balanço de massa de cada componente, considerando coordenadas cilíndricas, pela discretização da fibra oca em seções cilíndricas infinitesimais. O modelo é validado com os dados experimentais do capítulo 2. Cenários de simulação são propostos de modo a avaliar a influência das variáveis de processo no fluxo de remoção de CO_2, na área de transferência de massa e do coeficiente global de transferência de massa para que 99% do CO_2 seja removido.

No capítulo 5, é apresentada a avaliação geral das conclusões de cada capítulo e propostas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Membrana como Contactor na Remoção de CO_2: Influência das variáveis de processo

2.1 Resumo

Este capítulo tem como propósito apresentar os fundamentos sobre o processo de remoção de CO_2 utilizando membranas como contactores do tipo gás-líquido e estudar a influência de algumas variáveis operacionais na remoção de CO_2. São apresentados o conceito de extrator gás-líquido intermediado por membranas, a teoria envolvida na transferência de massa na remoção do CO_2 e uma revisão bibliográfica sobre as principais variáveis operacionais envolvidas no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas. Posteriormente, é detalhada a metodologia experimental para avaliar a influência da temperatura, da vazão e da composição do absorvente, além da pressão de entrada da corrente gasosa. Outrossim, os resultados desses testes são analisados e discutidos, visando determinar qual variável operacional tem maior influência no fluxo e na remoção de CO_2.

2.2 Membranas como Contactores

Normalmente, em processos de separação intermediados por membranas, estas são utilizadas como barreira seletiva permitindo livremente a passagem do componente desejado enquanto impede a passagem do indesejado. Nos contactores com membranas porosas, essas são utilizadas como fase intermediária entre fluidos com o propósito de se obter uma elevada razão área/volume, ou seja, área de troca em relação ao volume ocupado pelo equipamento. Nesse caso, a membrana atua apenas como interface entre duas fases e não influencia significativamente na permeação dos

componentes entre elas, ou seja, na seletividade [6].

De acordo com SIRKAR [8], os processos que utilizam apenas um tipo de membrana em um extrator fluido-fluido podem ser caracterizados pelo tipo e pela quantidade de interfaces presentes, como apresentado abaixo:

(a) Uma interface fluido-fluido estagnada;

(b) Uma interface fluido-fluido móvel;

(c) Uma interface fluido-sólido (estagnada ou móvel);

(d) Uma interface sólido-sólido;

(e) Duas interfaces fluido-fluido;

(f) Duas interfaces fluido-sólido;

(g) Três interfaces fluido-fluido; e

(h) Duas interfaces fluido-sólido com mais uma interface fluido fluido.

Nesse sentido, um extrator fluido-fluido intermediado por membranas pode ser entendido como um processo onde ocorre a transferência de massa entre duas fases que escoam em lados opostos de uma membrana porosa. Nesse processo não ocorre dispersão de uma fase na outra, devido à presença da membrana, cujos poros ficam preenchidos por um dos fluidos. A interface estagnada ocorre entre os fluidos na entrada dos poros da membrana [8]

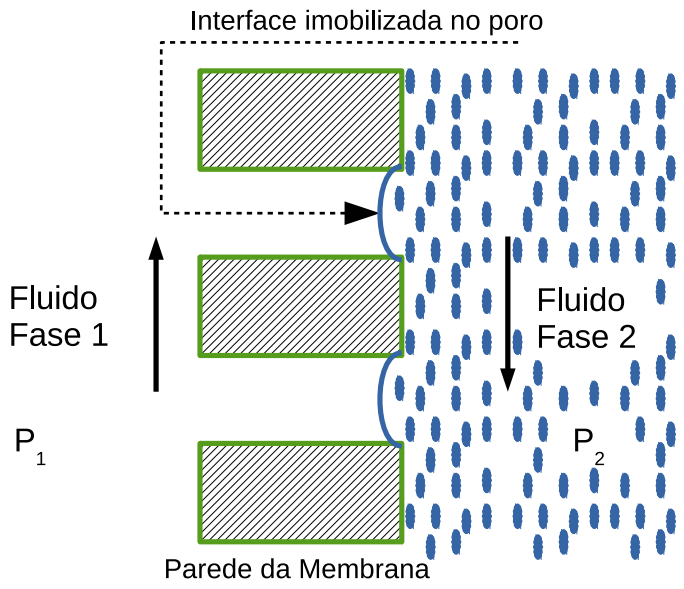


Figura 2.1: Interface gás/líquido estagnada nos poros de uma membrana (Adaptado de SIRKAR [8]).

Sendo assim, os contactores com membranas podem ser classificados como sendo um extrator intermediado por membranas onde ocorre uma interface fluido-fluido. Essa interface única pode ser criada por três tipos de fases: gás-líquido, líquido-líquido e líquido-fluido supercrítico, conforme apresentado na Figura 2.1. Os contactores com membranas utilizados na remoção de CO_2 de ar por um absorvente são, então, entendidos como um extrator gás-líquido.

2.2.1 Transferência de Massa

Na avaliação do processo de remoção de CO_2 do ar utilizando um extrator gás-líquido é imprescindível determinar o fluxo de CO_2, J_i(mol/m^2.s), transferido entre a corrente gasosa e a líquida. Genericamente, o fluxo de um gás é proporcional ao seu gradiente de potencial químico ($\nabla\mu_i$), como apresentado na equação 2.1, onde L_i é o coeficiente de proporcionalidade que relaciona a força motriz com o fluxo [6].

$$J_i = -L_i \nabla \mu_i \tag{2.1}$$

O gradiente de potencial químico pode ser escrito como função da pressão, da concentração e da temperatura de cada fase. Para o processo estudado, admite-se que o potencial químico é função apenas dos gradientes de concentração e de pressão [6].

A membrana não atua como uma barreira seletiva, mas como uma interface entre as fases líquida e gasosa. Diferentemente de outros processos com membranas, a transferência de massa em contactores com membranas ocorre pela difusão de uma ou mais espécies pelos poros da membrana. A difusão acontece, portanto, em fase gasosa ou em fase líquida [6].

Admite-se que a transferência de massa em um contactor com membrana pode ser dividida em quatro etapas consecutivas [9]:

(1) Difusão do(s) componente(s) do seio da fase gasosa para a superfície da membrana;

(2) Difusão do(s) componente(s) através dos poros da membrana;

(3) Dissolução do(s) componente(s) na fase líquida, ocorrendo absorção química ou física;

(4) Difusão do(s) componente(s) da superfície da membrana para o seio da fase líquida.

Utilizando a Figura 2.1 como referência, convenciona-se o fluido 1 como sendo o gás e o fluido 2 como o líquido. Com base nas etapas de transferência de massa, é

possível modelar o processo de remoção de CO_2 utilizando o modelo de resistências em série, contendo ao todo três resistências, conforme apresentado na Figura 2.2. A primeira delas é a resistência à transferência de massa do seio do gás até a membrana (R_{Gas}), em seguida a resistência que o componente encontra para difundir através da membrana (R_M) e a última é a resistência para o componente difundir da membrana até o seio do líquido (R_{Liq}).

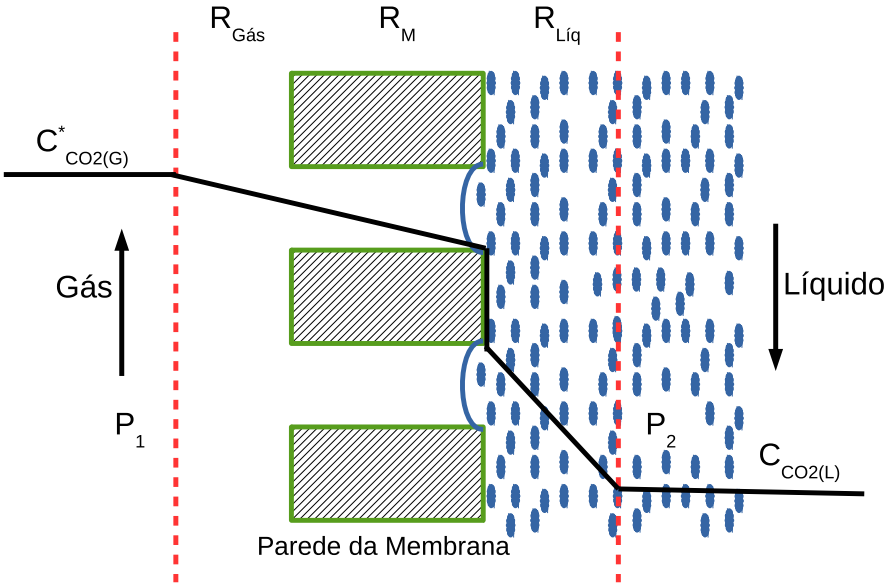


Figura 2.2: Modelo de resistências em série comumente utilizado para modelar a transferência de massa no processo de remoção de CO_2 em contactores com membranas.

$$J_i = \frac{1}{R_{Gas} + R_M + R_{Liq}} \Delta C_i \tag{2.2}$$

O fluxo de um componente i pode ser simplificado como sendo a diferença de concentração deste componente entre o gás e o líquido multiplicado pelo inverso somatório das resistências de cada etapa, conforme apresentado na equação 2.2. Mais detalhes quanto à modelagem matemática do processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas serão abordados no capítulo 4.

De acordo com WANG *et al.* [10], durante a operação do processo, os poros da membrana podem estar preenchidos pelo gás ou pelo líquido denominados de estado não molhado e molhado, respectivamente, de acordo com a Figura 2.3.

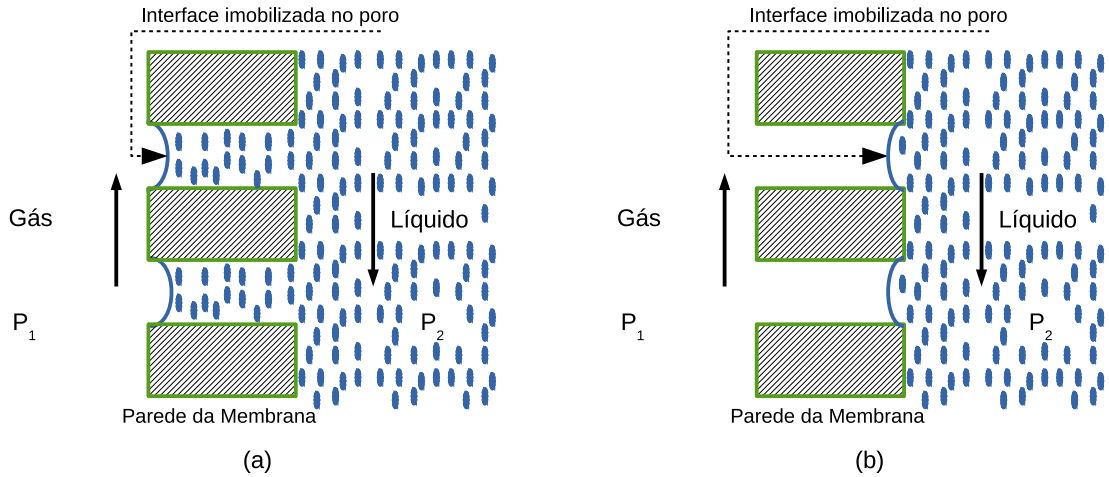


Figura 2.3: Interface gás/líquido representada nos estados de operação dos contactores: (a) molhado e (b) não molhado (Adaptado de WANG *et al.* [10]).

WANG *et al.* [10] constatou que a taxa de remoção de CO_2 no estado não molhado é seis vezes maior do que no estado molhado, uma vez que no estado molhado é adicionada à resistência à transferência de massa uma resistência adicional na membrana devido à difusão do gás no líquido, que está preenchedo os poros daquela. Nesse sentido, é preferível que o gás preencha os poros da membrana de modo a criar interface com o líquido no lado oposto da membrana, conforme apresentado na Figura 2.3 (b). A pressão do líquido deve ser mantida um pouco acima da pressão do gás a fim de evitar o borbulhamento de gás no líquido. Entretanto, é necessário evitar que a diferença de pressão entre as fases não exceda a pressão de ruptura para que não ocorra o molhamento dos poros [11].

Além da diferença de pressão aplicada, a escolha do material da membrana é de extrema importância para evitar o molhamento, conforme apresentado no item 3.2.5. Materiais hidrofóbicos evitam a entrada de água nos poros da membrana, ao passo que materiais hidrofílicos favorecem o molhamento.

A equação de Laplace, apresentada em 2.3, relaciona a diferença de pressão entre as fases com a tensão superficial do líquido (σ_L), com o ângulo de contato (θ) do líquido em relação ao material da membrana e com o diâmetro máximo de poro (d_{max}).

$$\Delta P = \frac{4\sigma_L \cos(\theta)}{d_{max}} \tag{2.3}$$

Estando a diferença de pressão entre as fases limitada à pressão de ruptura, a intensificação do processo deve ser alcançada pela manipulação das variáveis operacionais que afetam o gradiente de concentração, tais como a composição, a temperatura e a vazão do líquido, assim como a pressão, a composição e a vazão da corrente gasosa.

2.2.2 Módulos

Em extratores gás-líquido intermediados por membranas, a performance do processo está limitada não só pela resistência da membrana mas como também pela resistência dos fluidos adjacentes. Isso significa que, além da estrutura e do material da membrana, a distribuição espacial das fibras e configuração do módulo e do escoamento influenciam no bom rendimento do processo. Os módulos podem ser classificados em longitudinal ou transversal em função da configuração do escoamento dos fluidos.

Nos módulos transversais, as correntes de gás e líquido escoam de forma perpendicular. Esse tipo de módulo apresenta melhor desempenho em relação aos longitudinais em função do aumento da turbulência promovido pela geometria [4]. Entretanto, são módulos mais complicados de serem fabricados no laboratório.

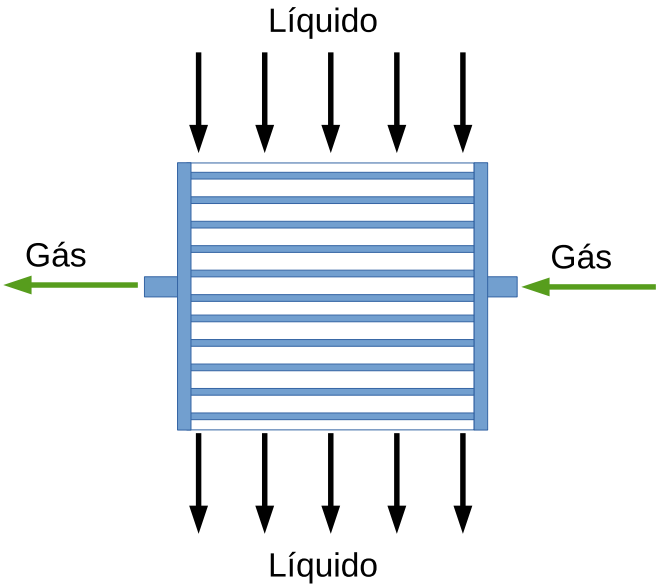


Figura 2.4: Módulo de fibra oca com escoamaneto transversal das fases: correntes gasosa e líquida escoam perpendicularmente.

Os módulos longitudinais podem ser caracterizados pelo escoamento das fases gasosa e líquida em lados opostos e em parelelo às fibras. As fases podem escoar tanto em co-corrente como em contra-corrente, conforme a Figura 2.5. Tanto o gás quanto o líquido podem escoar por dentro da fibra, lúmen, ou pelo casco do módulo. Esse tipo de módulo é bastante utilizado para o desenvolvimento de pesquisas por ser mais fácil e mais barato de ser fabricado [11].

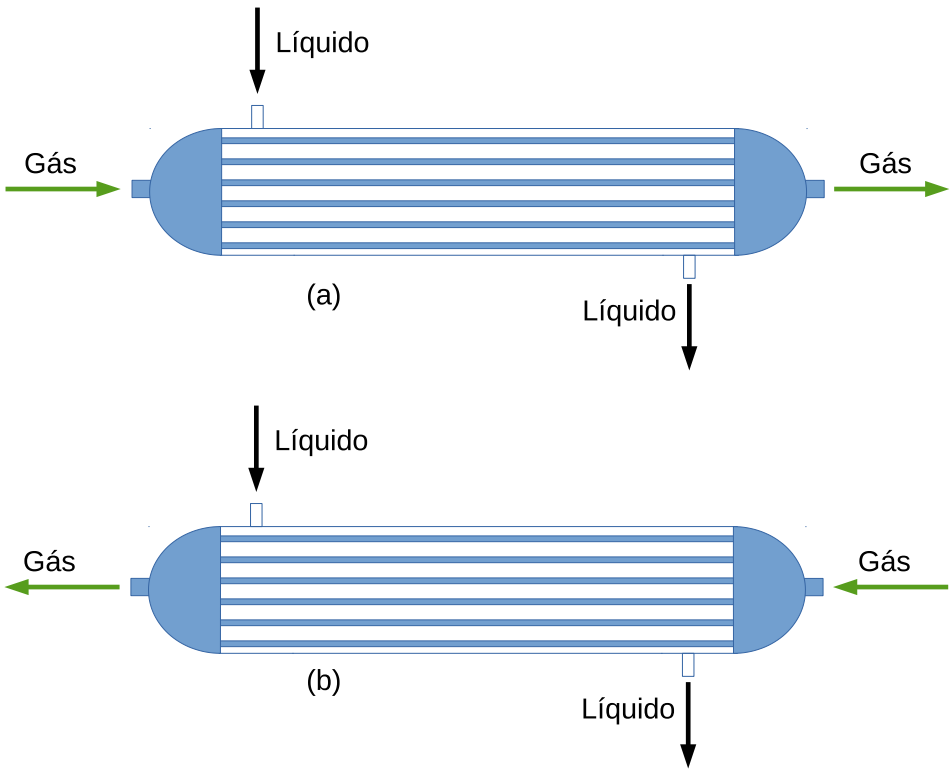


Figura 2.5: Disposição das correntes em módulo longitudinal: (a) co-corrente e (b) contra-corrente.

Por se tratar de um dispositivo do tipo casco-tubo, os módulos longitudinais apresentam duas regiões de escoamento, uma interna a fibra oca e outra externa. Para avaliação do tipo de escoamento, laminar ou turbulento, é necessário calcular o número Reynolds. A equação 2.4a, combinada com as equações 2.4b e 2.4c, pode ser utilizada para calcular o número de Reynols no casco do módulo e no interior da fibra, reséctivamente [12].

$$Re = \frac{\rho\, Dh\, v}{\mu} \tag{2.4a}$$

$$Dh = \frac{dm^2 - n\, df^2}{dm + n\, df} \text{ (Casco do Módulo)} \tag{2.4b}$$

$$Dh = df \text{ (Interior da Fibra)} \tag{2.4c}$$

onde Re é o número de Reynolds, $\rho[kg/m^3]$ é a densidade do fluido, $Dh[m]$ é o diâmetro hidráulico, $v[m/s]$ é a velocidade do fluido, $\mu[Pa.s]$ é a viscosidade do fluido, $dm[m]$ é o diâmetro do módulo, $df[m]$ é o diâmetro da fibra oca e n é o número de fibras contidas em um módulo.

2.2.3 Variáveis Operacionais do Processo

O fluxo e a remoção de CO_2 são conceitos importantes para que seja possível compreender a revisão bibliográfica sobre as variáveis operacionais do processo. O fluxo de CO_2 é entendido como sendo o fluxo de permeado de CO_2 através da membrana. A remoção de CO_2 é a redução percentual de CO_2 em relação à composição da alimentação.

Composição

O conhecimento das composições das fases envolvidas apresenta papel fundamental na investigação do processo de absorção de CO_2 intermediado por fibras ocas. Na maior parte das vezes, a mistura gasosa apresenta composição conhecida e inerente à corrente de saída de um processo anterior, ou até mesmo, ao ambiente em que o gás a ser tratado é retirado. Nesse sentido, a composição da fase gasosa pode ser considerada um parâmetro do processo, ou seja, a investigação ocorre pela avaliação das variáveis operacionais de processo que intensificam a remoção do CO_2 para uma dada composição da mistura gasosa. A Tabela 2.1 apresenta as composições das misturas estudadas por diversos pesquisadores. É possível perceber a variedade de composições de misturas estudadas.

Tabela 2.1: Compilação de alguns exemplos de misturas gasosas tratadas com absorção intermediada por fibras ocas como contactores (Em parte com levantamento de ZHANG *et al.* [13]).

Referências	**Misturas gasosas**
KANG *et al.* [14]	45-70% CO_2, 30-55% CH_4
LV *et al.* [15]	20% CO_2, 80% N_2 20% CO_2, 1,6% SO_2, 78,4% N_2
MARZOUK *et al.* [16]	9,5% CO_2, 90,5% CH_4
AMARAL *et al.* [17]	20% CO_2, 80% N_2
AL-MARZOUQI, 2009; AL-MARZOUQI et al., 2008,2008a	10%CO_2 , 90%CH_4
BORIUTH et al., 2013	12% CO_2, 88% N_2
CHABANON et al., 2013	14-15% CO_2, 85-86% N_2
CHEN et al., 2010, 2011	1-9,5% CO_2, 90,5-99% N_2
DEMONTIGNY et al., 2006	9,5-15,2% CO_2, 84,9-90.5 de ar
FAIZ e AL-MARRZOUQI, 2009	10% CO_2, 10% H_2S, 80% CH_4
FAIZ e AL-MARRZOUQI, 2011	5% CO_2, 5% H_2S, 90% CH_4
HOFF et al., 2004; HOFF and SVENDSEN, 2013	0-10% CO_2 , 90-100% N_2

Tabela 2.1: (continuação) Compilação de alguns exemplos de misturas gasosas tratadas com absorção intermediada por fibras ocas como contactores (Em parte com levantamento de ZHANG *et al.* [13]).

Referências	**Misturas gasosas**
KHAISRI et al., 2009	15% CO_2, 85% de ar
LIN et al., 2008, 2009, 2009a	1-15% CO_2, 85-99% N_2
LU et al., 2013	20% CO_2, 80% N_2
LV et al., 2009	40% CO_2, 60% N_2
LV et al., 2012	20% CO_2, 80% N_2
MARZOUK and AL-MARZOUQI, 2010	10% CO_2, 90% CH_4
MARZOUK et al., 2010a	9,5% CO_2, 90,5% CH_4
KHAISRI et al., 2011, 2011a; RAJABZADEH et al., 2009 SUN et al., 2005, 2007	CO_2 puro
SUN, 2005	25% CO_2, 75% N_2
ZHANG et al., 2010	CO_2 ($\leqslant$ 0,5) do ar

A absorção de um gás em um líquido pode ocorrer de duas maneiras: absorção física ou química. No segundo caso, ocorre reação química rápida e irreversível. Entretanto, podem acontecer casos mais complexos em que a reação química é reversível [18], como por exemplo a absorção de um gás ácido na água do mar. O rendimento do processo de remoção de CO_2, quando intermediado por membranas porosas, depende da afinidade que o gás apresenta em relação ao absorvente. Nesse sentido, é necessário escolher de forma sistemática o tipo e a composição química do absorvente [4].

Tabela 2.2: Compilação de alguns absorventes utilizados na remoção de contaminantes utilizando fibras ocas como contactores (Em parte com levantamento de AMARAL$_2$ [9]).

Referências	**Absorventes**
BHAUMIK et al., 1998; KUMAR et al., 2002 e 2003; MAVROUDI et al., 2003 e 2005; DINDORE et al., 2005a e 2005b; ATCHARIYAWUT et al., 2006; ZHANG et al., 2006 e2008; XU et al., 2008; AL-MARZOUQUI et al., 2008a; MARZOUK *et al.* [16]; AMARAL *et al.* [17]; AL-MARZOUQI *et al.* [19]	H_2O
NII et al., 1992; KREULEN et al., 1993; NISHIKAWA et al., 1995; RANGWALA, 1996; KUMAR et al., 2002 e 2003; DINDORE et al., 2005a; BOTTINO et al., 2006; AL-MARZOUQUI et al., 2008b; PARK et al., 2008; MARZOUK *et al.* [16]; AMARAL *et al.* [17]; AL-MARZOUQI *et al.* [19]	NaOH
KIM e YANG, 2000; YEON et al., 2005; BOTTINO et al.,2006; DEMONTIGNY et al., 2006; BOTTINO et al., 2008; YAN et al., 2007; ATCHARIYAWUT et al., 2007; AL-MARZOUQUI et al., 2008b; MARZOUK *et al.* [16]; LV *et al.* [15];	MEA

Tabela 2.2: (continuação) Compilação de alguns absorventes utilizados na remoção de contaminantes utilizando fibras ocas como contactores (Em parte com levantamento de AMARAL$_2$ [9]).

Referências	**Absorventes**
RANGWALA, 1996; AL-SAFFAR et al., 1997; FALK et al., 1997; KIM e YANG, 2000; WANG et al., 2005; ZHANG et al., 2006 e 2008; MARZOUK *et al.* [16]	DEA
QUI e CUSSLER, 1985b	TEA
NISHIKAWA et al., 1995; YAN et al., 2007; KANG *et al.* [14]	MDEA
MANDAL e BANDYOPADHYAY, 2006	(AMP + MEA)
YEON et al., 2005	(MEA+ TEA)
KIM e YANG, 2000; DEMONTIGNY et al., 2006	AMP[1]
ATCHARIYAWUT et al., 2007	NaOH + NaCl
KORIKOV e SIRKAR, 2005	KOH
NII et al., 1992; DINDORE et al., 2005c; AL-MARZOUQI *et al.* [19]	K_2CO_3
AL-MARZOUQI *et al.* [19]	K_2CO_3 + $KHCO_3$
DINDORE et al., 2004a e 2004b	$C_4H_6O_3$
WANG et al., 2002 e 2004; PARK et al., 2008	Na_2CO_3
IVERSEN et al., 1997; PARK et al., 2008	Na_2SO_3
YAN et al., 2007	PG
FERON e JANSEN, 2002	CORAL[2]

MARZOUK *et al.* [16] investigaram o efeito de diferentes tipos de absorventes no fluxo e na eficiência de remoção de CO_2 de uma mistura gasosa binária formada por CO_2 e CH_4. Os autores observaram que os absorventes químicos apresentam melhor desempenho do que os físicos, ou seja, apresentam maior fluxo e eficiência de remoção de CO_2. Em pressões baixas, até 10 bar, soluções de NaOH com concentração de 0,1 e 2 mol/L apresentaram, respectivamente, fluxo de CO_2 6 e 11 vezes maior

[1] AMP - 2-amino-2-metil-1-propanol
[2] CORAL - mistura sal e aminoácido produzido pela TNO

do que o da água destilada. Entretanto, com o aumento da pressão até 50 bar, a razão entre o fluxo de CO_2 entre absorventes químicos e físicos tende ao valor assintótico da unidade, ou seja, o aumento da pressão intensifica mais a absorção física do que a química. MARZOUK *et al.* [16] também observaram que o fluxo de CO_2 da água em circuito fechado (volume de absorvente constante durante todo o processo) é, aproximadamente, 10% menor do que o da água em circuito aberto (fase líquida sendo constantemente renovada durante o processo), independente do valor da pressão de alimentação do gás.

Ao compararem a absorção de CO_2 e H_2S em água destilada e em solução 0,5 mol/L de K_2CO_3, AL-MARZOUQI *et al.* [19] observaram, como era esperado, que o absorvente químico, à temperatura ambiente, aumenta a eficiência de remoção de CO_2 de 28% para 49% e a de H_2S de 48,5% para 97%. Os autores também investigaram o efeito da adição de K_2HCO_3 em soluções de K_2CO_3 e observaram que a remoção do CO_2 decresce mais do que a do H_2S. Esse efeito mais pronunciado para o CO_2 pode ser atribuido a dois fatores: i) a diminuição do pH da solução que afeta significativamente a taxa de absorção do CO_2 e ii) o efeito do íon comum, provocado pelos íons HCO_3^- presentes no líquido, inibe a absorção do CO_2.

Após análise da Tabela 2.2, é possível perceber que a maioria dos autores, no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas, utiliza na fase líquida um absorvente que necessita ser regenerado em uma etapa posterior. Sendo assim, esses processos enfrentam as mesmas restrições operacionais, tais como, elevados gastos energéticos na regeneração do líquido e o risco de contaminação da atmosfera por vapores tóxicos, dos processos convencionais [9].

Seria ideal que o processo ao ser operado em ambientes confinados utilizasse um absorvente que não fosse tóxico ou que não liberasse vapores tóxicos. Além disso, é preferível que o absorvente não necessite ser regenerado com a finalidade de diminuir uma etapa do processo ou até mesmo que não necessite ser estocado diminuindo o espaço físico utilizado. Para unir essas necessidades seria preciso que o CO_2 apresentasse um limite de solubilidade muito elevado no absorvente ou este pudesse ser produzido durante a operação do sistema.

A interação do CO_2 com a água ocorre conforme descrito pelas reações químicas 2.5 a 2.8. Esse conjunto de reações é denominado de sistema carbonato e mostra que o pH da água diminui à medida em que o CO_2 é absorvido. O equilíbrio do sistema carbonato em função do pH é apresentado na Figura 2.6. Em pH 8, valor típico da água do mar, o íon bicarbonato é a espécie que ocorre preferencialmente.

$$
\begin{cases}
CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)} & (2.5) \\
CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 & (2.6) \\
H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ & (2.7) \\
HCO^{3-} \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ & (2.8)
\end{cases}
$$

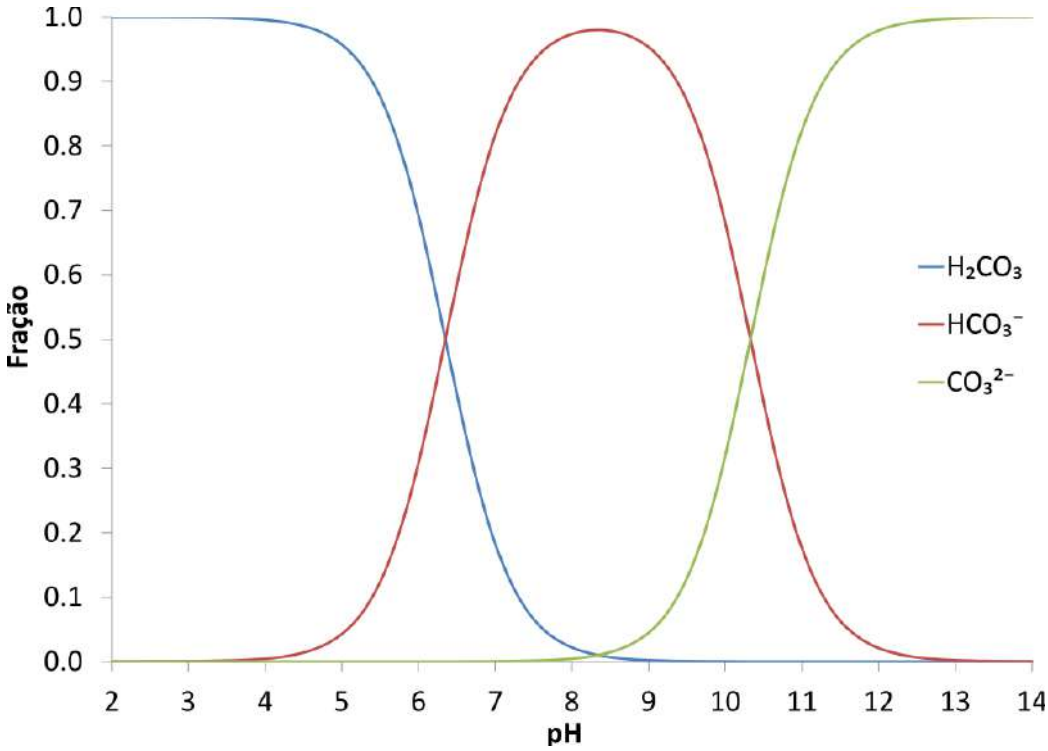


Figura 2.6: Equilíbrio ácido-base do CO_2 dissolvido em água.

Além disso, é necessário avaliar o efeito dos sais dissolvidos na água do mar, sendo o NaCl o que ocorre em maior proporção, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composição típica da água do mar (Adaptado de MILLERO *et al.* [20]).

Componente	**Proporção em relação ao teor de sais totais**
Cl^-	55,03%
Na^+	30,59%
SO_4^{-2}	7,68%
Mg^{+2}	3,68%
Ca^{+2}	1,18%
K^+	1,11%
HCO_3^-	0,41%
Br^-	0,19%
Outros	0,13%

ATCHARIYAWUT *et al.* [21] avaliaram o efeito da adição de NaCl, em solução aquosa de 1 mol/L de NaOH, na qualidade do CH_4 recuperado e no fluxo de remoção do CO_2 em um processo intermediado por fibras ocas micropororas de PVDF. O aumento da concentração do sal na fase líquida diminuiu a umidade do CH_4 recuperado, que pode ser explicado pela diminuição da atividade da água reduzindo a evaporação durante o contato gás-líquido. Entretanto, a presença de NaCl também diminui o fluxo de CO_2 como consequência do efeito de *salting out*, que é a diminuição da solubilidade dos gases no absorvente devido à competição entre os gases e os íons do sal pelo solvente.

SUN *et al.* [22] compararam o efeito da água do mar da costa ao sul de Dalian na China, com o da água destilada e de uma solução de NaOH, na remoção de SO_2 utilizando membranas de polipropileno (PP). O pH tanto da água destilada quanto da solução de NaOH foram ajustados em 8,35, mesmo pH da água do mar. Os autores observaram que para as mesmas condições operacionais a utilização da água salgada possibilita atingir valores de coeficiente de transferência de massa duas vezes maiores do que os valores medidos para a solução aquosa de NaOH. Esse efeito foi atribuído ao sistema carbonato que proporciona um efeito tampão possibilitando que a água salgada atinja melhores resultados do que a água destilada e a solução de NaOH, sem que aquela sature.

Levando em consideração o que foi exposto, é natural pensar na utilização da água do mar como absorvente em aplicações *off-shore*, uma vez que aquela está presente em abundância, não havendo a necessidade de ser estocada.

Pressão

A avaliação do efeito da pressão da corrente gasosa na remoção de CO_2 deve levar em consideração que a diferença de pressão operacional, entre as fases líquida

e gasosa, está limitada ao valor da pressão de ruptura.

O efeito do aumento da pressão da corrente gasosa na remoção de CO_2 em misturas com CH_4 foi avaliado por KANG *et al.* [14] utilizando módulos com fibras ocas de PVDF. As misturas continham 45% e 75% de CO_2 e foram submetidas a pressões de até 60 bar. Os autores observaram que a eficiência de remoção aumentou enormemente com o aumento da pressão, passando de 33,3% para 90% quando a pressão variou de 1 para 60 bar.

AL-MARZOUQI *et al.* [19] também observaram aumento na remoção dos contaminantes devido ao aumento da pressão da corrente gasosa ao avaliarem uma mistura contendo 2% de H_2S, 5% de CO_2 e 93% de CH_4. Os autores atribuiram esse resultado à maior solubilidade dos gases no absorvente devido ao aumento da pressão. Esse mesmo resultado foi apresentado por MARZOUK *et al.* [16] que investigaram uma mistura contendo 9,5% CO_2 e 90,5% de CH_4 em contato com diferentes líquidos absorvedores por meio de fibras ocas de poli(tereftalato de etileno) expandido (ePTFE) . Os autores observaram que independente da natureza de absorção do líquido, física ou química, o fluxo e a eficiência de remoção de CO_2 aumentam com a pressão. Entretanto, esse efeito é mais pronunciado para a absorção física do que para a absorção química.

O aumento da eficiência de remoção de CO_2 com relação ao aumento de pressão pode então ser atribuído ao aumento da concentração do CO_2 na interface gás-líquido [14]. O aumento da pressão de operação eleva a pressão parcial do gás e, consequentemente, promove aumento da concentração do CO_2 na interface gás-líquido, promovendo maior interação entre o CO_2 e o absorvente

Temperatura

O aumento da temperatura do absorvente promove aumento da taxa de reação e da difusão do gás na fase líquida. Em contrapartida, a solubilidade do CO_2 na fase líquida diminui e a taxa de evaporação aumenta [17].

AMARAL *et al.* [17] investigaram o comportamento do processo de remoção de CO_2, utilizando módulos de membranas microporosas (PP) e membranas compostas Poli(tereftalato de etileno)/Poliétersulfona - (PTFE /PES), dois líquidos absorvedores (água destilada e solução de NaOH 0,08M) e uma mistura contendo 20% de CO_2 e 80% de N_2, dentro da faixa de 10 a 40 °C. Em todos os casos o aumento da temperatura promoveu a diminuição do fluxo de CO_2. Os autores atribuem esse comportamento à diminuição da solubilidade do gás no caso da água e à predominância dessa diminuição frente ao aumento da taxa de reação e da difusão no caso da solução de NaOH.

AL-MARZOUQI *et al.* [19] utilizaram água destilada para investigar o efeito da temperatura do absorvente na absorção física de H_2S e CO_2, utilizando membranas

de poli(tetrafluoretileno-co-perflurinato alquil vinil éter (PFA). Os autores observaram o mesmo comportamento apresentado por AMARAL *et al.* [17], em que a eficiência de remoção e o fluxo de CO_2 dos contaminantes diminuiu com o aumento da temperatura.

Por outro lado, quando AL-MARZOUQI *et al.* [19] utilizaram uma solução de 0,5 mol/L de K_2CO_3, que é um absorvente químico, os autores observaram o inverso do que foi observado para a água destilada. Esse efeito é mais pronunciado para o CO_2 do que para o H_2S, uma vez que a absorção do CO_2 é mais lenta do que a do H_2S. O efeito positivo na taxa de reação da absorção do CO_2 na solução de K_2CO_3, efeito químico, é predominante frente à diminuição da solubilidade do gás na fase líquida, efeito físico.

Vazão

Os efeitos provocados pelo aumento da vazão de gás e de líquido são antagônicos. O aumento da vazão de líquido intensifica a remoção de CO_2, uma vez que diminui a resistência à transferência de massa na fase líquida, ao passo que, o aumento da vazão do gás provoca a queda da remoção, devido à diminuição do tempo de residência do gás no contactor.

AMARAL *et al.* [17] investigaram o efeito da vazão do absorvente utilizando dois módulos, um contendo fibras ocas microporosas de PP e o outro contendo fibras ocas compostas por uma camada densa de PTFE e uma estrutura microporosa de PES, e dois absorventes, água destilada e solução de NaOH 0,08M. Os autores expressaram seus resultados em termos do número de Reynolds e observaram que o aumento deste parâmetro, independente do módulo, resultou em aumento do fluxo e da remoção de CO_2. Esse resultado mostra que a resistência do líquido, que pode ser entendida pela diminuição da camada limite no líquido, diminui à medida que o número de Reynolds aumenta. Foi observado que o fluxo de CO_2 é mais sensível à variação do número de Reynolds quando a água destilada é utilizada, indicando que a resistência à transferência de massa na fase líquida é mais significativa para a absorção física do que para a química.

Ao avaliarem o efeito da vazão do líquido na remoção de CO_2 e SO_2, de misturas CO_2/N_2 e $CO_2/SO_2/N_2$, utilizando fibras ocas de PP e uma solução com 0,5 mol/L de MEA como absorvente, LV *et al.* [15] observaram o mesmo comportamento descrito por AMARAL *et al.* [17]. A remoção dos contaminantes aumenta à medida que a vazão do absorvente varia de 9 até 45 mL/min. A partir de 34 mL/min, o SO_2 é completamente removido devido à pequena quantidade inicial desse contaminante na mistura. Os autores também avaliaram a influência do SO_2 na remoção do CO_2 e observaram que a competição dos gases ácidos pela MEA diminui a eficiência de remoção do CO_2.

A vazão do gás também influencia na eficiência de remoção e no fluxo de CO_2 do processo. KANG *et al.* [14] avaliaram o efeito da vazão de entrada de uma mistura contendo 70% de CO_2 e 30% de CH_4 utilizando módulos com fibras de PVDF. Os autores observaram a diminuição da eficiência de remoção de CO_2 do processo resultante do aumento da vazão do gás. Ao mesmo tempo, o fluxo de CO_2 aumentou devido ao aumento da força motriz uma vez que a interface gás-líquido passou a ficar mais concentrada em CO_2. O fluxo variou de 0,81 x $10^{-3} mol/m^2.s$ para 1,9 x $10^{-3} mol/m^2.s$ quando a vazão variou de 0,45 L/min para 1,65 L/min.

LV *et al.* [15] observaram o mesmo comportamento descrito por KANG *et al.* [14] ao avaliarem o efeito da vazão do gás na remoção simultânea de CO_2 e SO_2. Apesar de a eficiência da remoção dos gases diminuir com a vazão, o fluxo dos componentes aumenta uma vez que o gradiente de concentração entre as fases gasosa e líquida aumenta. Os autores também atribuem o aumento do fluxo dos contaminantes, à redução da camada limite gasosa provocada pelo aumento da vazão de alimentação do gás. Foram utilizadas membranas de PP e MEA como absorvente, além de mistura contendo CO_2 e SO_2 balanceada com N_2.

MARZOUK *et al.* [16], investigando o efeito da vazão da corrente gasosa no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas de ePTFE , observaram que em pressões baixas, até 10 bar, o fluxo de CO_2 varia pouco com a vazão. Já ao utilizarem pressões mais elevadas, como 50 bar, os autores observaram que a vazão do gás apresenta papel fundamental no fluxo de CO_2 que aumentou com a vazão. Já a eficiência de remoção de CO_2 diminuiu com o aumento da vazão de gás, resultado de acordo com LV *et al.* [15] e KANG *et al.* [14]. Para as vazões de 200 e 800 mL/min o processo apresentou, respectivamente, 82 e 47% de eficiência de remoção.

Diante do levantamento bibliográfico, fica evidente a diversidade de efeitos provocados pelas variáveis de processo no fluxo permeado no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas. É necessário delimitar os valores dessas variáveis a serem avaliados. Diante disto, a temperatura, a vazão e a composição do absorvente, além da pressão do gás, foram avaliados tendo como referência um ambiente confinado operando no mar.

2.3 Metodologia Experimental

2.3.1 Materiais

Reagentes e Gases

(a) CO_2 - 99,99% de pureza, Linde;

(b) N_2 - 99,99% de pureza, Linde;

(c) NaCl PA - 99% de pureza, Vetec;

(d) NaOH PA - 98% de pureza, Vetec;

(e) Água destilada; e

(f) Aborvente: água destilada ou solução salina contendo 3,5% de NaCl, pH 8;

Módulo Contactor com Membranas

O módulo Fiberflo da empresa MinTech foi utilizado para avaliar as variáveis operacionais do processo de remoção de CO_2 em mistura gasosa de CO_2 com N_2. As características do módulo comercial utilizado são apresentadas na Tabela 2.4. O módulo é constituído por fibras ocas de polipropileno (PP) dispostas longitudinalmente, conforme apresentado na Figura 2.5.

Tabela 2.4: Especificação do módulo comercial da Minntech (dados fornecidos pelo fabricante)

	Parâmetros	FiberFlo
Fibra	Diâmetro externo, De (μm)	300
	Diâmetro interno, Di (μm)	240
	Material	PP
	Diâmetro médio de poros, dp (nm)	30
	Porosidade, ϵ (%)	30
	Tortuosidade, τ	2,6
Módulo	Comprimento útil do módulo, L (cm)	10
	Número de fibras, n	≈2200
	Área útil, A (m^2)	0,2
	Densidade empacotamento (m^2/m^3)	3947
	Diâmetro do casco, dm (cm)	2,54

2.3.2 Análise das misturas gasosas

As misturas gasosas foram analisadas em um cromatógrafo gasoso de bancada modelo CP 4900 da Varian. O método utilizado para as análises incorporava os parâmetros apresentados da Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Parâmetros utilizados no método de análise das correntes gasosas por meio de cromatografia gasosa

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

2.3.3 Desempenho do processo com membrana contactora

Descrição

O teste de desempenho para estudar o processo de remoção de CO_2 utilizando membranas em extratores gás-líquido consiste em avaliar a quantidade removida de CO_2 de uma mistura conhecida de gases. Os componentes da mistura são absorvidos por uma corrente líquida de acordo com sua afinidade física ou química com o absorvente empregado. A composição e a vazão da corrente gasosa de saída do processo são monitoradas por um cromatógrafo gasoso e um fluxímetro de bolhas, respectivamente. As medições são realizadas em intervalos de tempo fixo. Ao final de cada experimento é possível, após cálculos de balanço de massa, obter tanto o fluxo de CO_2 absorvido ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) quanto a remoção de CO_2(%) em relação à composição da corrente inicial do processo. A Figura 2.7 apresenta um fluxograma simplificado da unidade de bancada disponível no laboratório para a realização dos testes de desempenho.

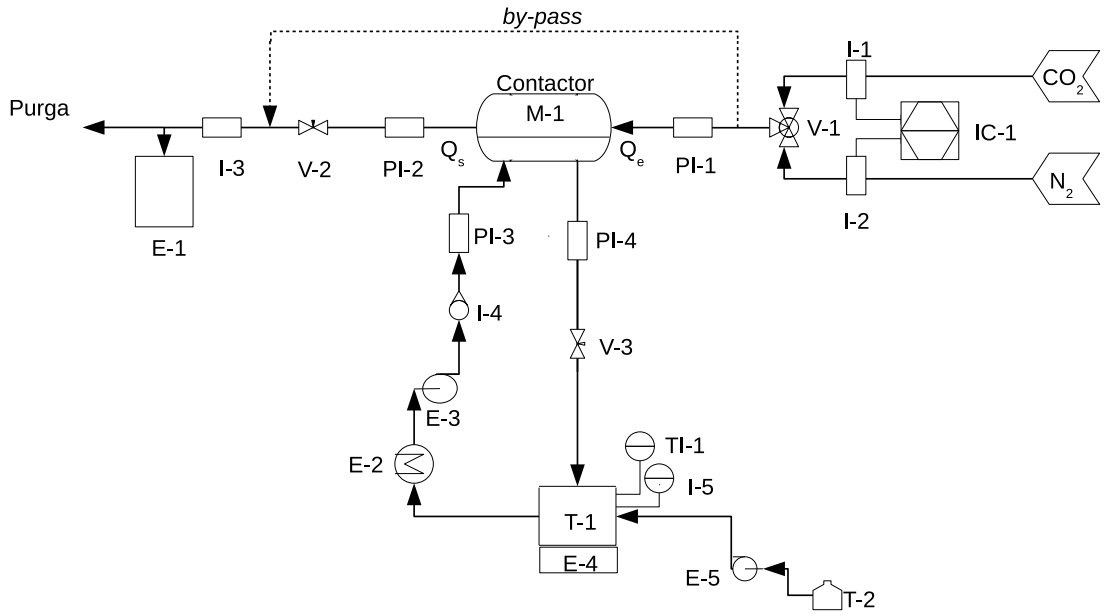


Figura 2.7: Fluxograma do aparato experimental utilizado no teste de desempenho para avaliar a remoção de CO_2

A unidade de teste é composta pelo módulo (M-1), tanque de acrílico (T-1), tanque para a solução de NaOH (T-2), computador (IC-1) para ajustar os medidores de vazão do gás e pelos equipamentos, instrumentos e válvulas listados abaixo:

- Equipamentos

  E-1 Cromatógrafo gasoso, MicroCG CP 4900, Varian (item 2.3.2);

  E-2 Banho térmico, Polystat,Cole-Parmer;

  E-3 Bomba de circulação do absorvente, bomba de engrenagens Gear Pump Drive, Cole-Parmer;

  E-4 Placa de agitação magnética, Framo, Gerätetechnik;

  E-5 Bomba dosadora, Titronic, Schott;

- Instrumentos

  I-1 Controlador de fluxo mássico para CO_2, 100 NmL/min, Brooks Instrument;

  I-2 Controlador de fluxo mássico para N_2, 100 NmL/min, Brooks Instrument;

  I-3 Medidor de vazão da corrente de saída do processo, fluxímetro de bolhas;

  I-4 Medidor de vazão da corrente líquida, KDS-120, Heinrichs Messtchinik;

  I-5 Medidor de pH do absorvente, pHmetro DM-22, Digimed.

TI-1 Sensor de temperatura do absorvente, Digimed

PI-1 Medidor de pressão da corrente gasosa de entrada, manômetro 0 - 2 bar, Famabras;

PI-2 Medidor de pressão da corrente gasosa de saída, manômetro 0 - 4 bar, Famabras;

PI-3 Medidor de pressão da corrente líquida de entrada, manômetro 0 - 2 bar, Famabras;

PI-4 Medidor de pressão da corrente líquida de saída, manômetro 0 - 4 bar, Famabras;

- Válvulas

V-1 Válvula para mistura dos gases puros, válvula de três vias, Swagelok;

V-2 Válvula para ajuste da pressão da corrente gasosa, válvula agulha, Hooke;

V-3 Válvula para ajuste da pressão da corrente gasosa, válvula micrométrica, Swagelok.

Inicialmente, o absorvente é adicionado no tanque de acrílico e bombeado em circuito fechado pelo sistema. O líquido ao sair do tanque passa por um banho térmico, utilizado para controlar a temperatura da solução absorvente, segue para o módulo extrator e retorna ao tanque. A cada novo experimento, o sistema é lavado com absorvente de modo a evitar resquícios de CO_2 no absorvente.

Enquanto o líquido não atinge a temperatura do experimento proposto, o gás é direcionado à purga por um *by-pass*, ou seja, sem passar pelo módulo. A composição da corrente de alimentação é ajustada utilizando controladores de fluxo mássico. A composição da corrente de alimentação foi analisada por cromatografia gasosa, pelo equipamento do item 2.3.2.

Quando a temperatura do experimento proposto é atingida, a corrente de alimentação é direcionada a passar pelo extrator de fibra oca. Nesse momento, as pressões das correntes líquida e gasosa são incrementadas até atingirem as pressões propostas para o experimento. É importante ressaltar que a diferença de pressão entre o gás e o líquido é mantida sempre em 0,2 bar, tendo o líquido a maior pressão. Pretende-se, com esse procedimento, evitar o molhamento da fibra oca e o borbulhamento de gás no líquido.

A composição e a vazão da corrente gasosa de saída do processo são analisadas a cada 5 minutos por cromatógrafo gasoso, descrito no item 2.3.2. A vazão é medida com o auxílio de um fluxímetro de bolhas e de um cronômetro.

Durante todo o experimento, o pH do absorvente foi monitorado com auxílio de um pHmetro (Digimed, modelo DM-22) e mantido em 8 pela adição de uma

solução de NaOH por meio de uma bomba dosadora. Todos os experimentos foram realizados com a corrente gasosa passando por dentro das fibras, lúmen, e com a corrente líquida passando por fora das fibras.

Cálculo do Fluxo e da Remoção

O fluxo de um componente da mistura foi calculado pela equação 2.9.

$$J_i = \frac{P}{R.T}\frac{Q_{i,e}.Y_{i,e} - Q_{i,s}.Y_{i,s}}{A} \tag{2.9}$$

onde J_i é o fluxo de remoção do componente i, P é a pressão da corrente gasosa, T é a temperatura da corrente gasosa, R é a constante universal dos gases, Q_i é a vazão do componente i e Y_i é a fração volumétrica do componente i na corrente gasosa. O subscrito e significa entrada do módulo ao passo que o subscrito s significa saída do módulo.

Já a remoção desse componente pode ser calculada pela equação 2.10.

$$R_i = \frac{Q_{i,e}.Y_{i,e} - Q_{i,s}.Y_{i,s}}{Q_{i,e}.Y_{i,e}} \tag{2.10}$$

onde R é a remoção do componente i, Q_i é a vazão do componente i e Y_i é a fração volumétrica do componente i na corrente gasosa.

Condições Investigadas

Com a necessidade de entender mais profundamente o comportamento da extração gás-líquido intermediada por membranas, foram propostas diferentes condições operacionais avaliando o efeito das seguintes variáveis de processo: pressão e composição da fase gasosa, assim como, temperatura, vazão e composição da fase líquida. A Tabela 2.6 resume os experimentos realizados.

Uma mistura modelo contendo 10% de CO_2 e 90% de N_2 será utilizada em detrimento de ar contaminado com o CO_2, devido à complexidade existente na avaliação do fluxo de CO_2 pela adição de mais componentes na mistura inicial.

Tabela 2.6: Experimentos propostos para avaliação do comportamento da extração gás-líquido de uma mistura modelo de CO_2/N_2 = 10%/90% e vazão de 100 mL/min, com membranas comerciais como contactores.

Experimento	Fase Gasosa	Fase Líquida			
	Pressão (bar)	Pressão (bar)	Composição NaCl (%)	Vazão (L/h)	Temperatura (°C)
1	2	2,2	3,5	20	10
2	2	2,2	3,5	20	20
3	2	2,2	3,5	20	30
4	2	2,2	3,5	50	10
5	2	2,2	3,5	50	20
6	2	2,2	3,5	50	30
7	1,5	1,7	3,5	20	10
8	3	3,2	3,5	20	10
9	2	2,2	0	50	10

O absorvente foi projetado o mais próximo das condições da água do mar. Nesse sentido, o pH do absorvente foi mantido em 8 durante os experimentos. Como o NaCl é o sal com maior concentração na água do mar, o teor de NaCl escolhido foi de 3,5% que representa o teor de sais totais comumente encontrado na água do mar. Além disso, a temperatura do líquido variou entre 10 e 30 °C por serem temperaturas encontradas na costa brasileira. As duas vazões escolhidas para o absorvente levam a escoamentos laminares com Reynolds inferiores a 100. Os valores de vazão foram escolhidos de modo a permitir um escoamento apreciável do líquido entre as fibras levando em consideração a alta densidade de empacotamento do módulo, em todos os casos ainda na faixa de regime laminar. Cabe salientar que valores maiores do número de Reynolds implicam em maior pressão de alimentação, a qual pode facilitar a intrusão do líquido nos poros da membrana. A pressão do gás escolhida respeita os valores típicos encontrados em ambientes confinados.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Teste de Desempenho

O comportamento típico do teste de desempenho de remoção de CO_2 ao longo do tempo é apresentado na Figura 2.8. Conforme pode ser observado na referida Figura, o fluxo e a remoção de CO_2 mantiveram-se estáveis, ao longo de todo o tempo de processo, indicando que não estava ocorrendo saturação da fase líquida.

Vale lembrar que durante todo o experimento o pH da fase líquida foi mantido em 8 pela adição de solução de NaOH.

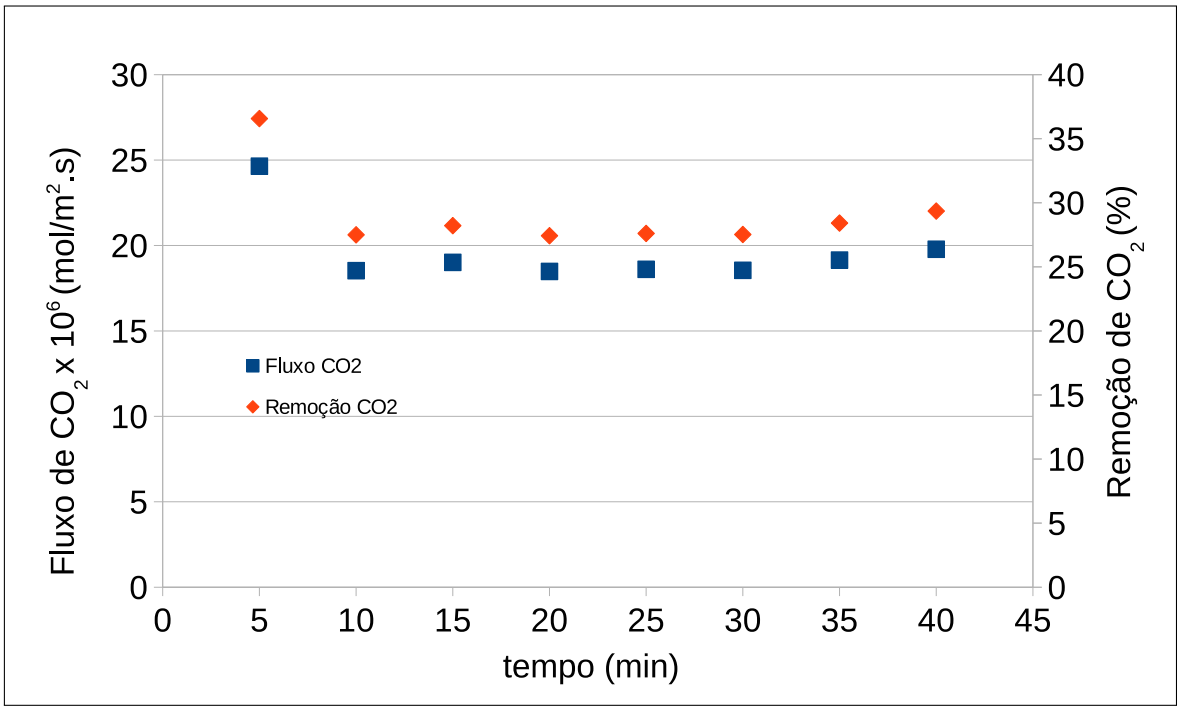


Figura 2.8: Fluxo de CO_2 ao longo do tempo de processo (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar; Q_l = 20 L/min; P_l = 2,2 bar; T_l = 10 °C; Teor de NaCl = 3,5%).

No teste apresentado pela Figura 2.8, a vazão da alimentação do gás foi ajustada e mantida em 100 mL/min e a vazão da corrente de saída do processo foi reduzida para 96 mL/min, tendo, portanto, permeado 4 mL/min do gás para a fase líquida. A concentração de CO_2 de 10% na alimentação foi reduzida para 7,4% na saída do módulo, mostrando que houve remoção de CO_2 da corrente gasosa como desejado. A remoção média obtida nesse teste foi de 29%. Observa-se, ainda, na Figura 2.8, que houve uma queda inicial no fluxo e remoção de CO_2, o que pode ser atribuído à estabilização dos perfis de concentração nas fases líquida e gasosa. Após a estabilidade do teste de desempenho ser comprovada, foi possível avaliar o efeito das seguintes variáveis de processo: vazão, composição e temperatura do líquido, além da pressão do gás.

Vazão

O efeito da vazão do absorvente no processo de remoção de CO_2 por meio de contactores com membranas foi avaliado empregando-se uma mistura de gás modelo à vazão de 100 mL/min e à pressão de 2 bar, assim como água do mar sintética

contendo 3,5% de NaCl à pressão de 2,2 bar e à temperatura de 10 °C. Os resultados são apresentados na Figura 2.9.

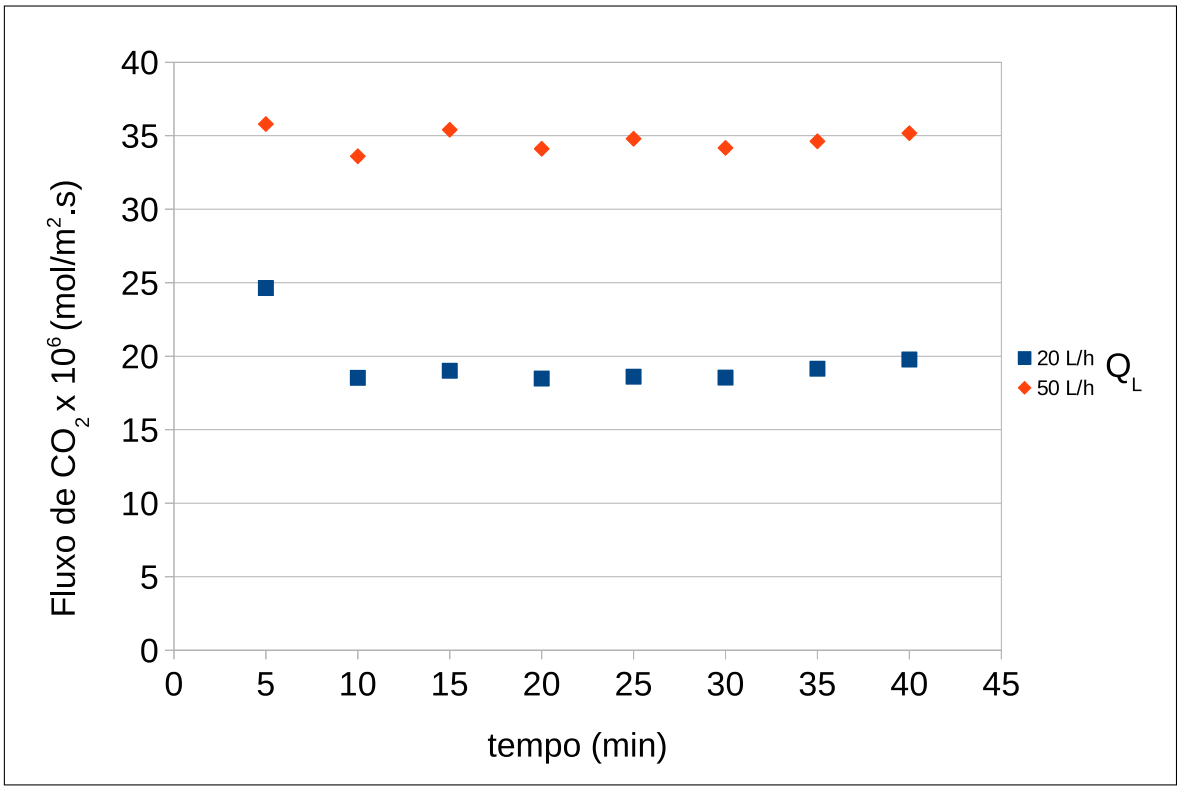


Figura 2.9: Efeito da vazão do absorvente (Q_L) no fluxo de CO_2 (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar).

A análise da Figura 2.9 indica que o fluxo de CO_2 cresce com o aumento da vazão de líquido. O fluxo médio passa de 19,59 x $10^{-6} mol/m^2.s$ para 34,71 x $10^{-6} mol/m^2.s$ quando a vazão aumenta de 20 para 50 L/h. Esse fato pode ser atribuído ao aumento da vazão da solução salina, que diminui a espessura da camada limite na fase líquida promovendo a diminuição da resistência à transferência de massa nessa fase e, portanto, aumentando a força motriz do processo. Além disso, o aumento da vazão intensifica a reposição do absorvente reduzindo a queda na concentração de NaOH no módulo de contactor.

Nas condições avaliadas, é possível considerar que o fluxo de CO_2 atingiu o regime permanente ao longo do tempo de processo para as duas vazões avaliadas. Isto mostra que mesmo com o aumento da vazão não ocorre saturação da fase líquida para o volume utilizado e que a correção de pH durante o experimento foi realizada de maneira controlada e satisfatória. A remoção de CO_2 foi de 29 e 51 % para as vazões de 20 e 50 L/h, respectivamente.

Pressão

Para avaliar o efeito da pressão do gás no fluxo de CO_2, foram mantidos contantes a vazão do gás em 100 mL/min, a vazão, a temperatura e a composição do líquido em 20 L/h, 10 °C e em 3,5% de NaCl, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 2.10.

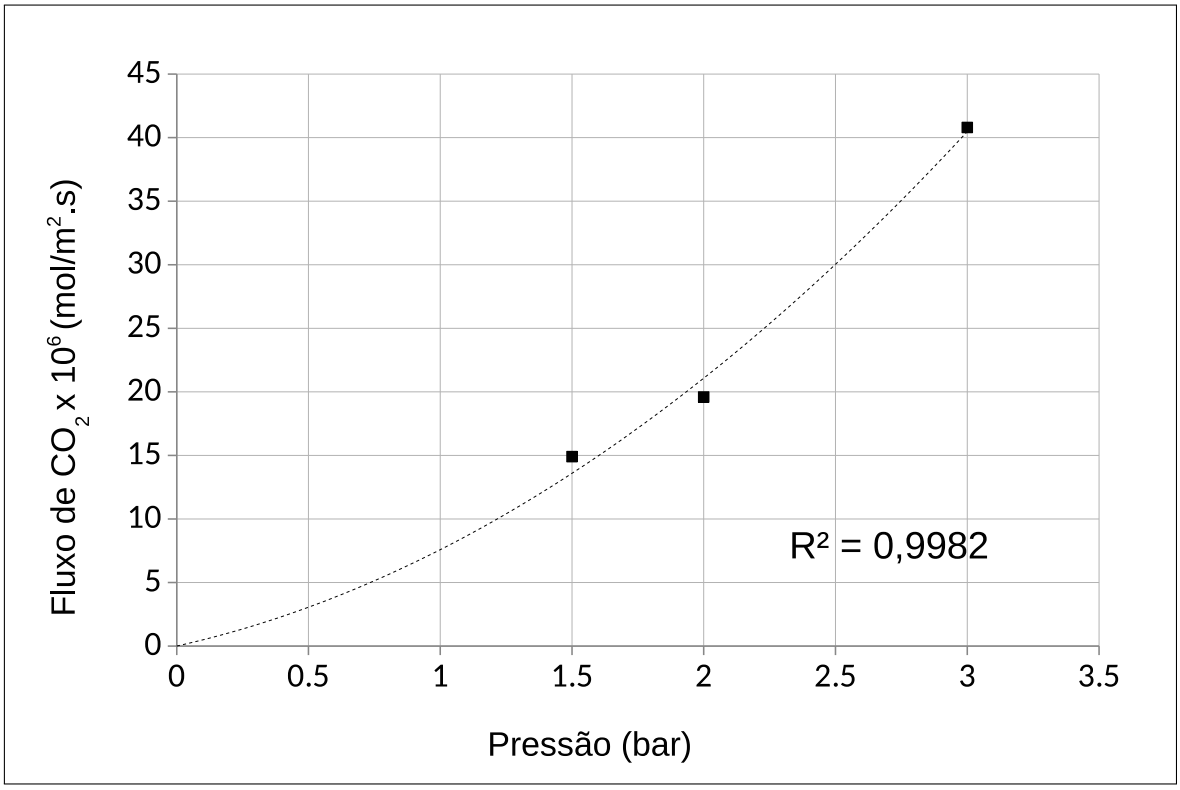


Figura 2.10: Efeito da pressão de entrada do gás no fluxo de CO_2 (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; Q_l = 20 L/h).

Como esperado, o fluxo de CO_2 aumentou com a pressão da fase gasosa. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da concentração do gás na interface gás-líquido, o que proporciona maior solubilidade do gás na fase líquida e um maior gradiente de concentração de CO_2 entre as fases. Em outras palavras, o aumento da força motriz, devido ao aumento da pressão, proporciona o crescimento do fluxo de CO_2.

Os dados experimentais, apresentados na Figura 2.10, podem ser aproximados por um polinômio do segundo grau, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9982. Sendo assim, o aumento da pressão promove um aumento não linear no fluxo de CO_2 através da membrana, o que pode ser causado pelo efeito simultâneo de aumento força motriz e de aumento da taxa de reação.

Temperatura

O efeito da temperatura no fluxo do CO_2 foi avaliado mantendo a vazão de gás em 100 mL/min e a concentração do absorvente em 3,5% m/m de NaCl. A vazão do líquido foi escolhida como parâmetro e avaliada em 20 e 50 L/h. Os resultados são apresentados da Figura 2.11.

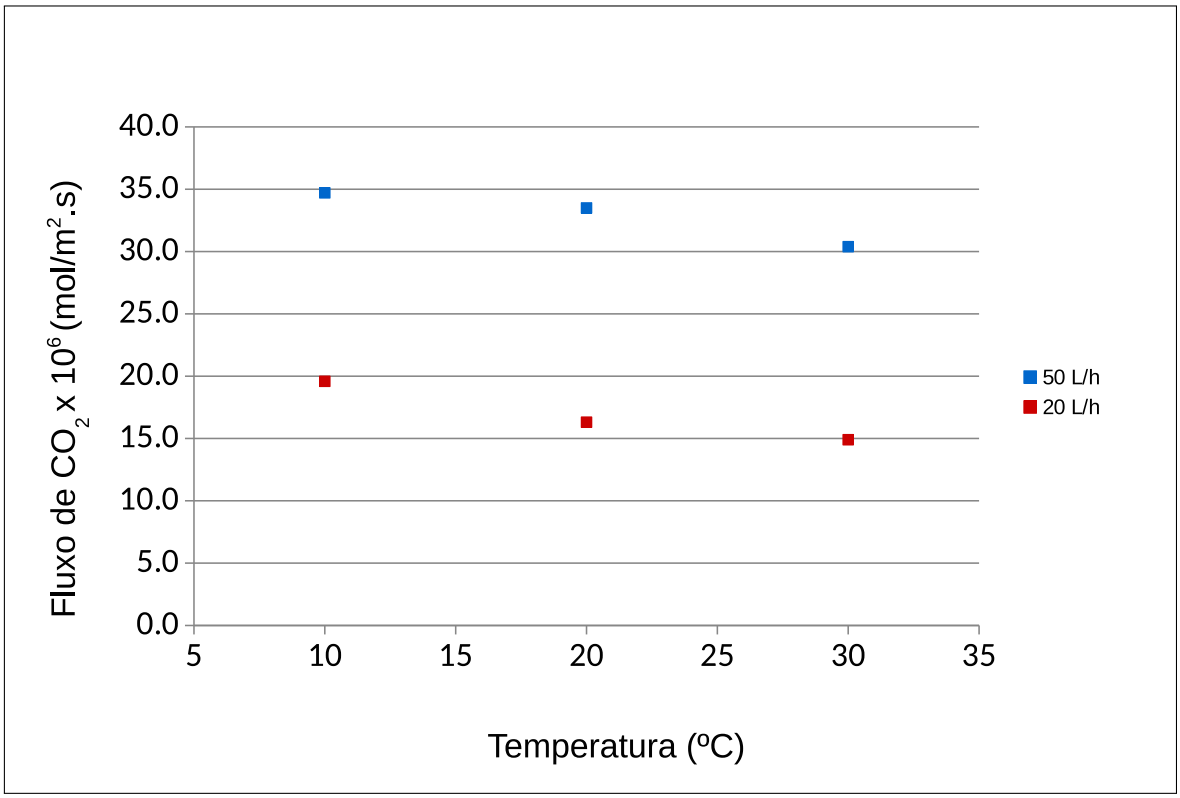


Figura 2.11: Efeito da temperatura do absorvente no fluxo de CO_2(10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar).

Foi observado que o aumento da temperatura diminui o fluxo de CO_2 para uma mesma vazão de líquido. Esse efeito pode ser atribuído à diminuição da solubilidade do gás no líquido. A solubilidade do CO_2 é de 45,6, 33,5 e 25,8 $mol/m^3.bar$ para 10, 20 e 30 °C, respectivamente, e pressão de 2 bar. O aumento da temperatura também provoca o aumento da taxa de reação química entre o CO_2 e o líquido absorvedor, a diminuição da viscosidade do líquido e o aumento da difusividade do gás no líquido. Todos esses efeitos induzem um aumento no fluxo de CO_2 e, portanto, amenizam o efeito da queda do fluxo devido a diminuição da solubilidade do gás no líquido.

Como já discutido anteriormente, o aumento da vazão de líquido promove um aumento no fluxo de CO_2. É importante notar que o aumento da vazão supera a diminuição da solubilidade do CO_2 no líquido devido ao aumento de temperatura. Sendo assim, o fluxo de CO_2 passa de 19,59 x $10^{-6} mol/m^2.s$ a 20 L/h e 10 °C para 30,39 x $10^{-6} mol/m^2.s$ a 50 L/h e 30 °C. A remoção de CO_2 correspondente a estas

condições variou de 22 a 51 %.

Presença do NaCl

Para avaliar o efeito da presença de NaCl no absorvente no fluxo e na remoção do CO_2 e do N_2, foram utilizadas as seguintes condições operacionais: vazão de 100 mL/min e pressão de 2 bar para o gás, assim como, vazão de 50 L/h, pressão de 2,2 bar e temperatura de 10 °C para o líquido. Os resultados são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Efeito da presença de NaCl no absorvente no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 2 bar; Q_l = 50 L/h; P_l = 2,2 bar).

Teor de NaCl (%)	Fluxo Médio de CO_2 x 10^6 $(mol/m^2.s)$	Remoção de CO_2 (%)	Fluxo Médio de N_2 x 10^6 $(mol/m^2.s)$	Remoção de N_2 (%)	Seletividade
0	46,56	69,10	10,66	1,76	4
3,5	34,71	51,51	0,14	0,02	254

A adição de NaCl no absorvente promoveu uma altíssima elevação da seletividade, apesar da redução tanto do fluxo de CO_2 quanto do fluxo de N_2. A seletividade pode ser entendida como a razão entre os fluxos de CO_2 e de N_2. A razão entre os fluxos de CO_2 e N_2 aumentou de 4 para 254 ao ser utilizado, respectivamente, água destilada e solução salina. Este resultado é explicado pelo efeito de *salting out*, isto é, a diminuição da solubilidade dos gases no líquido em função da adição de sal. O fluxo de CO_2 passou de 46,56 x $10^{-6} mol/m^2.s$ para 34,71 x $10^{-6} mol/m^2.s$ com a adição de sal. O fluxo de N_2 foi mais sensível à salinidade, variando duas ordens de grandeza, passando de 10,66 x $10^{-6} mol/m^2.s$ para 0,14 x $10^{-6} mol/m^2.s$. Apesar da diminuição do fluxo de CO_2, a adição de NaCl promoveu uma diminuição maior no fluxo de N_2. Esse efeito resultou em um aumento da seletividade da solução salina em relação à água destilada.

Vale lembrar que no trabalho de SUN *et al.* [22] os autores observaram que ao utilizar a água do mar como absorvente o fluxo de SO_2 foi superior aquele observado ao se utilizar apenas uma solução de NaOH. Mesmo com a presença de sais dissolvidos, a água do mar proporcionou melhor desempenho ao processo do que a solução de NaOH. Esse resultado, diferente do que foi observado nesta dissertação, é devido a presença do sistema carbonato que proporciona um efeito tampão na água do mar. Na água do mar sintética (3,5% NaCl e pH 8) esse efeito não é observado. É esperado, então, que a remoção de CO_2 seja mais eficiente ao utilizar a água do

mar propriamente dita.

2.5 Conclusões

- O comportamento do fluxo e da remoção de CO_2 é estável ao longo do teste de desempenho, uma vez que a correção de pH garante condições de absorção constantes ao longo do processo;
- O fluxo e a remoção de CO_2 aumentam com a vazão do absorvente e com a pressão de entrada da corrente gasosa, o que pode ser atribuído, respectivamente, à diminuição da resistência à transferência de massa e à maior solubilidade do CO_2 na fase líquida;
- O fluxo e a remoção de CO_2 diminuem com o aumento da temperatura do absorvente. Entretanto, esse efeito pode ser compensado pelo aumento da vazão do absorvente; e
- A adição de NaCl no absorvente provoca um elevadíssimo ganho de seletividade, embora às custas de uma redução do fluxo e remoção de CO_2.

Capítulo 3

Síntese e Caracterização de Membranas para Contactores Gás-Líquido

3.1 Resumo

Neste capítulo são apresentados conceitos sobre síntese de fibras ocas com base na termodinâmica e na cinética de precipitação de soluções poliméricas. Os métodos de síntese são apresentados com ênfase no método de inversão de fase por imersão-precipitação. As membranas são preparadas para serem utilizadas em contactores gás-líquido, nos quais a geometria de fibra oca é predominante. Neste sentido, algumas aplicações de fibras ocas em contactores com membranas são apresentadas, além dos principais materiais utilizados utilizados no preparo de fibras ocas. O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) por ser um material hidrofóbico com elevada resistência química foi escolhido para ser o material precursor da membrana sintetizada neste trabalho. Na caracterização da fibra oca, destaca-se a técnica de microscopia por feixe de hélio por permitir visualizar os poros nanométricos da superfície externa da fibra oca sem a necessidade de metalização do polímero. As fibras sintetizadas foram testadas quanto à remoção de CO_2 e os resultados comparados com os apresentados no Capítulo 2.

3.2 Fibras Ocas Aplicadas em Extrator Gás-Líquido

3.2.1 Síntese e Técnicas de Preparo

Diferentes técnicas de preparo de membranas são apresentadas na literatura [6], com destaque para as técnicas de sinterização, de inversão de fases, de bombardeamento de partículas (*track-etching*) e de estiramento. A primeira síntese de uma membrana anisotrópica, com possibilidade de aplicação industrial da membrana (dessalinização), foi realizada por Loeb e Sourirajan no início da década de 1960. Eles utilizavam a técnica para precipitar acetato de celulose em água.

Deste então, a técnica de inversão de fases é a metodologia mais utilizada para a pesquisa e o preparo, inclusive comercial, de membranas. No processo de inversão de fases, a precipitação do polímero pode ser causada por gradiente de temperatura, por imersão em banho de não-solvente, pela evaporação do solvente ou pela absorção de vapores de compostos também não-solventes para o polímero [23].

Dependendo do fator que causa a precipitação do polímero, o processo de inversão de fases pode ser dividido em dois tipos:

(I) Separação de Fases Induzida Termicamente - *Thermally induced phase separation* (TIPS): a precipitação do polímero é provocada pelo resfriamento da solução polimérica;

(II) Separação de Fases Induzida por Difusão - *Diffusion induced phase separation* (DIPS): o contato da solução polimérica com um vapor ou um líquido não-solvente para o polímero provoca a transferência de massa entre as fases, o que provoca a alteração na composição da solução polimérica ocasionando a precipitação do polímero. A inversão de fases por DIPS pode ocorrer de três maneiras diferentes, conforme ilustrado pela Figura 3.1 e descrito a seguir :

(a) Imersão-Precipitação: a precipitação da membrana ocorre após a imersão da solução polimérica no banho de precipitação contendo não-solvente para o polímero. O solvente é transferido da solução polimérica para o banho de precipitação e o não-solvente apresenta o fluxo inverso. Este processo recebe o nome de Separação de Fases Induzida por Não-Solvente (NIPS), do inglês *non-solvent induced phase separation*. A água, por apresentar baixo custo, é o não-solvente mais utilizado em banhos de precipitação, entretanto líquidos orgânicos, como etanol ou metanol, também poder ser empregados;

(b) Absorção de Vapor: a solução polimérica é submetida a uma atmosfera

rica em vapor de não-solvente para o polímero que difunde através do filme polimérico, causando a precipitação do polímero;

(c) Evaporação de Solvente: a precipitação da membrana ocorre pela evaporação de solvente volátil da solução polimérica. Nesse caso, a solução polimérica é composta por um solvente bastante volátil, um não-solvente muito pouco volátil ou praticamente não volátil e um polímero.

No processo de inversão de fases, a formação de membranas assimétricas é controlada tanto pela cinética do processo de transporte quanto pela termodinâmica da solução polimérica. A cinética de transferência de massa entre os componentes da solução polimérica e o banho de precipitação depende dos fluxos de entrada e saída de solvente e não-solvente, enquanto a termodinâmica desta solução está relacionada ao equilíbrio de fases desses componentes [5, 6, 23–25].

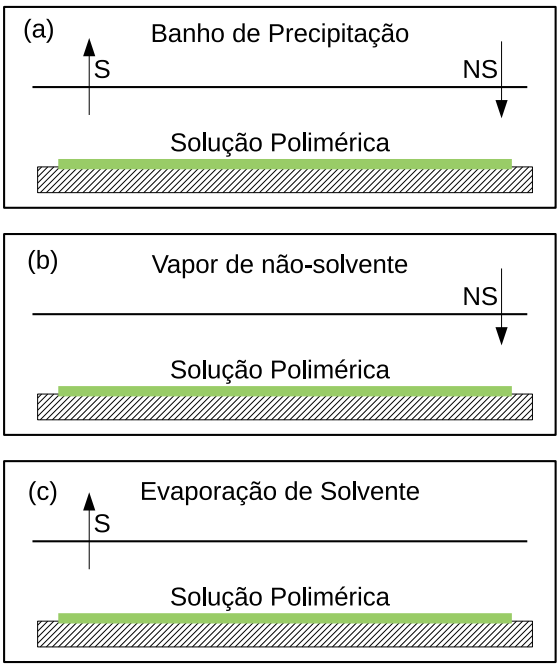


Figura 3.1: Ilustração dos fluxos de solvente e não-solvente durante o processo de formação de uma membrana por DIPS: (a) Imersão-Precipitação, (b) Absorção de Vapor e (c) Evaporação de Solvente (S - Solvente; NS - Não-Solvente para o polímero).

Nos processos de inversão de fases ocorre usualmente uma separação de fase líquido-líquido, na qual é formada uma fase rica em polímero que dará origem à matriz da membrana e uma fase pobre em polímero que irá formar os poros da membrana. A morfologia assimétrica da membrana é definida posteriormente de acordo com o mecanismo de solidificação.

3.2.2 Equilibrio de Fases em Soluções Poliméricas

A compreensão do processo de inversão de fases para a fabricação de membranas tem como base a termodinâmica de soluções poliméricas. A estabilidade da solução polimérica é atribuída à afinidade que o polímero apresenta em relação ao solvente utilizado.

A equação termodinâmica fundamental, equação 3.1, que permite avaliar essa estabilidade, relaciona a variação da energia livre de mistura (ΔG_m) com a variação da entalpia de mistura (ΔH_m) e com a variação da entropia de mistura (ΔS_m).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{3.1}$$

As condições necessárias e suficientes para que o sistema polímero-solvente (P/S) apresente estabilidade a temperatura e pressão constantes são:

$$\Delta G_m < 0 \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_i^2}_{T,P} > 0 \tag{3.3}$$

Caso uma dessas condições não seja satisfeita, o sistema divide-se em duas fases, uma delas rica em polímero, que dará origem a matriz, e outra pobre em polímero, que será removida da matriz gerando os poros da membrana. A separação de fases ocorre uma vez que a soma das energias livres de cada fase é menor do que a energia livre da mistura.

No processo de inversão de fases NIPS é necessário avaliar a estabilidade termodinâmica de um sistema ternário formado por polímero-solvente-não-solvente (P/S/NS). Para tanto, é necessário compreender diagramas de fase ternário, Figura 3.2, que são formados pela projeção dos pontos de inflexão da variação da energia livre de Gibbs de mistura com a concentração, à temperatura e pressão constantes (equação 3.4), sobre um diagrama ternário de concentração.

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_i}_{T,P} = \Delta \mu_i \tag{3.4}$$

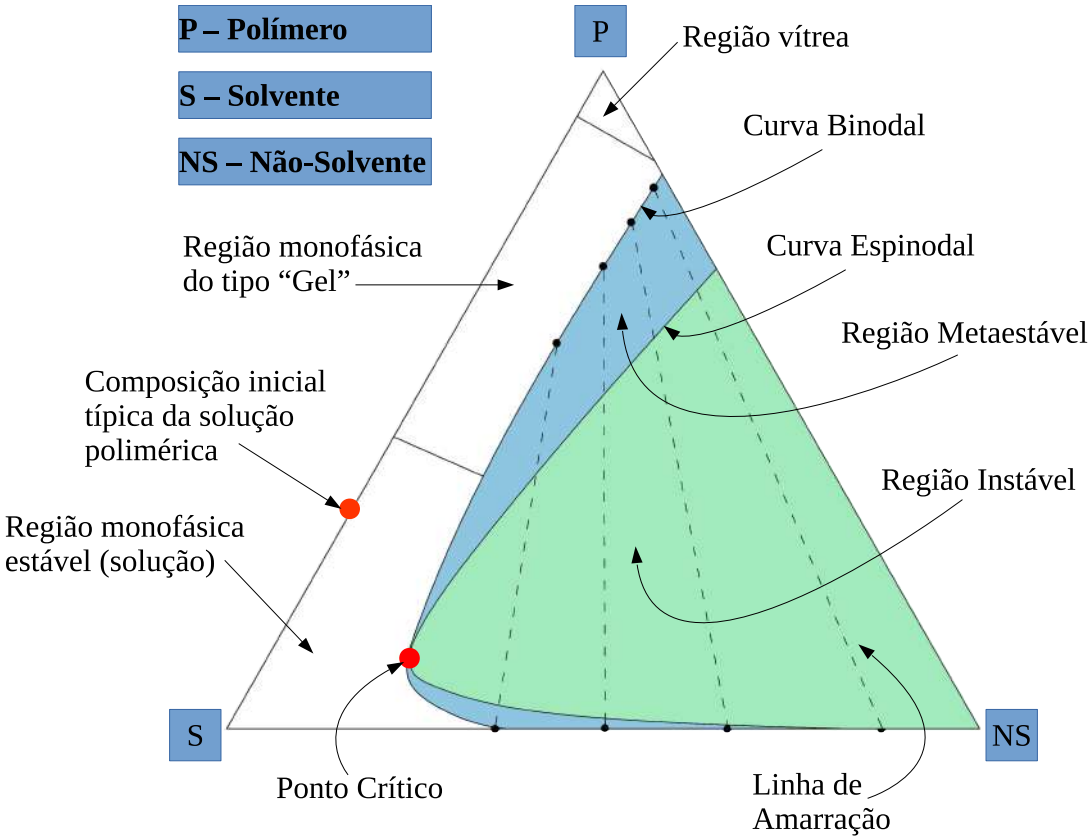


Figura 3.2: Diagrama de fases de um sistema ternário típico formado por polímero-solvente-não-solvente (P/S/NS) à temperatura e pressão constantes (Adaptado de BAKER [6]).

A Figura 3.2 ilustra um diagrama ternário típico de um sistema P/S/NS. A curva binodal é formada pela lugar geométrico dos pontos cuja primeira derivada da energia livre de Gibbs de mistura em relação à composição é igual a zero. A curva spinodal, por sua vez, é o lugar geométrico dos pontos cuja segunda derivada é igual a zero. A região monofásica pode ser dividida três: uma região líquida em que a solução polimérica apresenta baixa concentração de polímero, uma região similar a um "gel"com viscosidade mais elevada e uma região vítrea, com características de um sólido. A solidificação do polímero pode ocorrer por gelificação, vitrificação ou por cristalização. [6].

As regiões monofásica e bifásica ocorrem fora e dentro, respectivamente, da área delimitada pela curva binodal que representa o equilíbrio de fases do sistema ternário. A região bifásica é dividida em região metaestável, compreendida entre a curva binodal e espinodal, e instável, delimitada pela curva espinodal. As linhas de amarração determinam o equilíbrio de fases dentro da área bifásica onde ocorre a separação do sistema em uma fase rica em polímero e outra pobre em polímero. No ponto crítico (PC) a concentração dessas duas fases é igual. A fase que se encontra na curva binodal acima do ponto crítico apresenta maior concentração de polímero

do que aquela que se encontra abaixo. Sendo assim, ocorre a formação da membrana oriunda apenas da fase que se encontra acima do PC. [5, 6].

3.2.3 Trajetória de Separação de Fases

O diagrama ternário possibilita uma análise termodinâmica do sistema após a imersão da solução polimérica no banho de precipitação. Entretanto, para analisar a morfologia da membrana após o processo de inversão de fases é necessário entender a trajetória que o sistema percorre no diagrama ternário do ponto inicial até o final. Durante o processo de inversão de fases, uma fase enriquece em polímero e a outra empobrece. Sendo assim, a combinação dos efeitos termodinâmicos com efeitos cinéticos é de suma importância [5, 6].

As trajetórias de precipitação representam a variação temporal da composição do sistema P/S/NS e são utilizadas para auxiliar na avaliação da influência dos parâmetros de síntese na morfologia da membrana. Essas trajetórias são o resultado da combinação da transferência de massa dos componentes do sistema e do mecanismo de solidificação da fase rica em polímero. A Figura 3.3 ilustra trajetórias que podem ser percorridas durante a formação da membrana por meio da inversão de fases.

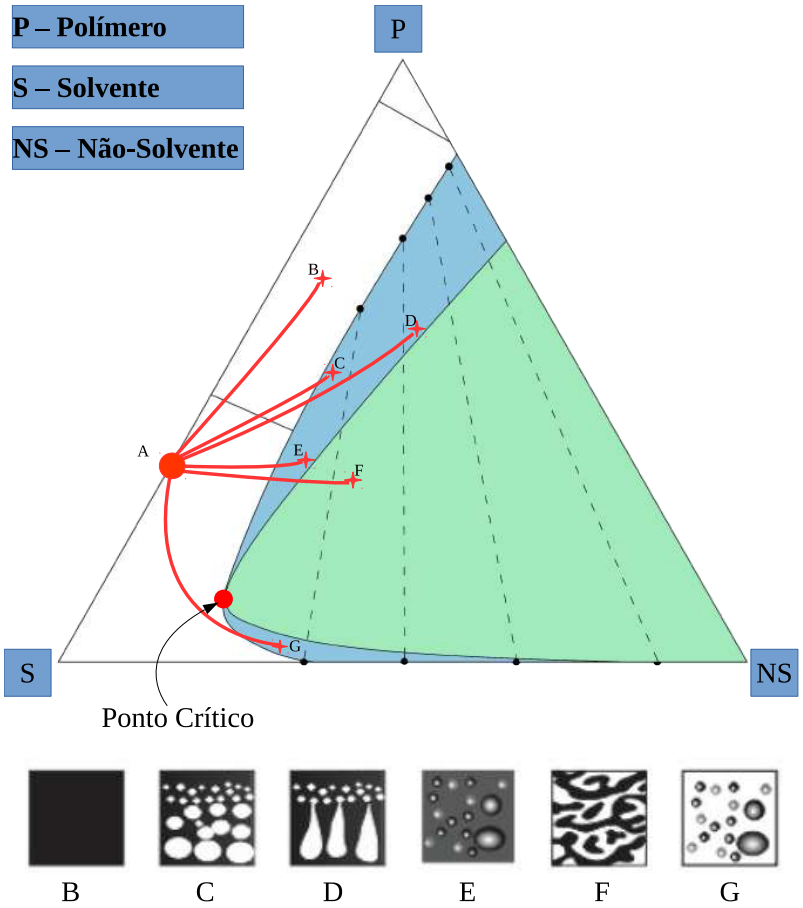


Figura 3.3: Trajetórias de precipitação e morfologias obtidas: densa (A-B); esponjosa (A-C); macrovazios (A-D); nodular (A-E); interconectada (A-F); látex (A-G). (Adaptado de BAKER [6]).

A trajetória A-B pode ser induzida caso a transferência de massa entre solvente e não-solvente seja muito pouco intensa ou havendo evaporação do solvente do sistema, resultando em membranas densas isotrópicas. A separação de fases ocorre na região monofásica devido ao aumento da concentração polimérica.

A trajetória A-C, conhecida como precipitação com atraso [26, 27], favorece a separação de fases líquido-líquido por meio do mecanismo de nucleação e crescimento. Este mecanismo consiste na formação de uma fase dispersa, composta pela fase pobre em polímero, no interior de uma fase contínua rica em polímero. Os núcleos dispersos tendem a coalescer de modo a diminuir a energia livre de Gibbs do sistema. A estrutura obtida através da trajetória A-C é do tipo esponjosa, cujos poros podem ou não ser interconectados [6].

Ao contrário da precipitação com atraso, as trajetórias A-E, A-D e A-G representam uma separação de fases instantânea que consiste na rápida entrada (t $<$ 1 s) do sistema na região binodal sem que haja penetração na região espinodal. A morfologia formada quando o sistema percorre a trajetória A-E é do tipo nodular

e está associada à nucleação da fase rica em polímero. Por outro lado, outra morfologia pode ser obtida quando o sistema percorre a trajetória A-D, dessa vez com macrovazios, ou seja, poros grandes e alongados. Quando inúmeros macrovazios estão presentes na estrutura apresentam uma forma alongada cilíndrica ou digitiforme (*fingerlike*). Por outro lado, os macrovazios podem apresentar formato de gotas quando poucos estão presentes na estrutura da membrana [6].

Apesar de ser uma precipitação instantânea, quando a concentração de polímero na solução inicial é muito baixa, o sistema atinge a região metaestável abaixo do ponto crítico (PC) pela trajetória A-G . A separação de fases ocorre por nucleação e crescimento da fase rica em polímero dispersa na fase pobre. O material formado tem aspecto de um látex e, portanto, apresenta baixa resistência mecânica.

Quando há precipitação da membrana dentro do limite espinodal, representado pela trajetória A-F, ocorre a segregação de duas fases espontaneamente, obtendo-se como resultado uma estrutura tridimensional contínua interconectada contendo proporções iguais de ambas as fases. Segundo VAN DE WITTE *et al.* [28] em processos DIPS, ou seja, imersão-precipitação (NIPS), absorção de vapor ou evaporação de solvente, a separação espinodal é normalmente desfavorecida, e vai depender da presença de agentes especiais (aditivos).

As trajetórias acima descritas representam o caminho que o sistema P/S/NS pode seguir até atingir a morfologia final da membrana. Durante o processo de formação da membrana diversas trajetórias diferentes podem acontecer em diversos pontos da membrana, gerando estruturas anisotrópicas ao longo da espessura. Geralmente a camada superficial da membrana precipita de forma mais rápida, funcionando como resistência à transferência de massa para as camadas mais internas. A precipitação lenta na subcamada favorece o crescimento dos poros nesta região. [5, 6].

3.2.4 Fibras Ocas

O processo em que a precipitação ocorre por imersão em um banho de não solvente, NIPS, é comumente empregado na conformação de membranas cilíndricas do tipo fibra oca. Para atingir a morfologia desejada é necessário utilizar uma extrusora com orifícios concêntricos, nos quais escoam externamente a solução polimérica e por dentro o líquido interno, conforme ilustrado na Figura 3.4.

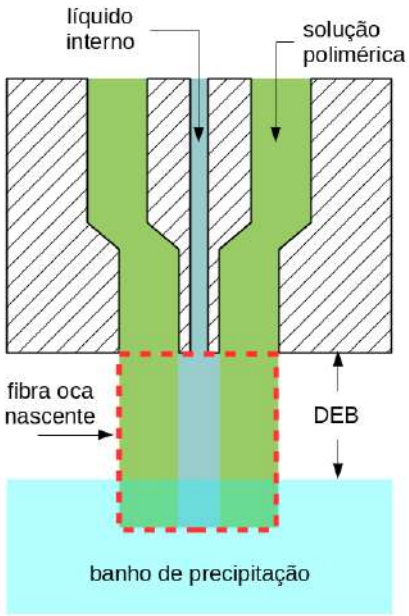


Figura 3.4: Geometria da extrusora com dois canais de escoamento para injeção de líquido interno e de solução polimérica, onde DEB é a distância entre o banho e a extrusora.

Os parâmetros de extrusão são fatores cruciais que devem ser controlados durante o preparo da fibra oca. Tais parâmetros incluem a proporção de polímero, de solvente e de aditivos utilizados para o preparo da solução polimérica, composição do banho de precipitação externo e do líquido interno, assim como a temperatura destes e da solução polimérica; além da vazão tanto do líquido interno como da solução polimérica. A distância entre a extrusora e o banho de precipitação (DEB) e a velocidade de recuperação da fibra oca também são parâmetros importantes [6].

Nesse processo, ocorrem duas frentes de precipitação, uma que é externa à fibra e está em contato com o banho de precipitação e outra que é interna a fibra e está em contato com o líquido interno. A combinação de todos os parâmetros citados anteriormente acabam determinando a morfologia final da fibra oca.

3.2.5 Materiais

A maior parte das membranas comerciais são fabricadas com materiais poliméricos. Sendo assim, os polímeros devem possuir estabilidade térmica dentro de uma larga faixa de temperatura e estabilidade química em diferentes valores de pH. Atrelado a esses dois aspectos, os polímeros devem possuir elevada resistência mecânica [23]. Diversos polímeros são utilizados na fabricação de fibras ocas para aplicações variadas, não sendo utilizados exclusivamente em contactores com membranas para a remoção de CO_2. FENG *et al.* [29] relacionaram cerca de 14 polímeros

como os mais utilizados no preparo de fibras ocas, tais como: Acetato de Celulose (CA), Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), Poliétersulfona (PES), Poliéterimida (PEI), Polipropileno (PP), Poliétercetona (PEK), Polidimetilsiloxano (PDMS), Polianilina (PAni), Poli(tetra fluor etileno) (PTFE), Poli(4-metil-1-penteno) (PMP), Poli(etileno-co-vinil álcool) (EVOH), Poliacrilonitrila (PAN), Poli(4-vinilpiridina) (P4VP), Poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorproprileno) (PVDF-HFP).

Os materiais utilizados em fibras ocas aplicados em contactores com membranas devem evitar o molhamento, conforme apresentado na Figura 2.3, de modo a não prejudicar o desempenho do processo. Além do controle da diferença de pressão entre a corrente líquida e gasosa, conforme mencionado no item 2.2.1, a escolha do material da membrana é fundamental para evitar o molhamento [10].

Como a maioria dos absorventes utilizados em remoção de CO_2 é aquoso, materiais hidrofóbicos dificultam a entrada da água nos poros da fibra oca. O aumento do caráter hidrofóbico contribui para o aumento da pressão de ruptura conforme previsto na equação de Laplace (equação 2.3), em que pressão de ruptura é diretamente proporcional ao cosseno do ângulo de contato entre o líquido absorvedor e o material da membrana.

Os polímeros mais empregados no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com fibras ocas são o polipropileno (PP) e poli(tetra fluor etileno) (PTFE). Entretanto, algumas desvantagens em relação a estes polímeros podem ser destacadas: o PTFE, apesar de possuir grande hidrofobicidade, apresenta elevado custo de produção e o PP, apesar de ser mais barato e amplamente encontrado comercialmente, apresenta baixa resistência química aos líquidos absorvedores comumente utilizados [4].

Na busca por um material que seja uma alternativa aos polímeros anteriormente mencionados, diversos autores utilizam o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) na fabricação de fibras ocas a serem aplicadas em contactores com membranas. Nas últimas décadas, o PVDF tem despertado bastante interesse dos pesquisadores devido à elevada estabilidade aos produtos químicos agressivos utilizados para limpar as membranas e considerável resistência térmica.

3.2.6 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O PVDF é um polímero bastante utilizado na fabricação de fibras ocas. O referido polímero apresenta em sua estrutura básica dois átomos de flúor, conforme apresentado na Figura 3.5. O PVDF é amplamente utilizado na confecção de fibras ocas aplicadas em contactores com membranas, uma vez que apresenta elevada resistência química e forte caráter hidrofóbico.

Dessa maneira, os autores investigam a aplicação desse material em processos

utilizando líquidos absorvedores agressivos quimicamente de modo a evitar as modificações da natureza química e morfológica da fibra. Além disso, a hidrofobicidade do PVDF evita que os poros da fibra oca molhem, de modo a não haver perda de eficiência no processo de remoção de gases discutido no capítulo 2.

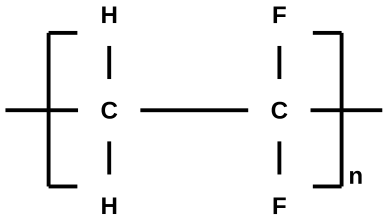


Figura 3.5: Fórmula química mínima do poli(fluoreto de vinilideno) - (PVDF).

GHASEM *et al.* [30] avaliaram o efeito da concentração de PVDF na solução polimérica no fluxo de CO_2 puro em fibras ocas usadas como contactores, utilizando uma solução de 0,5M de NaOH como líquido absorvedor. As fibras ocas foram fabricadas pelo processo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS), utilizando soluções poliméricas com concentração de polímero variando de 25 a 34%. A triacetina (1,2,3-triacetoxipropano) foi utilizada tanto como líquido interno quanto como solvente no preparo da solução polimérica. Com o aumento da concentração do polímero, a fibra oca confeccionada apresentou diminuição do tamanho médio de poro e da porosidade, por outro lado, houve aumento da pressão de entrada de líquido. As fibras fabricadas com concentrações de PVDF de 30, 32 e 34% apresentaram uma pele densa, ao passo que aquela fabricada com 28% de polímero apresentou superfície externa porosa. A concentração de 25% de PVDF produziu fibras com pouca resistência mecânica e com propriedades de transporte (fluxo e seletividade) reduzidas. Além disso, os autores observaram que o fluxo de CO_2 diminuía conforme aumento da concentração de PVDF na solução polimérica, sendo consequência da diminuição tanto da porosidade superficial efetiva quanto do diâmetro médio de poros. O melhor desempenho foi apresentado pela membrana sintetizada com solução contendo 28% de PVDF, cujo fluxo de CO_2 puro foi de 2,9 x $10^{-3} mol/m^2.s$.

A utilização de aditivos na solução polimérica empregada na confecção de fibras ocas tem por objetivo modificar a morfologia obtida por influência na cinética de formação da membrana. Os aditivos podem ser um sal, uma molécula orgânica com baixa massa molecular, desde que sejam removidos durante a formação da membrana. NAIM *et al.* [31] investigaram como a concentração de LiCl na solução polimérica afeta tanto a morfologia quanto a performace de fibras ocas de PVDF aplicadas em remoção de CO_2, utilizando uma solução de dietanolamina (DEA) como líquido absorvedor. O processo avaliado consiste no inverso do apresentado no capítulo 2, ou seja, trata-se da regeneração do líquido absorvedor, também conhe-

cido como processo de *stripping*. A concentração de PVDF na solução polimérica foi mantida em 17%, ao passo que a concentração do aditivo variou até 5%. Os autores observaram que a morfologia da membrana ao longo da espessura variou com o acréscimo do aditivo. A fibra produzida apenas com PVDF apresentou predominância da morfologia com macroporos digitiformes (*fingerlike*). Já as fibras com acréscimo de LiCl apresentaram poros digitiformes apenas na região próxima à superfície externa da fibra oca e predominância da morfologia esponjosa na parte interna da fibra. Além da modificação da morfologia, o aditivo promoveu diminuição do tamanho médio de poros, os valores obtidos foram de 430, 20 e 14 nm, respectivamente, para uma solução sem aditivo e para 3 e 5% de LiCl na solução polimérica. A variação da morfologia pode ser observada na Figura 3.6.

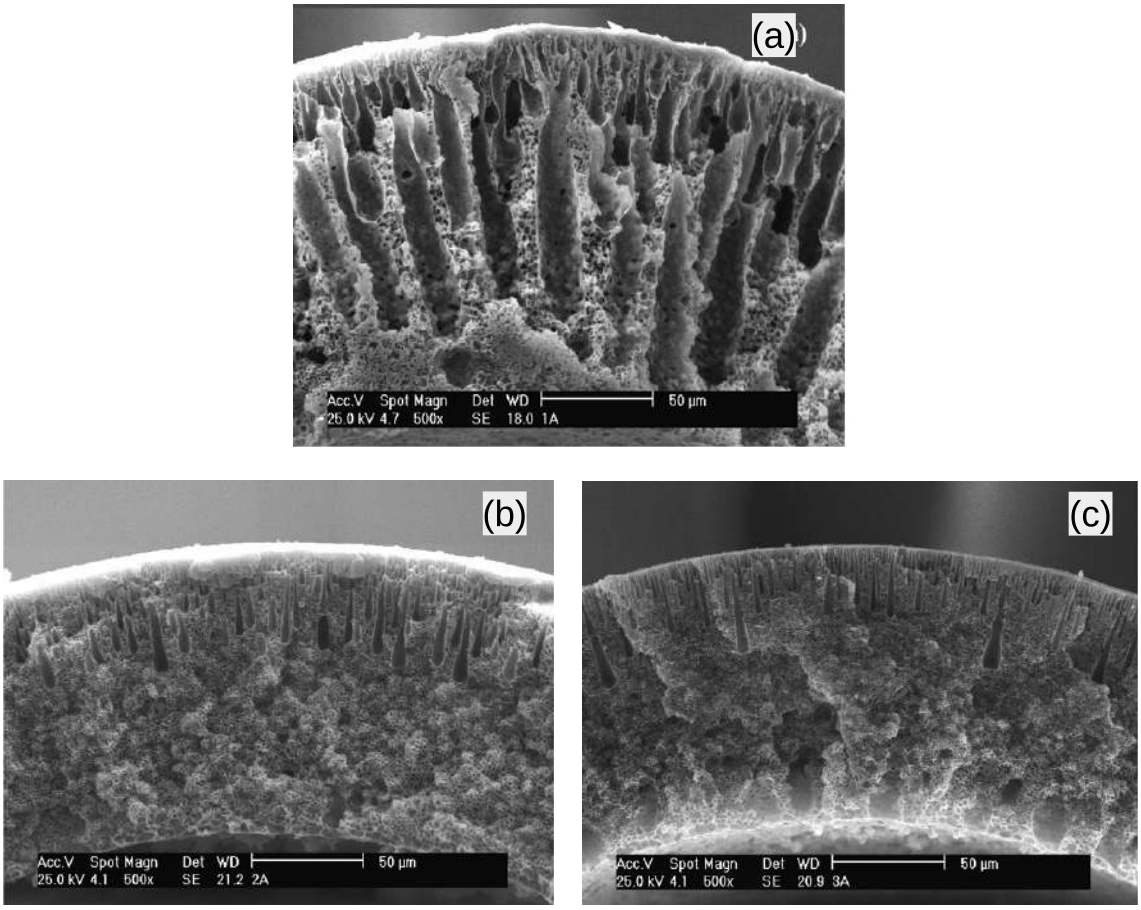


Figura 3.6: Morfologia da seção reta das fibras ocas de PVDF com adição de LiCl: sem aditivo (a), com 3% de LiCl (b) e com 5% de LiCl (c). (Adaptado de NAIM *et al.* [31]).

A utilização de diferentes aditivos na solução polimérica foi avaliada por ATCHARIYAWUT *et al.* [32]. Os autores prepararam três soluções poliméricas cada uma contendo 17% de PVDF, 80% de NMP e 3% de aditivo diferente. As fibras ocas produzidas foram numeradas de 1, 2 e 3 para soluções contendo como aditivo

ácido fosfórico, glicerol e água destilada, respectivamente. O banho de precipitação escolhido era água destilada pura e o líquido interno apresentava composição de 20% de água destilada e 80% de NMP. Esta concentração do líquido interno promove a formação de uma morfologia mais aberta no lúmen da fibra oca. É apresentado na Figura 3.7 as diferenças na morfologia das fibras de PVDF contendo diferentes aditivos (1, 2 e 3) e uma fibra oca comercial (T).

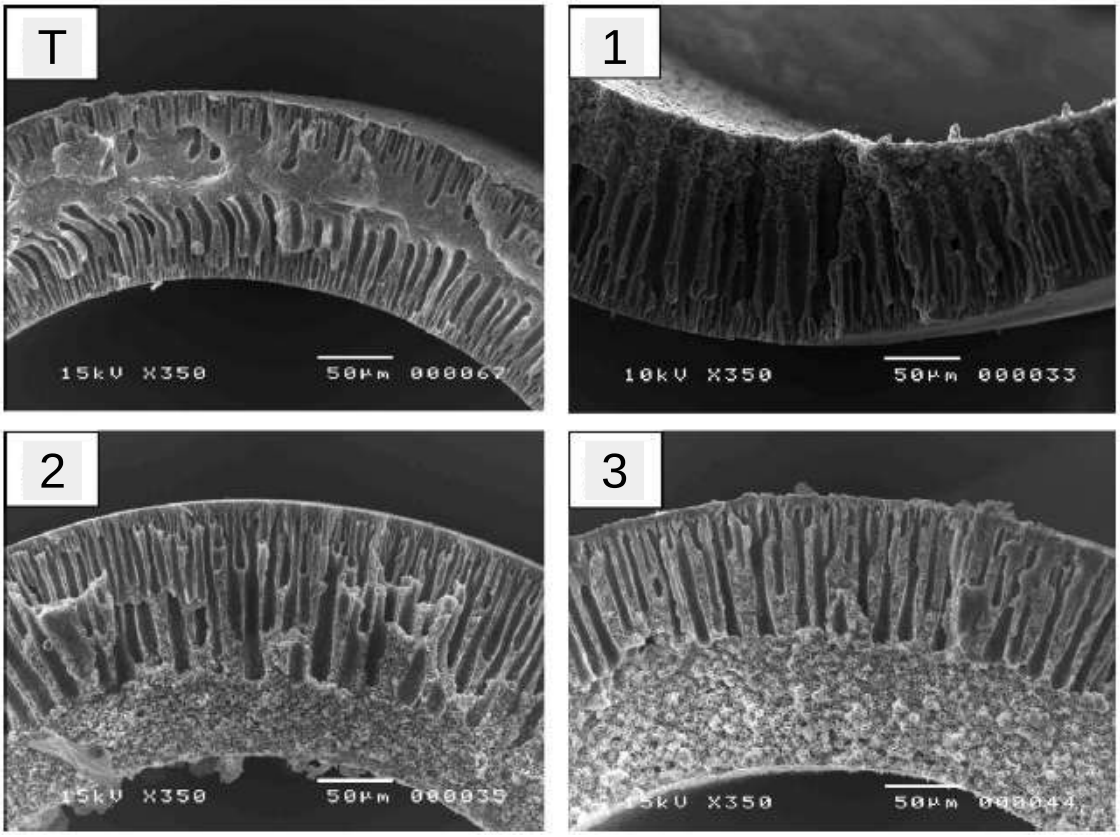


Figura 3.7: Comparação das morfologias das seções retas de fibras ocas de PVDF com diferentes aditivos: comercial (T), com ácido fosfórico (1), com glicerol (2) e com água (3). (ATCHARIYAWUT *et al.* [32]).

A fibra comercial apresenta macroporos digitiformes (*fingerlike*) tanto na camada interna quanto na externa. Por outro lado, as membranas produzidas por ATCHARIYAWUT *et al.* [32] com diferentes aditivos apresentam morfologia esponjosa na parte interna e macroporos digitiformes na camada mais externa. Além disso, a camada esponjosa possui maior extensão na seguinte ordem: $3 > 2 > 1$. O fluxo de absorção de CO_2 aumentou na sequência de $3<2<T<1$. Esse comportamento pode ser explicado devido à menor resistência à transferência de massa da membrana 1 em relação às demais.

A fabricação, via NIPS, de fibras ocas de PVDF carregadas com nanopartículas de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), com tamanho médio de partícula de 40 nm, na

matriz polimérica utilizando LiCl como agente formador de poros foi proposta por FOSI-KOFAL *et al.* [33]. Três teores de nanopartículas de $CaCO_3$ foram utilizados: 10%, 20% e 30%. Os autores conseguiram, por meio da adição das nanopartículas, estreitar os poros digitiformes, diminuindo o tamanho médio de poros calculados de 36 nm para 26 nm, respectivamente, para uma fibra oca de PVDF sem adição de nanopartículas comparando com outra contendo 30% de $CaCO_3$. O fluxo de CO_2 teve seu valor máximo para as fibras ocas aditivadas com 20% de nanopartículas, sendo o valor do fluxo de CO_2 de 1,52 x $10^{-3} mol/m^2.s$.

É possível perceber que a síntese de fibras ocas de PVDF para contactores utilizados na abosorção de CO_2 apresenta inúmeros desafios e possibilidades. A morfologia da fibra oca depende da composição da solução polimérica, do banho de precipitação, da composição do líquido interno e dos parâmetros de fiação. O caráter hidrofóbico do PVDF é utilizado para evitar o molhamento da fibra oca e, consequentemente, evitar a diminuição das propriedades de transporte. Além disso, a diminuição do diâmetro médio de poros da superfíce da fibra oca em contato com o líquido absorvedor dificulta o molhamento. Nesse sentido, a escolha do PVDF como material para a síntese de fibras ocas aplicadas na remoção de CO_2 é natural, devendo se escolher de forma adequada as condições de síntese para ajustar o tamanho dos poros superficiais.

3.3 Metodologia Experimental

3.3.1 Materiais

Reagentes e Gases

(a) CO_2 - 99,99% de pureza, Linde;

(b) N_2 - 99,99% de pureza, Linde;

(c) He - ultra puro UO, Linde;

(d) NaCl PA - 99% de pureza, Vetec;

(e) NaOH PA - 98% de pureza, Vetec;

(f) Etanol PA - 95% de pureza, Vetec;

(g) Hexano (mistura de isômeros), Vetec;

(h) Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), Kynar®, Arkema;

(i) Poli(vinil pirrolidona) (PVP), 360 KDa, Sigma-Aldrich ;

(j) n-metil-2-pirrolidona (NMP), PS, Vetec;

(k) Ácido adípico, 99,8% de pureza, Riedel-de Haën;

(l) Água desmineralizada e microfiltrada;

(m) Líquido absorvedor: água destilada ou solução salina contendo 3,5% de NaCl, pH 8;

3.3.2 Preparo de Fibras ocas

A preparação de fibras ocas foi feita por fiação úmida, que implica em imersão-precipitação conforme apresentado anteriormente. Esta técnica foi desenvolvida e aprimorada pelo Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) [5]. No processo de fiação, a solução polimérica é armazenada em tanque metálico e pressurizada por N_2. A pressão do gás determina a vazão mássica da solução polimérica que é injetada pela extrusora. O líquido interno, cuja função é criar o espaço interno da fibra oca, é bombeado e introduzido pela lateral da extrusora. A fibra polimérica extrudada, formada pela injeção simultânea de solução polimérica e de líqudo interno, é introduzida no banho de precipitação contendo água microfiltrada, onde a fibra oca é consolidada pela precipitação do polímero através da inversão de fase. Tanto a água quanto o líquido interno atuam como banhos de precipitação. A Figura 3.8 ilustra o processo de fiação de fibras ocas pela técnica de inversão de fases do laboratório.

O filme polimérico poderá ser exposto ao ambiente por um período curto de tempo antes de imergir no banho de precipitação. Esse tempo pode ser ajustado pela distância entre a extrusora e o banho de precipitação (DEB), conforme Figura 3.8(b).

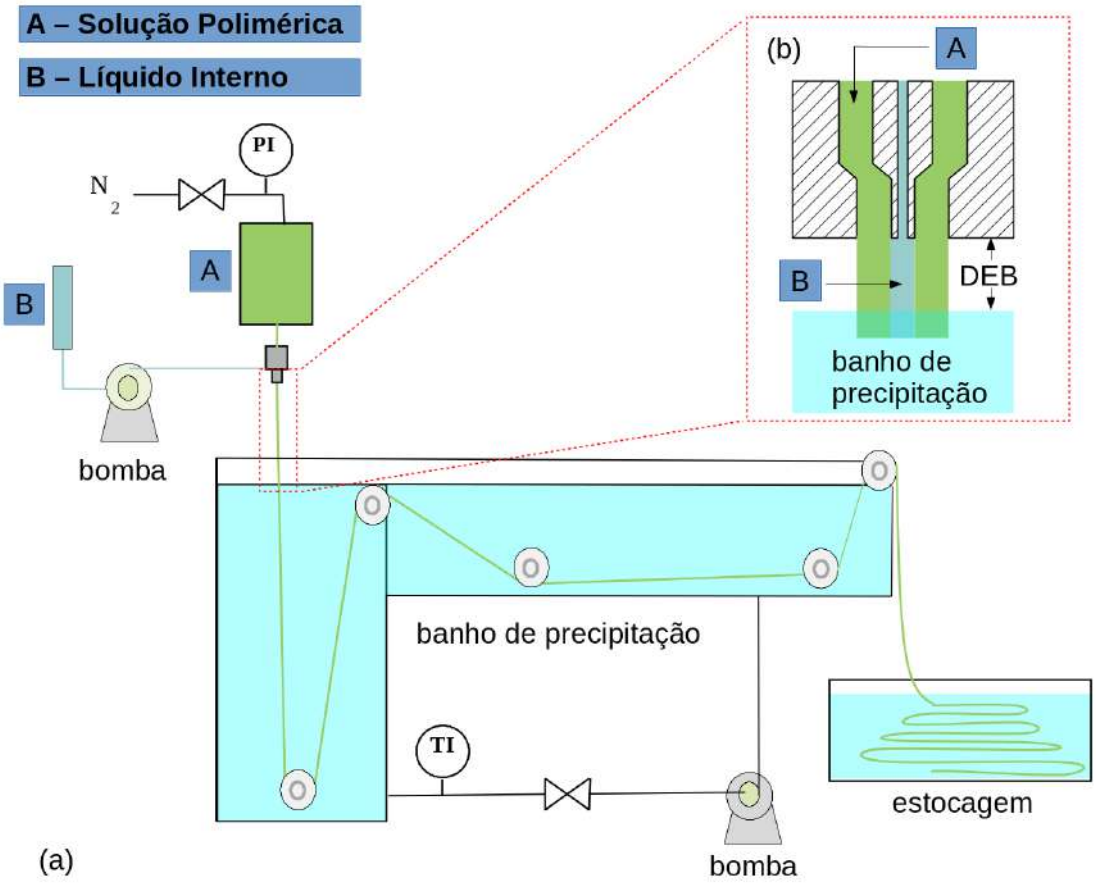


Figura 3.8: Ilustração da técnica de fiação úmida: (a) sistema de fiação completo e (b) detalhe da injeção de líquido interno e de solução polimérica na extrusora (Adaptado de BORGES [34]).

A fibra oca é recolhida em um recipiente no qual são realizadas trocas periódicas de água microfiltrada e deionizada, até que seja finalizada a retirada de solvente residual dos poros da membrana. Em seguida, utiliza-se o processo de troca de solvente para retirar a água dos poros da membrana sem que haja colapso destes. Esta troca deve ser realizada na sequência decrescente de tensão superficial, ou seja, com a água nos poros da membrana, primeiro utiliza-se etanol e depois hexano [35]. Após a retirada do hexano, as fibras são secas ao ar livre.

As fibras ocas de PVDF foram preparadas por fiação utilizando uma extrusora metálica com dois orifícios coaxiais, sendo o externo utilizado para injetar a solução polimérica e o interno para injetar o líquido interno, conforme apresentado na Figura 3.9. Os orifícios da extrusora devem estar concêntricos para evitar defeitos na formação das fibras. Esse ajuste foi realizado com auxílio de um microscópio ótico modelo PVC 100C da marca Pixera. A Figura 3.9(c) ilustra os orifícios concêntricos da extrusora, cujos diâmetros externo e interno são 1,5 e 0,7 mm, respectivamente.

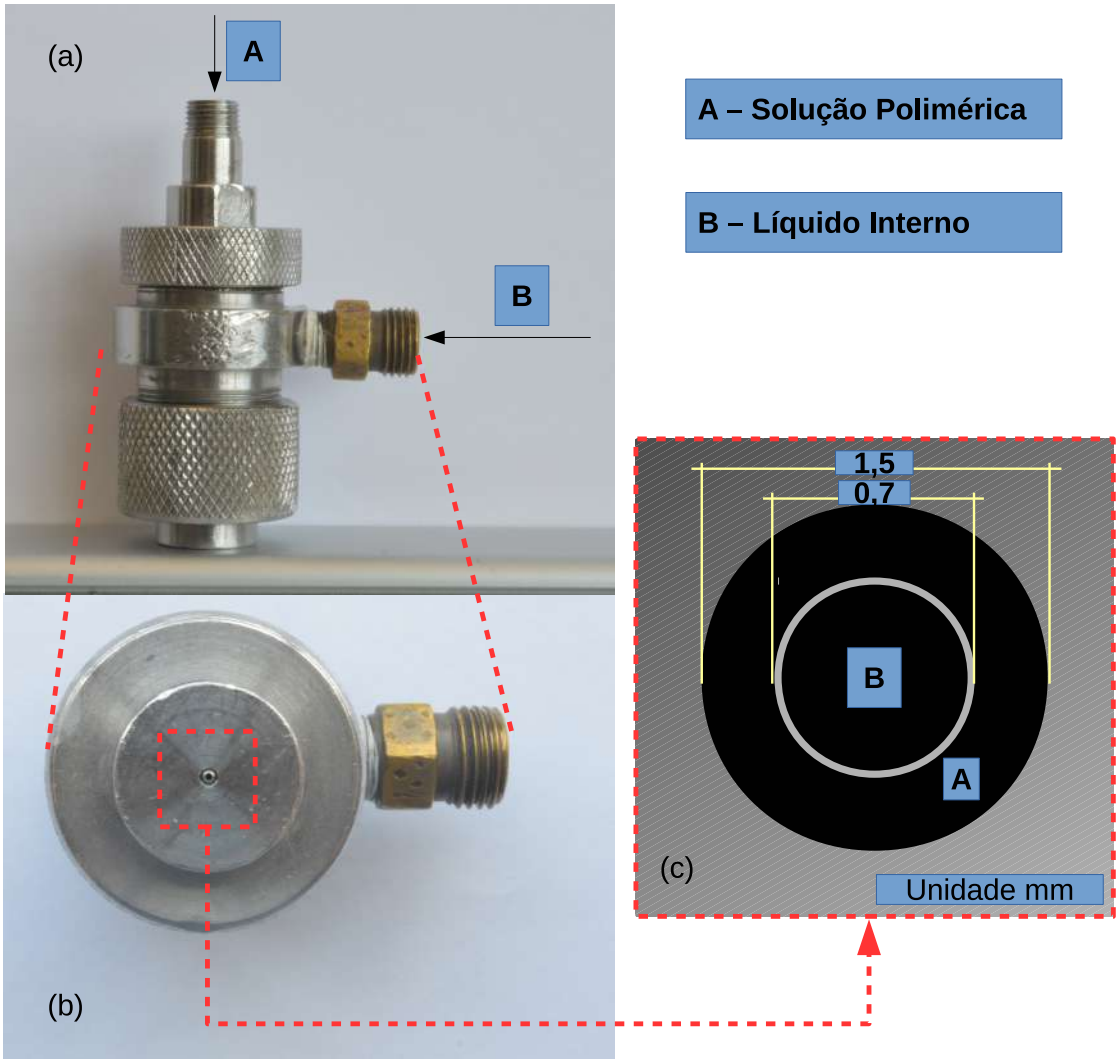


Figura 3.9: Extrusora: (a)foto da lateral, (b) foto da base contendo o orifício de saída dos líquidos extrusados e (c) ilustração dos orifícios concêntricos, saída da extrusora.

A composição da solução polimérica foi fixada em 17% de PVDF, 78% de NMP e 5% de ácido adípico. Este ácido é utilizado como aditivo por ser um agente promotor de porosidade na fibra oca, visto que forma um complexo ácido-base de Lewis com o NMP que encontado com a água induz a formação de poros. O líquido interno utilizado é composto por 30% de água desmineralizada e microfiltrada e 70% de NMP, assim como, 10% de PVP com base na massa total de água e NMP. Estas condições de preparo foram escolhidas considerando os resultados observados na literatura e a experiência do Laboratório de Processos de Separação com Membranas [36]. As fibras ocas foram preparadas aplicando uma vazão mássica de solução polimérica de 8,4 g/min e uma vazão volumétrica de líquido interno de 2,3 mL/min. As vazões foram determinadas de acordo com a estabilidade da solução polimérica observada durante a fiação. Além disso, foram utilizados dois valores de DEB: nulo

e 4 cm.

3.3.3 Confecção de Módulos

De modo a testar o desempenho das fibras ocas de PVDF, foram confeccionados módulos com base na experiência adquirida pelo Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM). Os módulos foram construídos com o casco em PVC. As fibras ocas foram introduzidas no casco do módulo e as laterais daquele foram seladas com mistura bicomponente epoxídica para separar as correntes de gás e de líquido durante o processo de remoção de CO_2. Dois tipos de módulos foram fabricados com 15 cm de comprimento útil, sendo que um continha dez fibras e o outro quarenta fibras. Uma fotografia do módulo confeccionado em laboratório é apresentada na Figura 3.10. Além disso, as dimensões e características do módulo são apresentadas na Tabela 3.1.

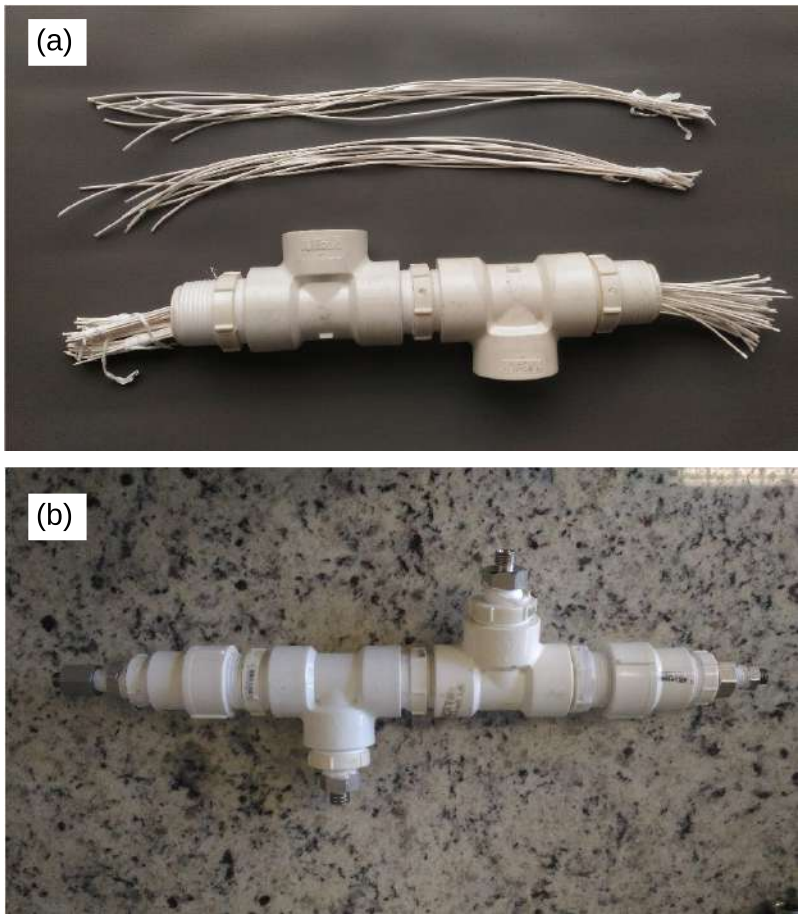


Figura 3.10: Fotografia do módulo confeccionado contendo 40 fibras ocas: antes da selagem das laterais (a) e módulo finalizado (b).

Tabela 3.1: Especificação do módulo confeccionado em laboratório com casco em PVC e fibras ocas de PVDF

	Parâmetros	Módulo 1	Módulo 2
Fibra	Diâmetro externo, De (μm)	1226^a	1226^a
	Diâmetro interno, Di (μm)	836^a	836^a
	Material	PVDF	PVDF
	Diâmetro médio de poros, dp (nm)	$30^{a,b}$	$30^{a,b}$
	Porosidade, ϵ (%)	63^c	63^c
Módulo	Comprimento útil do módulo, L (cm)	15	15
	Número de fibras, n	10	40
	Área útil, A (cm^2)	58	231
	Diâmetro do casco, dm (cm)	1,27	2,54

a - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV); b - Microscópio de Feixe de Hélio (MFH); c - Picnometria de Hélio.

As técnicas utilizadas para a caracterização das fibras são descritas a seguir.

3.3.4 Caracterização de Membranas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fibras ocas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica de fratura criogênica, após imersão em nitrogênio líquido, foi utilizada para fraturar as amostras sem deformá-las. Em seguida, as amostras são fixadas em um suporte metálico e recobertas com ouro por *sputtering* a frio utilizando o metalizador Sputter Q150R ES da Quorum Technologies. Após metalização, as imagens de MEV foram obtidas por meio do microscópio FEI Quanta 200, utilizando-se uma tensão de aceleração de 20 kV.

Microscopia de Feixe de Hélio

A microscopia de feixe hélio é um tipo de microscopia que ao invés de utilizar um feixe de elétrons, utiliza um feixe de íons de hélio, para obter as imagens com resolução da ordem de 1 nm. Devido ao feixe utilizado, não há a necessidade de metalizar a amostra, sendo portanto indicada para obter imagens de alta resolução de materiais isolantes sem perda de informação devido ao recobrimento de ouro. O primeiro microscópio de feixe de hélio da America Latina está localizado no INMETRO.

O feixe de hélio incide na amostra arrancando elétrons secundários e tornando-a positivamente carregada. Após carregada, não é possivel arrancar mais elétrons secundários para gerar uma imagem. Para contornar essa situação, a amostra é

então irradiada com outro feixe de elétrons deixando a amostra neutra ou com uma baixa carga negativa residual, desta vez quando o feixe de He incide sobre a amostra é possível formar uma imagem. O canhão de elétrons e o detector de elétrons secundários operam alternadamente, de modo a evitar uma exposição excessiva que poderia danificar o detector.

As fibras ocas foram cortadas e colocadas em fita de carbono sobre um porta amostra de alumínio. As medidas foram realizadas sem recobrimento em um microscópio de feixe de hélio (MFH) em inglês *Helium Ion Microscope* (HIM), modelo Orion Nanofab da fabricante Zeiss, nas condições de trabalho de 30 kV e 0,5 pA.

Permeação de Gás

A permeância é definida como sendo o fluxo de transporte de material através da membrana por unidade de força motriz (Equação 3.5). Para obter essa propriedade, tanto para o módulo comercial de PP (Tabela 2.4) quanto para o módulo confeccionado em laboratório com membranas de PVDF (Tabela 3.1), foi montado o aparato experimental conforme ilustrado na Figura 3.11.

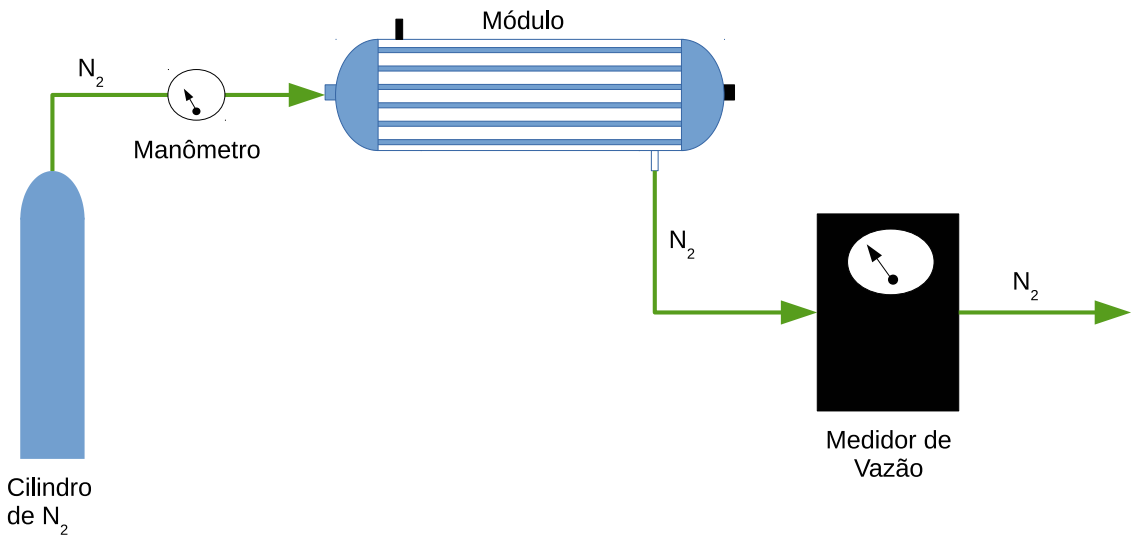


Figura 3.11: Ilustração do aparato experimental para o teste de permeação de N_2.

O experimento consiste em medir a vazão de N_2 que permeou pelos módulos com auxílio de um medidor de vazão a uma dada pressão, a qual foi ajustada em 1 bar. Os testes foram realizados à temperatura ambiente. A permeância pode ser obtida pela equação 3.5, onde $\bar{P}$ é a permeância ($\frac{cm^3}{cm^2.cmHg.s}$), F_{N_2} ($\frac{cm^3}{s}$) é a vazão de N_2, P ($cmHg$) é a pressão e A (cm^2) é a área externa total das fibras ocas contidas no módulo.

$$\bar{P} = \frac{F_{N_2}}{A.P} \tag{3.5}$$

Porosidade

A porosidade (ϵ) do material é um dado muito importante a respeito das fibras ocas a serem empregadas em processos como contactores, pois o contato gás-líquido ocorre nos poros da membrana. A porosidade (ϵ) pode ser calculada pela razão entre o volume dos poros e o volume geométrico (V_t) da parede da fibra oca considerando como sendo densa. O volume de vazios é obtido pela diferença entre volume geométrico (V_t) e o volume real (V_r). Sendo assim, a porosidade (ϵ) pode ser calculada de forma simplificada conforme apresentado na equação 3.6.

$$\epsilon = 1 - \frac{V_r}{V_t} \tag{3.6}$$

$$V_t = \pi \frac{(de^2 - di^2)}{4} L \tag{3.7}$$

O volume geométrico (V_t) pode ser calculado pela equação 3.7 e representa o volume do cilindro maciço com comprimento L, cuja parede é formada por um anel circular com diâmetro interno (di) e diâmetro externo (de). O volume real (V_r) foi obtido por picnometria de Hélio com auxílio do equipamento AccuPyc 1330 da Micromeritics. A picnometria de Hélio consiste em mensurar o volume de gás hélio ocupado em uma câmara com 20 fibras ocas com comprimetro de 2 cm cada. Através de calibração prévia, o equipamento consegue calcular o volume real (V_r) ocupado pelas fibras fazendo a diferença entre o volume de gás na câmara sem fibras e o volume de gás na câmara ocupada pelas fibras.

Teste de Desempenho

O desempenho das fibras ocas de PVDF foi avaliado com a mesma metodologia apresentada no item do capítulo 2. A condição em que o módulo comercial de PP apresentou maior fluxo de CO_2, mantendo-se a pressão de 2 bar na corrente gasosa, foi escolhida para avaliar os módulos contendo fibras ocas de PVDF. Essa condição é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condição escolhida para testar as fibras ocas de PVDF

Fase Gasosa			Fase Líquida				
Pressão (bar)	Composição CO_2/N_2 (%)	Vazão (mL/min)	Pressão (bar)	Composição NaCl (%)	Vazão (L/h)	Temperatura (°C)	pH
2	10/90	100	2,2	3,5	50	10	8

3.4 Resultados

As fibras ocas obtidas com DEB de 4 cm não apresentaram estabilidade mecânica e, portanto, não foram consideradas neste trabalho. As fibras obtidas com DEB nulo passaram pelo processo de secagem descrito no item 3.3.2 e caracterizadas pelas técnicas previamente descritas, cujos resultados são apresentados neste item.

3.4.1 Morfologia

A morfologia das membranas utilizadas nessa dissertação foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para observar melhor as características da superficie de contato gás-liquido, utilizou-se também a microscopia por feixe de Hélio (MFH). As fotomicrografias revelam que as fibras ocas de PVDF e de PP comercial apresentam diferenças morfológicas tanto na superfície externa quanto ao longo da seção transversal.

As fibras ocas de PVDF apresentam morfologia anisotrópica porosa na sua seção reta conforme apresentado na Figura 3.12. O detalhe da seção transversal da fibra oca, Figura 3.12(c), revela que a parte interna da fibra, mais próxima do lúmen, apresenta morfologia esponjosa ao passo que a parte mais externa apresenta poros digitiformes (*fingerlike*). O detalhe da superfície externa, apresentado pela Figura 3.12(a), revela poros nanométricos variando entre 10 e 40 nm.

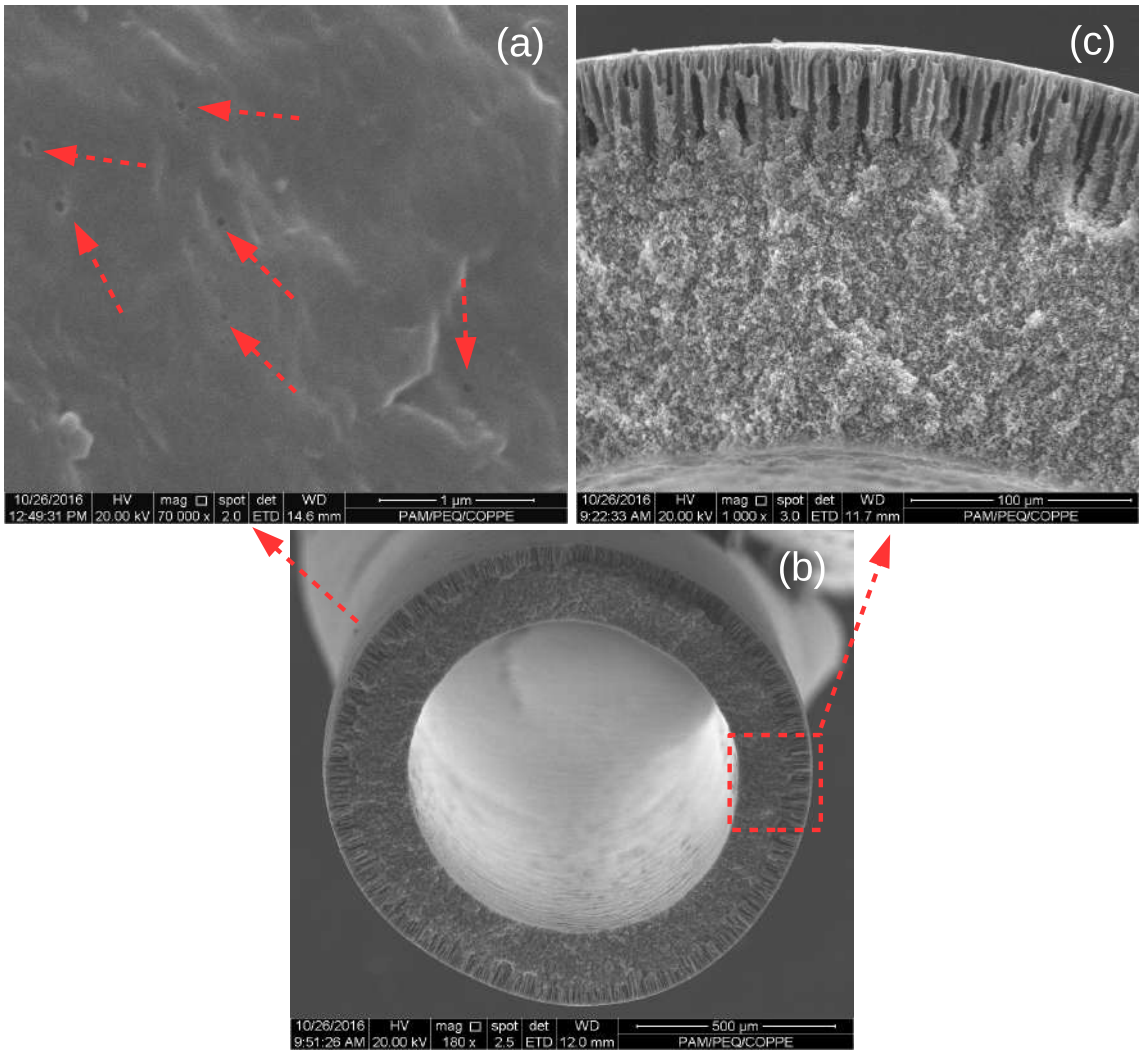


Figura 3.12: Fotomicrografias da fibra oca de PVDF: superfície externa (a), seção transversal (b) e detalhe da seção transversal (c).

A formação da camada interior esponjosa pode ser explicada pela trajetória de precipitação A-C, apresentada anteriormente na Figura 3.3, em que a transferência de massa entre a solução polimérica e o liquido interno é retardada em decorrência da composição do líquido interno apresentar elevado percentual de NMP, que é o solvente utilizado no preparo da solução polimérica. A camada externa formada por macrovazios com poros digitiformes ocorre conforme previsto pela trajetória de precipitação A-D, em que a precipitação da fibra oca ocorre de forma instantânea devido à elevada diferença de potencial químico entre o banho de precipitação, água microfiltrada pura, e a solução polimérica. A frente de precipitação externa avança com velocidade maior do que a interna, dessa maneira a estrutura interna se forma numa escala de tempo que permite que os poros se formem e cresçam ao passo que na parte externa isso não ocorre.

Para conseguir realizar as imagens de MEV das fibras comerciais de PP, um

módulo foi desmontado e um feixe de fibras ocas foi submetido aos procedimentos de preparo de amostra especificado. As fibras ocas comerciais de PP apresentam morfologia isotrópica conforme apresentado na Figura 3.13. O detalhe da seção transversal da fibra oca, Figura 3.13(c), revela claramente a morfologia isotrópica confirmando a baixa porosidade, em torno de 30%, conforme o fabricante. O detalhe da superfície externa apresentado na Figura 3.13(a) não mostra poros com esse aumento. Cabe ressaltar que o limite de resolução utilizado não possibilitou observar claramente os poros nesta membrana.

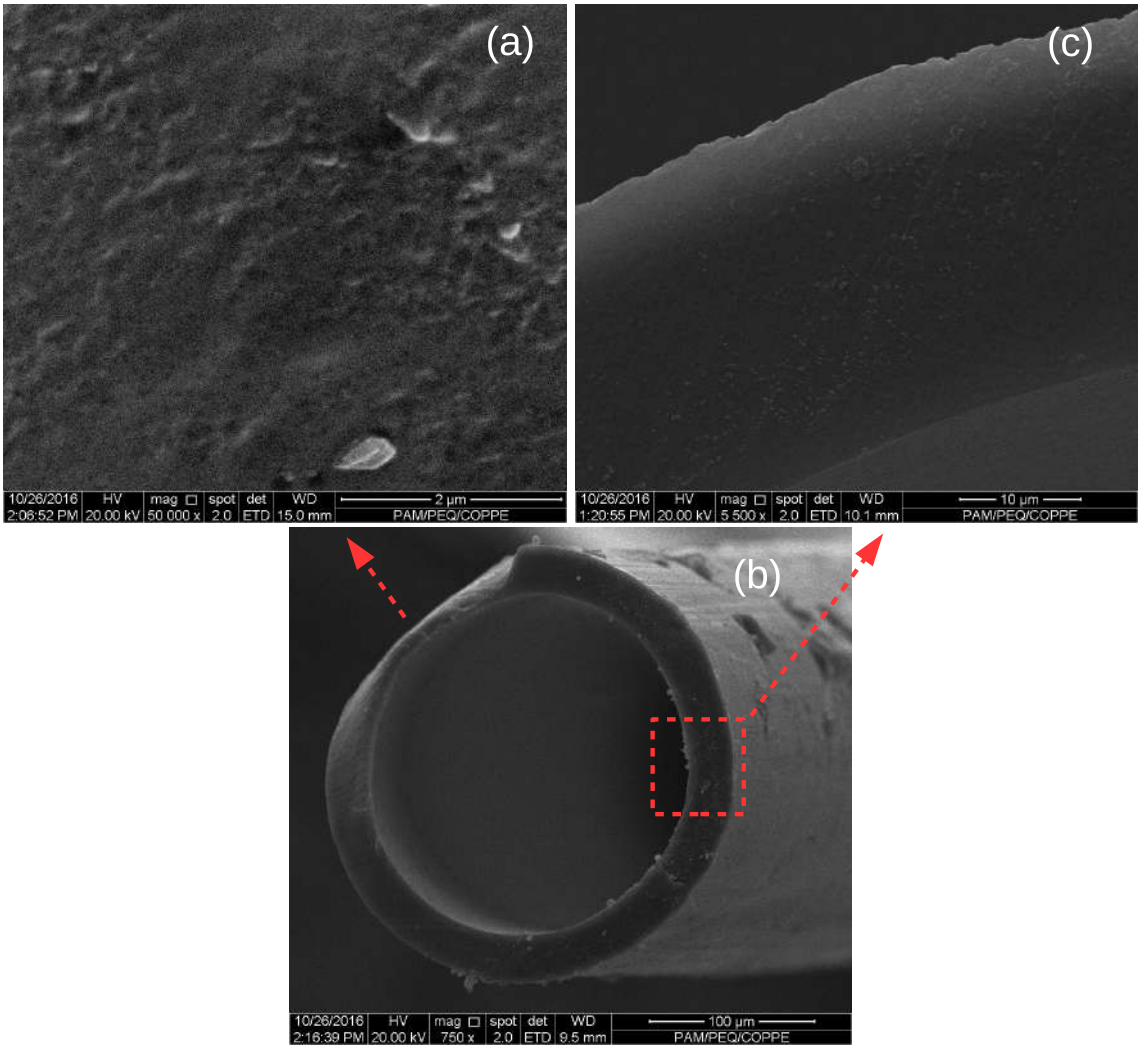
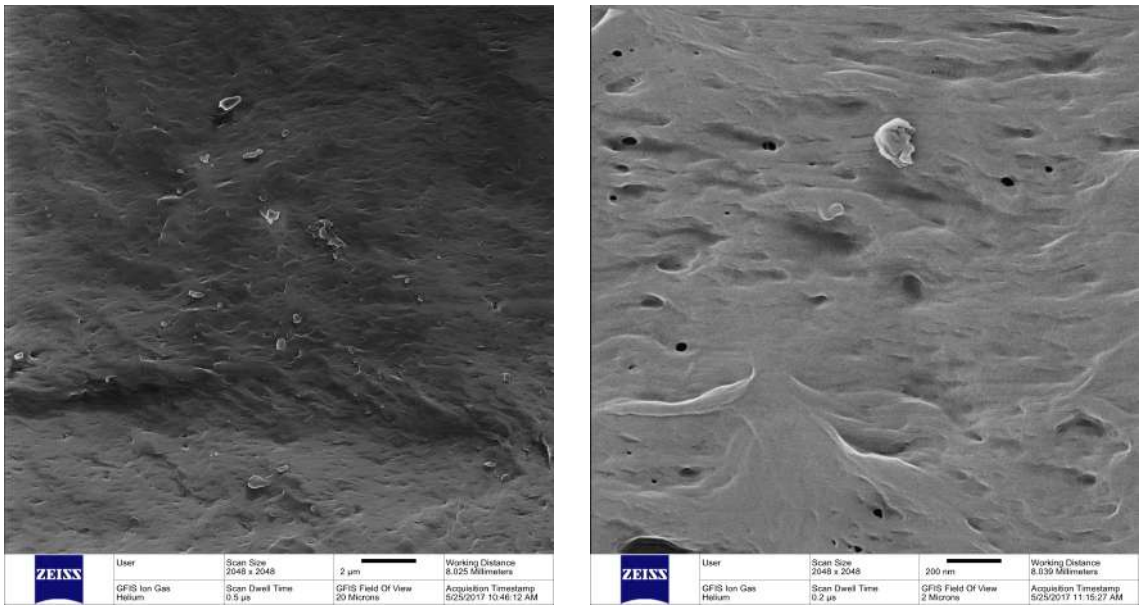


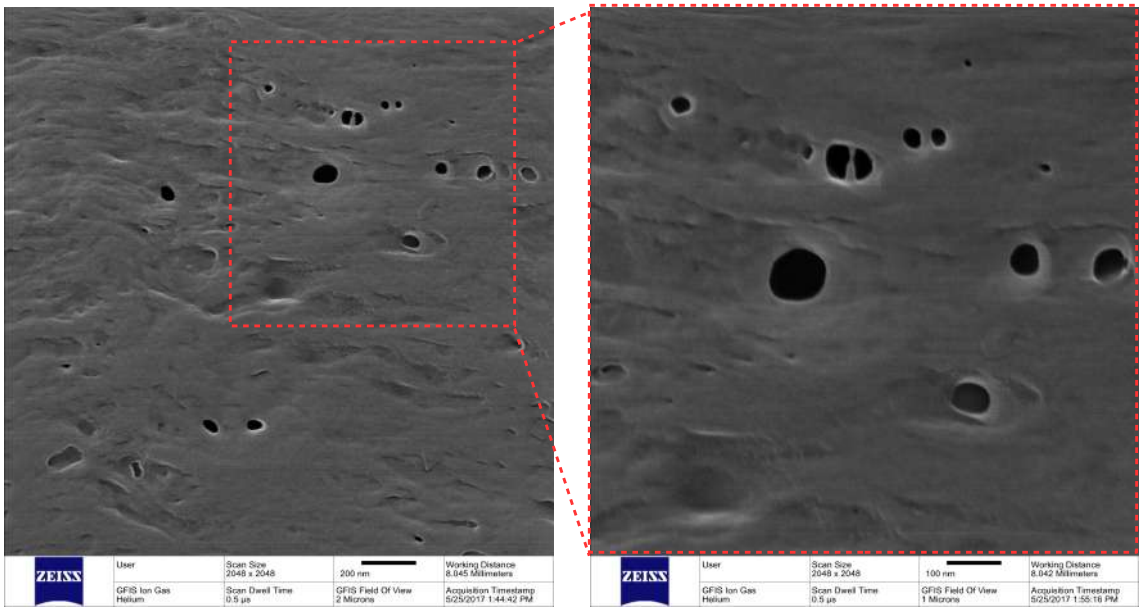
Figura 3.13: Fotomicrografias da fibra oca de PP: superfície externa (a), seção transversal (b) e detalhe da seção transversal (c).

Empregou-se a microscopia de feixe de hélio (MFH) com o intuito de visualizar a superfície externa e a seção transversal das fibras ocas com mais detalhes. Como não foi necessário recobrir as amostras com ouro para obter as fotomicrografias, foi possível observar em alta resolução a superfície porosa das fibras ocas de PVDF, conforme Figuras 3.14 e 3.15.



(a) (b)

Figura 3.14: Fotomicrografias por MFH da superfície externa da fibra oca de PVDF: campo de visão de 20 x 20 μm (a) e de 2 x 2 μm (b).



(a) (b)

Figura 3.15: Fotomicrografias por MFH da superfície externa da fibra oca de PVDF: campo de visão de 2 x 2 μm (a) e de 1 x 1 μm (b).

Observando as fotomicrografias reproduzidas pelas Figuras 3.14 e 3.15, é possível verificar a existência de poros superficiais nanométricos com diâmetro variando entre 10 e 100 nm. Com base nas fotomicrografias obtidas, sem realizar nenhum estudo

estatístico, é possível observar de forma qualitativa que há uma predominância de poros na faixa entre 10 e 40 nm.

A Figura 3.16 reproduz fotomicrografias obtidas por microscopia de feixe de hélio da seção transversal das fibra ocas de PVDF com diferentes campos de visão. Na Figura 3.16 (a), com campo de visão de 80 x 80 μm, é possível observar com detalhe as três regiões de poros que a membrana de PVDF apresenta. Na parte mais interna uma região com poros esponjosos interconectados, uma região de macrovazios digitiformes e externamente uma superfície com poros nanométricos.

Na Figura 3.16 (b) são apresentadas com detalhes a região de macrovazios digitiformes e a região da superfície externa. Os poros digitiformes vão se alargando a medida em que afastam-se da superfície externa da fibra oca. É possível observar na interface entre a região contendo poros digitiformes e a superfície externa que os poros superficiais da fibra oca se conectam ao seu interior. A Figura 3.16 (c) apresenta de forma mais clara essa conexão entre superfície e interior da fibra oca.

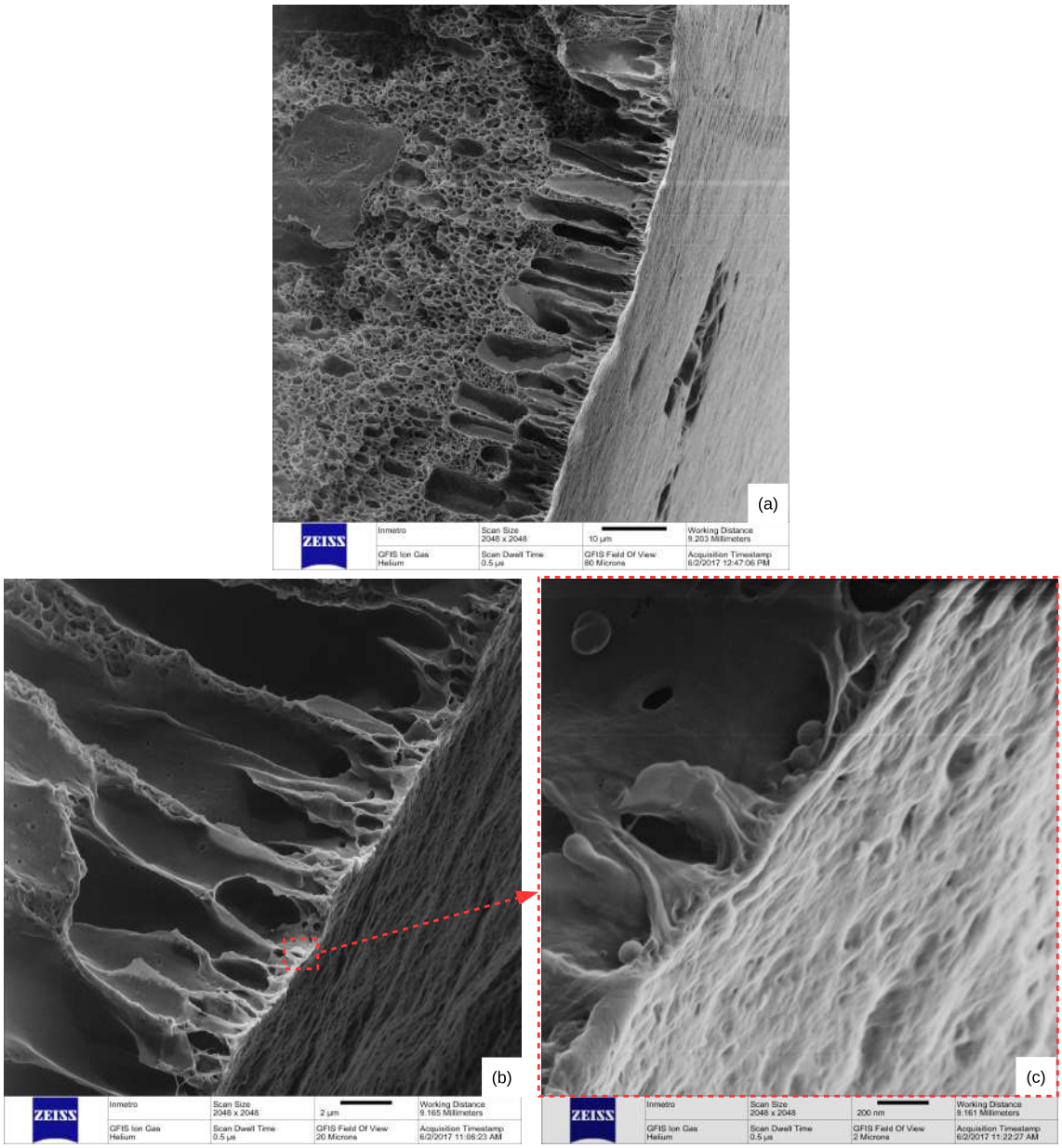


Figura 3.16: Fotomicrografias por MFH da seção transversal da fibra oca de PVDF: 80 x 80 μm (a), 20 x 20 μm (b) e 2 x 2 μm (c).

Conforme descrito, a formação das fibras ocas apresenta diferentes trajetórias de precipitação. A superfície externa da membrana sofre precipitação instantânea ao entrar em contato com o banho de precipitação, levando à formação de nanoporos da superfície. Na camada imediatamente inferior à superfície espera-se uma diminuição na transferência de massa entre a solução e o banho de precipitação a medida que se afasta da superfície. Esta condição leva à formação macrovazios digitiformes conforme previsto pela trajetória A-D da Figura 3.3. A resistência à entrada de não-solvente devido à formação de uma camada contendo macrovazios, aliada à concentração do líquido interno, favorece a precipitação com atraso da camada mais interna da fibra oca, conforme descrito pela trajetória A-C.

Os resultados obtidos por MFH ratificam aqueles observados por MEV e mostram com alta resolução como é a superfície externa e a seção transversal das fibras ocas de PVDF obtidas em laboratório. É importante destacar que a superfície externa das fibras ocas de PVDf apresentam nanoporos. Poros superficiais desta magnitude dificultam o molhamento da membrana pela intrusão de líquido absorvedor, o que garante uma maior eficiência do processo de remoção de CO_2.

3.4.2 Porosidade

As fibras ocas de PVDF foram caracterizadas por picnometria de Hélio para obter a porosidade do material. A porosidade apresentada pelas fibras de PVDF foi de 63%. O resultado obtido pela picnometria de Hélio reforça o que foi observado nas fotomicrografias tanto de MEV quanto de MFH, em que a fibra oca de PVDF é mais porosa do que a fibra oca comercial de PP. Vale lembrar que a porosidade indicada pelo fabricante da fibra oca de PP é de 30%.

O trabalho de GHASEM *et al.* [30] mostrou que o aumento da quantidade de PVDF na solução polimérica proporciona a diminuição da porosidade da membrana. Os autores obtiveram valores de porosidade de 45%, 39%, 36%, 34% e 32% para concentrações de PVDF de 25%, 28%, 30%, 32% e 34%, respectivamente. Corroborando com este resultado, FOSI-KOFAL *et al.* [33] obtiveram fibras ocas com porosidade variando de 78 a 81% utilizando solução polimérica precursora contendo 18% de PVDF, 3% de LiCl. A diferença na porosidade foi atribuida à adição de nanopartículas de $CaCO_3$ que variou de 0 a 30% em massa em relação à quantidade de PVDF. FOSI-KOFAL *et al.* [33] atribuem o aumento da porosidade das fibras ocas promovido pela adição de nanopartículas $CaCO_3$ que pode ser entendido pela maior presença de macrovazios digitiformes. A porosidade das fibras obtidas neste trabalho é compativel com os valores reportados por este autores, indicando que o aditivo utilizado (ácido adipico) é eficaz na promoção de porosidades elevadas.

3.4.3 Permeação de Nitrogênio

Os dados obtidos por meio da permeação de gás revelaram que as fibras ocas de PVDF apresentam pemeabilidade ao N_2 cerca de 10 vezes maior do que aquela apresentada pelas fibras ocas de PP comercial. A permeância ao N_2 das fibras ocas de PVDF a 1 bar foi de 7,15 x $10^{-3} cm^3/cm^2.s.cmHg$ ao passo que a permeância das fibras comerciais de PP foi de 7,09 x $10^{-4} cm^3/cm^2.s.cmHg$. Este resultado confirma aquele obtido pelo teste de picnometria de Hélio, além de estar de acordo com o que foi observado nas fotomicrografias de MEV e MFH.

NAIM *et al.* [31], avaliando o efeito da concentração de LiCl em fibras ocas de PVDF, obteve para as membranas carregadas com 3% e 5% de LiCl valores de

permeância ao N_2 de 8,25 x $10^{-3} cm^3/cm^2.s.cmHg$ e 1,00 x $10^{-3} cm^3/cm^2.s.cmHg$, respectivamente. Segundo estes autores, o diâmetro médio de poros, calculado com base no teste de permeação de N_2 em diferentes pressões, foi de 40 e 28 nm para as fibras aditivadas com 3% e 5% de LiCl, respectivamente. Nesse sentido, como a permeância das fibras ocas de PVDF sintetizadas nesta dissertação está entre os valores obtidos por NAIM *et al.* [31], é esperado que o diâmetro médio de poros desta fibra oca esteja na mesma ordem de grandeza obtido pelo pelo referido autor, ou seja, na ordem de grandeza des nanômetros. Essa observação é confirmada pelo resultado de MFH.

3.4.4 Teste de Desempenho na Remoção de CO_2

Os resultados do teste de desempenho na remoção de CO_2 para os módulos 1 e 2 são apresentados em conjunto com aqueles relativos à fibra comercial de PP (Capítulo 2), podendo ser visualidos na Tabela 3.3. Estão dispostos na Tabela os valores de tempo de residência, de fluxo de CO_2, de remoção de CO_2 e remoção de CO_2 normalizado, assim como a vazão do líquido utilizada durante o experimento.

Tabela 3.3: Comparação de desempenho entre os módulos utilizados no processo de remoção de CO_2 intermediado por membranas (10% de CO_2 e 90% de N_2; Q_g = 100 mL/min; P_g = 1 bar; P_l = 1,2 bar; T_l = 10 °C; Teor de NaCl 3,5%).

Módulo	Material	Tempo de Residência do gás (s)	Fluxo Médio de CO_2 x 10^6 ($mol/m^2.s$)	Remoção de CO_2 (%)	Remoção de CO_2 (%/m/fibra)	Vazão de Líquido (L/h)
1	PVDF	0,5	118	4,95	3,31	50
2	PVDF	2	111	18,49	3,08	30
Comercial	PP	6	47	69,10	0,31	50

A remoção de CO_2 do módulo comercial é aproximadamente quatro vezes maior do que a remoção de CO_2 do módulo 2 e quatorze vezes maior do que a remoção de CO_2 do módulo 1. Esse resultado é esperado uma vez que o tempo de residência do módulo comercial é aproximadamente doze e três vezes maior do que do módulo 1 e do módulo 2, respectivamente. Para comparar as remoções é preciso normalizar o valor dividindo-se pela quantidade de fibras e pelo comprimento do módulo. Os módulos 1 e 2 apresentam aproximadamente a mesma remoção de CO_2 normalizada, cerca de 3,2%/fibra/metro, ao passo que o módulo comercial apresenta o valor de 0,31%/fibra/metro. Sendo assim, as fibras ocas confeccionados no laboratório removem dez vezes mais CO_2 do que as fibras ocas comerciais.

O módulo 1 apresentou fluxo de CO_2 com valor de 118 x $10^{-6} mol/m^2.s$, ao passo que o módulo 2 apresentou fluxo de CO_2 de 111 x $10^{-6} mol/m^2.s$. Os fluxos de CO_2 para os dois módulos confeccionados no laboratório estão muito próximos, apesar de o módulo 2 ter apresentado elevada perda de carga na corrente líquida, havendo impossibilidade de avaliar os módulos na mesma vazão de 50 L/h. Sendo assim, a vazão escolhida foi de 30 L/h para avaliar o módulo 2. O módulo comercial de PP apresentou fluxo de CO_2 de 47 x $10^{-6} mol/m^2.s$.

Sendo assim, os módulos de PVDF apresentaram fluxo de CO_2 por volta de 2,5 vezes maior do que o apresentado pelo módulo de PP comercial. É preciso lembrar que está se comparando módulos contendo quantidades diferentes fibras ocas que não são da mesma dimensão. Estes parâmetros influenciam de forma direta na hidrodinâmica no casco do módulo.

A comparação entre os fluxos de remoção de CO_2 de módulos distintos deve ser realizada à luz do número de Reynolds (Re) de cada módulo. Os três módulos apresentam Re no regime laminar. O módulo 1 apresentou número de Re de cerca de 524. O módulo 2 apresentou número de Re de 106, cerca de 6 vezes maior do que do módulo comercial, cujo Re é de 19. Mesmo havendo essa diferença no número de Re, o resultado obtido com o módulo 2 indica que a fibra oca de PVDF apresenta potencial para ser utilizada como intermediária no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas.

3.5 Conclusões

- As fibras ocas de PVDF sintetizadas apresentam morfologia anisotrópica com predominância de estrutura esponjosa no interior e macroporos digitiformes na região mais próxima à superfície externa, o que representa uma fibra duas vezes mais porosa e dez vezes mais permeável ao N_2 do que a fibra oca comercial de PP. Além disso, a composição da solução polimérica possibilitou a formação de poros nanométricos na superfície externa, com predominância de diâmetro de poro na faixa entre 10 e 40 nm, o que evita o molhamento e garante maior eficiência ao processo de remoção de CO_2. Sendo assim, a engenharia da nanotecnlogia apresenta papel fundamental na garantia do desempenho no processo evitando o molhamento, por meio do controle do tamanho de poros na superfície externa da membrana;

- As fibras ocas de PVDF sintetizadas apresentam potencial para ser utilizada como intermediária no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas, uma vez que apresentaram fluxo de CO_2 e remoção de CO_2 normalizada maiores do que a fibra oca comercial de PP.

Capítulo 4

Modelagem e Simulação do Processo de Remoção de CO_2 Utilizando Contactores com Membranas

4.1 Resumo

Neste capítulo, é apresentada uma breve revisão da literatura sobre modelos matemáticos aplicados em contactores com membranas. Um modelo matemático unidimensional (1D) é deduzido com base nos balanços de massa por componente em uma fibra oca, assim como no líquido absorvedor. O modelo é implementado em Matlab e validado com os dados experimentais do capítulo 2. Em seguida, são propostos cenários de simulação para avaliar a variável operacional que influencia de forma mais significativa o fluxo de CO_2, o coeficiente de transferência de massa e a área de transferência de massa para uma remoção de 99% da concentração de CO_2 inicial. Os resultados para a variação da concentração de CO_2 na alimentação levam em consideração uma concentração de CO_2 na corrente de saída de 0,1%.

4.2 Revisão da Literatura

Os modelos matemáticos utilizados para descrever o comportamento do processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas podem ser divididos em três tipos:

(i) Aproximação com base no coeficiente global de transferência de massa (K);

(ii) Modelo unidimensional (1D) levando em consideração resistências em série para descrever o coeficiente de transferência de massa no gás, no líquido e na membrana, conforme 2.2;

(iii) Modelo bidimensional (2D) baseado em equações diferenciais resultantes de balanço de massa.

RONGWONG *et al.* [37] deduziram um modelo unidimensional (1D) para descrever o processo de remoção de CO_2 utilizando monoetanolamina (MEA) como líquido absorvedor por meio de contactores com membranas. Os autores equacionaram um modelo que leva em consideração tanto a transferência de massa quanto de calor na absorção do CO_2 pela MEA. O modelo foi validado com dados experimentais da literatura para membranas de PTFE e de PVDF. Os autores observaram que o modelo descreveu bem os dados obtidos com a membrana de PTFE. Já para a membrana de PVDF foi necessário ajustar o modelo aos dados experimentais variando o fator de molhamento da fibra oca. Na simulação onde a fibra oca não está molhada, RONGWONG *et al.* [37] observaram que o efeito da temperatura do líquido no fluxo de absorção de CO_2 passa por um máximo, caracterizando que há uma temperatura ótima de trabalho onde a reação de absorção do CO_2 pela MEA é favorecida em detrimento da diminuição da solubilidade do gás no líquido. Já para os casos em que a fibra foi considerada parcialmente molhada, não foi observado um máximo e o fluxo de CO_2 aumentou com a elevação da temperatura do líquido.

DAI *et al.* [38] desenvolveram um modelo em bidimensional (2D) baseado em elementos finitos para descrever o comportamento do processo de captura de CO_2 utilizando como líquido iônico o 1-butil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonil)imida por meio de contactores com membranas. Os autores avaliaram, com auxílio do modelo, a influência da configuração da membrana, das propriedades do líquido absorvedor e das variáveis de processo na performance do processo em lide. Foi considerado que o gás escoava pelo casco do módulo e o líquido escoando em contracorrente pelo interior das fibras. Os autores trabalharam numa faixa de temperatura elevada variando de 303 a 393 K e pressão a 20 bar. A membrana utilizada como referência para a simulação foi uma membrana de vidro da SPG, com diâmetro de poros de 100 nm e porosidade de 0,56.

DAI *et al.* [38] concluíram que para um contactor com membrana operando no modo não molhado, a resistência à transferência de massa no líquido é 100 vezes maior do que no gás ou na fibra oca. Os autores obtiveram os valores de coeficiente de transferência de massa de 4,69 x $10^{-5} m/s$, 3,45 x $10^{-3} m/s$ e 6,18 x $10^{-3} m/s$, respectivamente, para o líquido, para a membrana e para o gás. Caso haja o molhamento dos poros da membrana, o coeficiente de transferência de massa desta pode alcançar a mesma ordem de grandeza do líquido. Para um molhamento com 1% de

extensão, o coeficiente de tranferência da membrana passa para 1,53 x $10^{-5} m/s$. A constante de solubilidade de Henry do gás no líquido tem maior efeito na absorção do CO_2 do que a viscosidade do líquido.

4.3 Modelagem Matemática

A dedução de um modelo para representar matematicamente o processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas inicia com a enunciação das hipóteses a serem consideradas. Posteriormente, o sistema é discretizado possibilitando a dedução das equações diferenciais. Em seguida é adotado um modelo para o fluxo dos componentes entre as fases de modo a complementar as equações diferenciais. O sistema deve então ser implementado em alguma ferramenta computacional para ser validado com os dados experimentais. Após a validação, são propostos cenários de simulação de modo a prever o comportamento do processo em diversas situações.

4.3.1 Hipóteses

Hipótese I - Gás ideal;

Hipótese II - Escoamento pistonado no interior da fibra;

Hipótese III - Vazão de líquido constante;

Hipótese IV - Estado estacionário;

Hipótese V - Fluxo baseado no coeficiente de transferência de massa global.

4.3.2 Dedução matemática

Considerando escoamento em contra-corrente, em que o gás escoa pelo interior e o líquido pelo exterior da fibra oca, é possível representar o escoamento tanto da corrente gasosa quanto da corrente líquida através de uma fibra de um módulo utilizado no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas. A Figura 4.1, que tem como propósito auxiliar a visualização do escoamento e melhor entendimento do modelo proposto, é o resultado dessa representação. Tomando uma seção infinitesimal da fibra oca, é possível representar a vazão de entrada (Q_Z) e de saída ($Q_{Z+\Delta Z}$) do gás que escoa através da área dessa seção transversal interna da fibra oca, assim como o fluxo de um componente i (J_{iZ}) através da área lateral externa da fibra oca. Foram adotadas coordenadas cilíndricas por se adequarem melhor ao problema proposto.

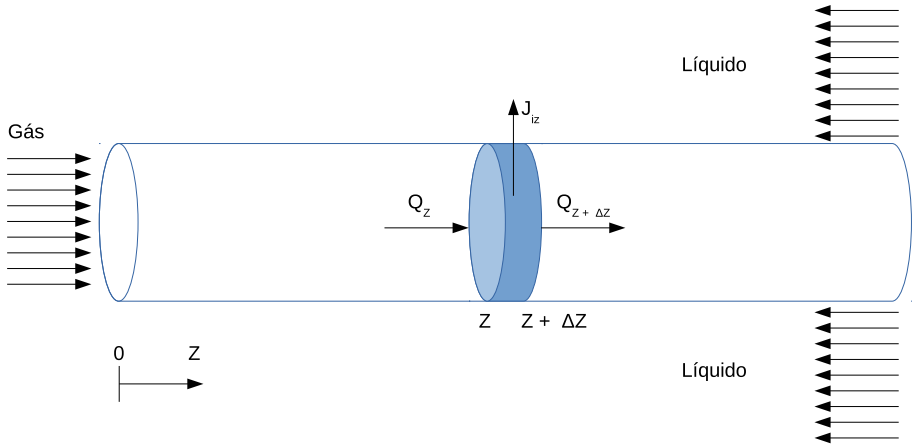


Figura 4.1: Ilustração esquemática de uma seção infinitesimal de uma fibra oca pra auxiliar o desenvolvimento do modelo matemático

Balanço de Massa no Gás

Fazendo o balanço de massa de um componente através da seção infinitesimal cilindrica de uma fibra, representada na Figura 4.1, e utilizando a hipótese I

$$\text{Vazão de Entrada} - \text{Vazão de Saída} = 0$$

$$\frac{P_g}{RT_g}[Q_{(Z)}Y_{i(Z)} - Q_{(Z+\Delta Z)}Y_{i(Z+\Delta Z)}] - J_{iZ}\pi\phi_{ext}\Delta Z = 0$$

$$\lim_{\Delta Z \to 0}\left\{ -\frac{P_g}{RT_g}\frac{[Q_{(Z+\Delta Z)}Y_{i(Z+\Delta Z)} - Q_{(Z)}Y_{i(Z)}]}{\Delta Z} - J_{iZ}\pi\phi_{ext} \right\} = 0$$

$$-\frac{P_g}{RT_g}\frac{d(QY_i)}{dZ} - J_{iZ}\pi\phi_{ext} = 0$$

Após simplificações e algebrismo, obteve-se como resultado do balanço de massa no gás a equação 4.1:

$$\boxed{Y_i\frac{dv_g}{dZ} + v_g\frac{dY_i}{dZ} = -4\frac{RT_g}{P_g}\frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}^2} \times J_{iZ}} \tag{4.1}$$

onde Y_i é a fração molar do componente i, $v_g\,[m/s]$ é a velocidade do gás no interior da fibra oca, $R\,[m^3.bar/(mol.K)]$ é a constante dos gases ideais, $T_g\,[K]$ é a temperatura do gás, $P_g\,[bar]$ é a pressão do gás, ϕ_{ext} e $\phi_{int}\,[m]$, respectivamente, são o diâmetro externo e interno da fibra oca e $J_{iZ}\,[mol/m^2.s]$ é o fluxo do componente i.

Considerando a hipótese II, a velocidade do gás no interior da fibra pode ser considerada como função apenas da posição ao longo da fibra, ou seja, a velocidade

do gás em determinada seção transversal não varia nem com o raio nem com o ângulo teta, sendo assim: $v_g = f(Z)$.

Balanço de Massa no Líquido

Fazendo o balanço de massa de um componente através da seção infinitesimal contendo n fibras e utilizando a hipótese III:

$$\text{Vazão de Entrada} - \text{Vazão de Saída} = 0$$

$$Q_{L(Z+\Delta Z)}C_{i(Z+\Delta Z)} - Q_{L(Z)}C_{iL(Z)} + J_{iZ}n\pi\phi_{ext}\Delta Z = 0$$

$$\lim_{\Delta Z \to 0}\left\{\frac{Q_{L(Z+\Delta Z)}C_{i(Z+\Delta Z)} - Q_{L(Z)}C_{iL(Z)}}{\Delta Z} + J_{iZ}n\pi\phi_{ext}\right\} = 0$$

$$\frac{d(Q_L C_{iLZ})}{dZ} + J_{iZ}n\pi\phi_{ext} = 0$$

Após simplificações e algebrismo, obteve-se como resultado do balanço de massa no gás a equação 4.1:

$$\boxed{\frac{dC_{iLZ}}{dZ} = -\frac{n\pi\phi_{ext}}{Q_L} \times J_{iZ}} \tag{4.2}$$

onde $C_{iLZ}\,[mol/m^3]$ é a concentração do componente i no líquido, n é o número de fibras ocas no módulo e $Q_L\,[m^3/s$ é a vazão do líquido.

Perda de Carga

Como o gás é admitido no lúmen das fibras ocas, admite-se que a variação de pressão do gás ao longo do módulo segue o modelo de Hagen-Poiseuille, conforme equação 4.3:

$$\frac{dP_g}{dZ} = -128\,\frac{\eta_{mist}\,M_{mist}\,F^{total}}{\pi\,.\,n\,.\,\rho_{mist}\,.\,\phi_{int}^4} \tag{4.3}$$

Aplicando a hipótese I e sabendo que a vazão volumétrica do gás (Q) através da área da seção transversal da fibra oca é igual a $nv_g\frac{\pi\phi^2}{4}$, é possível obter uma equação que relaciona a variação de pressão do gás ao longo do módulo tanto com a pressão quanto com a velocidade do gás, conforme equação 4.4:

$$\boxed{\frac{dP}{dZ} = -32\,\frac{\eta_{mist}\,M_{mist}}{\rho_{mis}\,\phi_{int}^2}\,\frac{P\,.\,v_g}{R_{SI}\,.T}} \tag{4.4}$$

onde $P\,[MPa]$ é a pressão do gás, $\eta_{mist}\,[Pa.s]$ é a viscosidade dinâmica da mistura gasosa, $\rho_{mist}\,[kg/m^3]$ é densidade da mistura gasosa, $M_{mist}\,[g/mol]$ é a massa molar média da mistura gasosa e $R_{SI}\,[J/mol.K]$ é a constante dos gases ideais.

Para que seja possível calcular a velocidade do gás e a composição de cada componente ao longo do comprimento de um módulo contendo fibras ocas por meio das equações diferenciais deduzidas é necessário utilizar um modelo para o fluxo de cada componente através das fibras ocas.

Modelo do Fluxo

Conforme mencionado no capítulo 2, o fluxo de transferência de massa de um componente i, entre o gás e o líquido, através da fibra oca, pode ser modelado por uma série de resistências conforme ilustrado pela Figura 2.2.

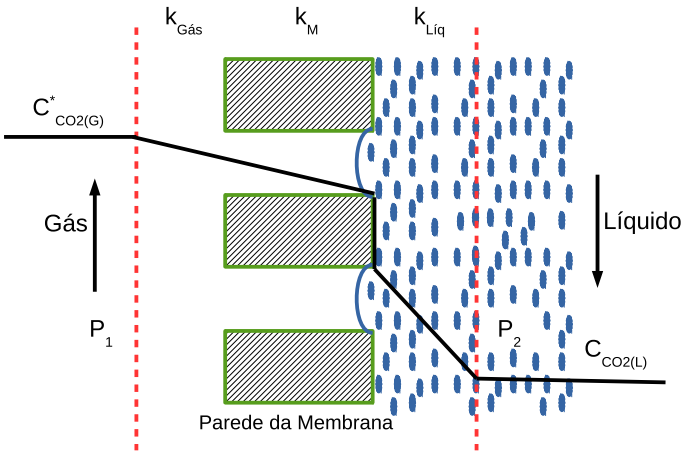


Figura 4.2: Representação das três regiões em que ocorre a transferência de massa no processo de remoção de CO_2 através de fibras ocas e seus respectivos coeficientes de transferência de massa individuais.

Considera-se o fluxo com base no coeficiente global de transferência de massa da fase líquida e os fluxos de transferência de massa individuais. No modelo de resistências, o coeficiente global de proporcionalidade entre o fluxo e a diferença de concentração entre as fases é a soma dos coeficientes de cada fase (gás, membrana e líquido). A Figura 4.2 ilustra as três regiões em que ocorre a transferência de massa no processo de remoção de CO_2 através de uma fibra oca.

Modificando a expressão apresentada por RONGWONG *et al.* [37] levando em consideração o escoamento em contra-corrente com o gás escoando pelo interior e o líquido pelo exterior da fibra oca, é possível obter uma expressão para o coeficiente global de transferência conforme apresentado pela equação 4.5,

$$\frac{1}{K_{iG}\,\phi_{ext}} = \frac{1}{E_i\,k_{il}\,\phi_{ext}} + \frac{m_i}{k_{im}\,\phi_{ln}} + \frac{m_i}{k_{ig}\,\phi_{int}} \tag{4.5}$$

onde $K_G\,[m/s]$ é o coeficiente global de transferência de massa, k_l, k_m e $k_g\,[m/s]$ são os coeficientes individuais de transferência de massa no líquido, na membrana e no gás, respectivamente, E é o fator de enriquecimento, que é definido como sendo a razão entre o fluxo de CO_2 com reação química e o fluxo de CO_2 sem reação química, e m é o coeficiente de distribuição entre um componente do gás e o líquido, $\phi_{ln}\,[m]$ é a média logarítimica dos diâmetros externo e interno de uma fibra oca. Sendo assim o fluxo de um componente i em determinada seção transversal da fibra oca é apresentado pela equação 4.6.

$$J_{iZ} = K_{iG}\,.\,(H_i\,Y_i\,P_g - C_{iLZ}) \tag{4.6}$$

onde $J_{iZ}\,[mol/m^2.s]$ é o fluxo de transferência de massa do componente i, $K_{iG}\,[m/s]$ é o coeficiente de transferência de massa global do componente i obtido pela equação 4.5, $H_i\,[mol/m^3.bar]$ é a constante de Henry do componente i em relação ao líquido absorvedor, $P_g\,[bar]$ é a pressão total do gás e $C_{iLZ}\,[mol/m^3$ é a concentração do componente i no líquido absorvedor.

Coeficientes de Transferência de Massa Individuais

Gás e Líquido O número de Sherwood (Sh) representa a razão entre as a transferência de massa convectiva e a transferência de massa difusiva. A equação 4.7 apresenta a expressão para o número de Sherwood:

$$Sh = \frac{k\,d}{D} \tag{4.7}$$

onde $k\,[m/s]$ é o coeficiente de transferência de massa na fase, $d\,[m]$ é o diâmetro característico e $D\,[m^2/s]$ é o coeficiente de difusão do componente i na fase.

Os coeficientes de transferência de massa para o gás e para o líquido dependem das condições de escoamente, da pressão, da temperatura e da composição da fase. Diversas correlações propostas para estimar esses coeficientes foram resumidas por FUTSELAAR [39] e baseiam-se no cálculo do número de Sh. Como o gás escoa por dentro das fibras ocas e o líquido escoa no casco do módulo paralelamente às fibras ocas, foram utilizadas as correlações propostas com Dahuron e Cussler (1988) e por Yang e Cussler (1986) para representar, respectivamente, o escoamento para o gás

e para o líquido:

$$Sh \;=\; 1.5\,(Re\,Sc\,\frac{d}{L})^{1/3}, \text{ para o gás}^{1}; \tag{4.8a}$$

$$Sh \;=\; 1.25\,(Re\,\frac{d}{L})^{0.93}\,Sc^{1/3}, \text{ para o líquido}^{2} \tag{4.8b}$$

onde Sh é o número de Sherwood, Re é o número de Reynolds, Sc é o número de Schmidt, $d\,[m]$ é o diâmetro característico, $L\,[m]$ é o comprimento útil do módulo e n é o número de fibras ocas no módulo.

Membrana Admitindo que o transporte através da fibra oca é difusivo, a lei de Fick pode ser utilizada para transferência de massa. Sendo assim, o coeficiente de transferência de massa através da membrana pode ser representado por:

$$k_m \;= D_{g,e} \cdot \frac{\epsilon}{\delta\,\tau} \tag{4.9}$$

onde $D_{g,e}\,[m^2/s]$ é o coeficiente de difusão efetivo através da fibra oca, ϵ é a porosidade da fibra oca, $\delta\,[m]$ é a espessura da parede da fibra oca e τ é a tortuosidade da fibra oca. O coficiente de difusão efetiva é composto pelo coeficiente de difusão no seio do gás ($D_{g,e}$) e pelo coeficiente de difusão de Knudsen (D_K), conforme expressão 4.10.

$$\frac{1}{D_{g,e}} \;=\; \frac{1}{D_{ab}} \;+\; \frac{1}{D_K} \tag{4.10}$$

onde $D_{ab}\,[m^2/s]$ é o coeficiente de difusão do par de gases considerado e $D_K\,[m^2/s]$ é o coeficiente de difusão de Knudsen. O coeficiente de difusão D_{ab} pode ser calculado pela teoria de Chapman-Enskog conforme a expressão 4.11a. Já o coeficiente de

[1]Diâmetro característico interno: $d \;=\; \phi_{int}$

[2]Diâmetro característico externo: $d \;=\; \frac{d^2_{mdulo} - n\,\phi^2_{ext}}{\phi_{mdulo} + n\,\phi_{ext}}$

difusão de Knudsen D_K pode ser obtido pela expressão 4.11b.

$$D_{ab} = 1.8583 \times 10^{-7} . \frac{T_g^{3/2} . \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)}{P_{atm} . \sigma_{ab}^2 . \Omega_{ab}} \tag{4.11a}$$

$$D_K = K_0 . \sqrt{\frac{8\,R\,T}{\pi\,M}} \tag{4.11b}$$

onde $T_g\,[K]$ é a temperatura do gás, $P_{atm}\,[atm]$ é a pressão do gás, M é a massa molar do gás, $\sigma_{ab}\,[angstroms]$ é o diâmetro de colisão do gás "a"com o gás "b", Ω_{ab} é uma quantidade adimensional associada ao potencial de Lennard-Jones e K_0 está associado à morfologia da membrana e à interação das moléculas com a estrutura dos poros. Para uma estrutura idealizada onde a membrana apresente poros regulares e cilíndricos, K_0 é igual a $(4.\epsilon.d_p)/3.\delta$, em que ϵ é a porosidade da fibra oca, $d_p\,[m]O$ é o diâmetro médio de poros e $\delta\,[m]$ espessura da parede da fibra oca. Os valores de σ_{ab} e Ω_{ab}, para o par CO_2 e N_2 a 298K são 3,8695 e 0,9996 respectivamente [40].

Sistema Bicomponente

Aplicando as equações 4.1 e 4.2 em um sistema binário, onde o CO_2 é o componente A e o N_2 é o componente B, lembrando que $Y_A + Y_B = 1$, podemos obter o seguinte conjunto de equações:

$$Y_A \frac{dv_g}{dZ} + v_g \frac{dY_A}{dZ} = -4 \frac{R\,T_g}{P_g} \frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}^2} . J_{AZ} \tag{4.12}$$

$$Y_B \frac{dv_g}{dZ} + v_g \frac{dY_B}{dZ} = -4 \frac{R\,T_g}{P_g} \frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}^2} . J_{BZ} \tag{4.13}$$

$$\frac{dC_{ALZ}}{dZ} = -\frac{n\,\pi\,\phi_{ext}}{Q_L} . J_{AZ} \tag{4.14}$$

$$\frac{dC_{BLZ}}{dZ} = -\frac{n\,\pi\,\phi_{ext}}{Q_L} . J_{BZ} \tag{4.15}$$

$$\frac{dP_g}{dZ} = -\frac{32\,\mu_g}{c_g\,\phi_{int}^2} \frac{P\,v_g}{RT} \tag{4.16}$$

$$J_{AZ} = K_{AG} . (H_A\,Y_A\,P - C_{ALZ}) \tag{4.17}$$

$$J_{BZ} = K_{BG} . (H_B\,Y_B\,P - C_{BLZ}) \tag{4.18}$$

$$Y_A + Y_B = 1 \tag{4.19}$$

Para resolver esse sistema de equações é necessário definir condições de contorno.

Tais condições foram consideradas ao longo do eixo longitudinal, no início e no final da fibras, e são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições de contorno genéricas para a resolução das equações diferenciais referentes ao modelo matemático para a remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas.

Fase Gasosa			Fase Líquida	
Velocidade (m/s)	Fração Molar de CO_2	Pressão (MPa)	Concentração de CO_2 (mol/m^3)	Concentração de N_2 (mol/m^3)
$Vg(0) = V_0$[3]	$Y_{CO2}(0) = Y_{0CO2}$	$P_{gs}(0) = P_{0gs}$	$[CO2](L) = 0$	$[N2](L) = 0$

A Tabela 4.1 apresenta as condições de contorno, onde V_0 é a velocidade inicial do gás, Y_{0CO2} é a concentração inicial de CO_2 e P_{0gs} é a pressão da corrente gasosa no início da fibra oca. As concentrações de CO_2 ($[CO2](L)$) e de N_2 ($[N2](L)$) no líquido no final da fibra oca foram consideradas nulas.

4.4 Propriedades Físicas e Químicas

Os modelos preditivos das propriedades físicas e químicas do líquido absorvedor e da mistura gasosa são apresentados nesta seção. A escolha desses modelos é de fundamental importância para a validação do modelo matemático e posterior simulação, uma vez que algumas propriedades físicas e químicas, tanto do gás quanto do líquido, podem variar de acordo com as variáveis de processo e ao longo do comprimento do módulo. Buscou-se expressões que levassem em consideração a variação das propriedades físicas e químicas em relação, principalmente, à temperatura e à salinidade do líquido absorvedor.

4.4.1 Líquido

SHARQAWY *et al.* [41] e por NAYAR *et al.* [42] compilaram expressões para o cálculo das propriedades físicas e químicas da água do mar. Além da publicação dos referidos artigos, os autores implementaram as correlações no MatLab e disponibilizaram *online*. Os dados obtidos a partir dessas equações têm validade dentro dos intervalos de temperatura de 10 a 120 $°C$, de salinidade de 0 a 120 g/kg e de pressão de 0 a 12 MPa. A densidade e viscosidade do líquido absorvedor foram calculadas com base nesses trabalhos.

[3] $V_0 = \frac{4.Q_{0gs}}{\pi.\phi_{int}^2}$

A difusão molecular do CO_2 e do N_2 na água salgada foi considerada constante e aproximadamente igual a da água pura a $25°C$. Os coeficientes de difusão do CO_2 e do N_2 na água a $25°C$ são, respectivamente, 1,92 e 2,01 x $10^{-9} m^2/s$ [43]

4.4.2 Gás

De acordo com os resultados no capítulo 2, é necessário considerar um modelo que calcule as propriedades físicas e químicas das espécies gasosas envolvidas em relação ao líquido absorvedor levando em consideração tanto a temperatura quanto a salinidade.

GLADE e AL-RAWAJFEH [44] se preocuparam com o desprendimento de CO_2 durante o processo de dessalinização de água utilizando destilação com múltiplos estágios. Os autores compilaram equações que preveem a dessorção do CO_2 da água do mar. O modelo de Henry foi considerado para descrever a solubilidade do CO_2 no líquido absorvedor, uma vez que as pressões utilizadas não foram muito elevadas.

$$C_{CO_2L} = H_{CO_2,AS} \,.\, P \,.Y_{CO_2} \tag{4.20}$$

onde $C_{CO_2L}\,[mol/m^3]$ é a concentração de CO_2 dissolvida na água salgada, $H_{CO_2,AS}$ é a constante de Henry, P é a pressão total do gás e Y_{CO_2} é o percentual de CO_2 no gás. A solubilidade do CO_2 na água salgada é afetada pelos íons dissolvidos e pela temperatura da água. A constante de Henry para um gás dissolvido em água salgada pode ser obtida em função da constante de Henry para a água pura.

$$\log \frac{H_{CO_2,A}}{H_{CO_2,AS}} = h \,.I \tag{4.21}$$

$$\begin{aligned} \log H_{CO_2,A} &= 108,3865 + 0,01985076 \,.T \\ &- \frac{6919,53}{T} - 40,45154 \,.logT \\ &+ \frac{669365}{T^2} \end{aligned} \tag{4.22}$$

$$h = 0,112 - 5 \times 10^{-3} - 5,3 \times 10^{-4}\, T_c \tag{4.23}$$

$$I = \frac{19,92 \,.S}{1000 - 1,005 \,.S} \tag{4.24}$$

onde $H_{CO_2,A}$ e $H_{CO_2,AS}\,[mol/kg.atm]$ são a constante de Henry do CO_2 na água pura e na água salgada, respectivamente, $I\,[mol/kg]$ é a força iônica da água, $S\,[g/kg]$ é a salinidade da água, h em L/mol é o somatório dos parâmetros específicos das espécies iônicas positivas, negativas e do gás e $T\,[K]$ e $T_c\,[°C]$ são a temperatura da água.

WEISS [45] utilizou um conjunto de dados experimentais de diversos autores para determinar uma expressão para o coeficiente solubilidade de Bunsen em função da temperatura e da salinidade da água, conforme equação 4.25.

$$\begin{aligned} \ln\beta \;=\; & -\,59,6274 \,+\, 85,7661 \times (100/T) \,+ 24,3696 \ln T/100 \\ & + S \,\times (-0,051580 \,+\, 0,026329 \times (T/100) - \,0,0037252 \times (T/100)^2) \end{aligned} \tag{4.25}$$

onde β é o coeficiente de Bunsen do N_2, $T\,[K]$ é a temperatura do líquido e $S\,[g/kg]$ é a salinidade. A partir do coeficiente de Bunsen é possível obter a constante de Henry para um gás ideal de acordo com a equação 4.26. Essa correção independe da temperatura, pois o fator de correção considerado está na CNTP[4].

$$H_{N_2,AS} \;=\; \frac{\beta}{R\,.T^{CNTP}} \tag{4.26}$$

onde $H_{N_2,AS}\,[mol/kg.atm]$ é a constante de Henry do N_2 na água salgada, $R\,[L.atm/K.mo]l$ é a constante dos gases ideais e $T^{CNTP}\,[K]$ é a temperatura nas CNTP.

Além da solubilidade dos gases na água salgada, é necessário calcular a viscosidade da mistura gasosa. HEIKKILÄ [46] ao avaliar o efeito da viscosidade na simulação de escoamente gás líquido utilizou o método de Wilke para determinar a viscosidade de uma mistura gasosa. O referido método é indicado para estimar a viscosidade de uma mistura gasosa para valores de pressão reduzida abaixo de 60%, ou seja, para pressões abaixo de 60% da pressão crítica. As equações 4.27a e 4.27b em conjunto representam o método de Wilke.

$$\eta_{mist} \;=\; \sum_{i=1}^{n} \frac{Y_i\,\eta_i}{\sum_{j=1}^{n} Y_i\,\phi_{ij}} \tag{4.27a}$$

$$\phi_{ij} \;=\; \frac{\left[1 \,+\, \sqrt{\frac{\eta_j}{\eta_i}}\,\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2}{\sqrt{8\,.\,\left(1 \,+\, \frac{M_j}{M_i}\right)}} \tag{4.27b}$$

onde $\eta\,[Pa.s]$ é a viscosidade, Y é a fração molar, ϕ é o parâmetro de interação. Os subscritos $mist$, i e j correspondem, respectivamente, à mistura, ao componente i e ao componente j. As viscosidades dos gases puros na temperatura de $20°C$ e na pressão ambiente foram consideradas e correspondem a 1,50 e a 1,80 x $10^{-5} Pa.s$

[4]Condições Normais de Temperatura e Pressão ($T^{CNTP} = 273,15\,K$ e $P^{CNTP} = 1\,atm$)

para o CO_2 e para o N_2 respectivamente [47].

A densidade dos gases considerando a hipótese I pode ser calculada pela equação 4.28.

$$\rho_i = \frac{P_g\, M_i}{R\, T} \tag{4.28}$$

onde $\rho_i\,[kg/m3]$ é a densidade do componende i puro, $P_g\,[bar]$ é a pressão total, $R\,[m^3.bar/(mol.K)]$ é a constante universal dos gases e $T\,[K]$ é a temperatura do gás. Para calcular a densidade da mistura pela equação 4.29c, é preciso primeiro calcular a massa molar da mistura e fração mássica w_i de cada componente pelas equações 4.29a e 4.29b respectivamente.

$$M_{mist} = \sum_{i}^{nc} Y_i\, M_i \tag{4.29a}$$

$$w_i = \frac{Y_i\, M_i}{\sum_i^{nc} Y_i\, M_i} \tag{4.29b}$$

$$\rho_{mist} = \frac{1}{\sum_i^{nc} \frac{w_i}{\rho_i}} \tag{4.29c}$$

onde $M_{mist}[g/mol]$ é a massa molar da mistura gasosa, Y_i é a fração molar do componente i, $M_i[g/mol]$ é a massa molar do componente i, w_i é a fração mássica do componente i, e $rho_{mist}[kg/m^3]$ é a densidade da mistura gasosa.

4.5 Validação do Modelo

O modelo matemático foi implementado em Matlab e as equações diferenciais foram resolvidas pela função BVP4C, que considera um problema de valor de contorno. As condições de contorno já foram apresentadas na Tabela 4.1. O modelo foi validado pela comparação dos dados calculados com os dados experimentais já apresentados no Capítulo 2. Cabe ressaltar que para esta validação não foi considerado o efeito da reação química na transferência do CO_2, ou seja, o fator de enriquecimento (E) foi mantido como 1.

As características tanto do módulo comercial quanto das fibras ocas de polipropileno (PP) que o compõem foram anteriormente apresentadas na Tabela 2.4. Em todos os gráficos desta seção, os pontos representam os valores experimentais e as retas os valores calculados pelo modelo matemático.

Na Figura 4.3, é apresentada a comparação entre o fluxo de CO_2 calculado pelo modelo matemático e o fluxo experimental para diferentes temperaturas e vazões do líquido absorvedor. O modelo prevê a tendência de queda do fluxo com o aumento da temperatura, o que pode ser entendido pela diminuição da solubilidade do CO_2 no líquido. O modelo de Henry já prevê essa diminuição de solubilidade com o aumento da temperatura.

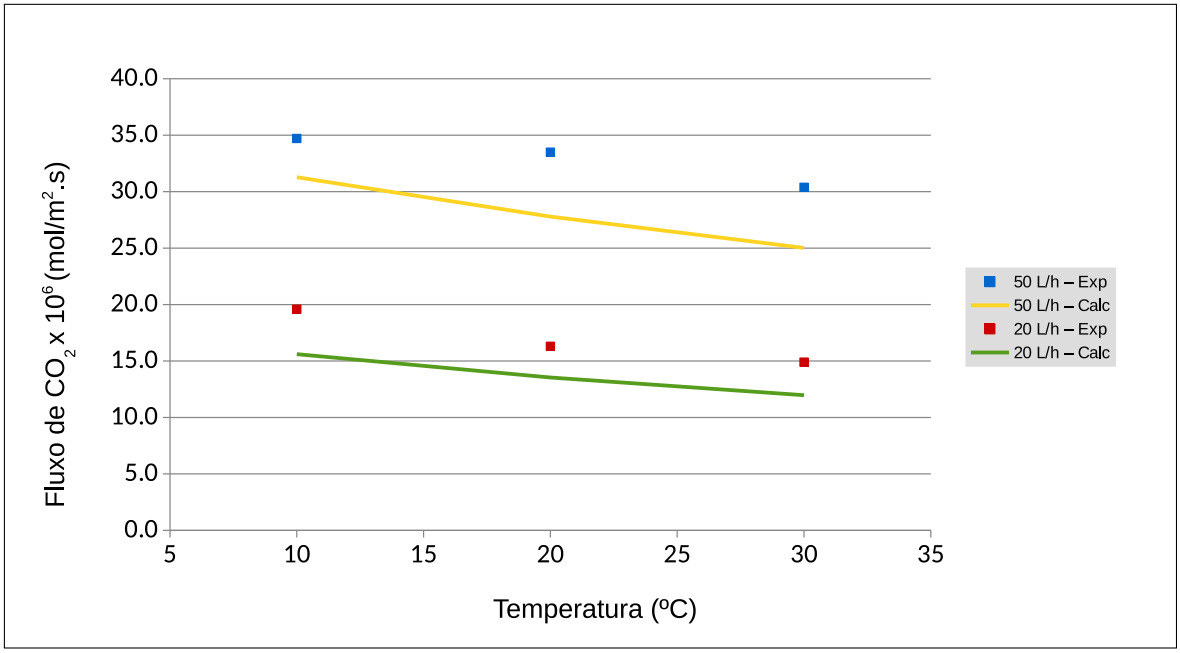


Figura 4.3: Comparação entre o fluxo de CO_2 experimental e o calculado pela variação da temperatura e da vazão do líquido absorvedor.

A temperatura exerce efeitos opostos na solubilidade e na taxa de reação do CO_2 com líquido absorvente. Experimentalmente é possível observar que a diminuição da solubilidade do CO_2 no líquido absorvedor é mais preponderante do que o aumento da taxa de reação química do CO_2. O modelo prevê fluxos de CO_2 menores do que os obtidos experimentalmente. Esse efeito é mais acentuado com o aumento da temperatura do líquido absorvedor. É possível inferir, pela comparação do dados experimentais com os calculados, que o efeito da reação química sobre o fluxo de CO_2 está presente, mas não é capaz de superar a diminuição da solubilidade e inverter a tendência de diminuição do fluxo com o aumento da temperatura.

A Figura 4.3 ainda ilustra a comparação entre o fluxo de CO_2 calculado e o experimental para as vazões de 20 e 50 L/h do líquido absorvedor. O aumento da vazão provoca a diminuição da camada limite do líquido, consequentemente diminui a resistência à transferência de massa na fase líquida, o que promove aumento do fluxo de CO_2. O modelo matemático consegue prever o aumento do fluxo de CO_2 devido ao aumento da vazão de líquido absorvedor, uma vez que considera a hidrodinâmica

do casco pelo cálculo do número de Sherwood por meio da equação 4.8b.

O modelo apresenta um desvio de em média 19% para a vazão de 20 L/h do líquido absorvedor e de 12% para a vazão de 50 L/h. Na vazão mais elevada, o desvio dos valores calculados do fluxo de CO_2 em relação aos valores experimentais aumenta com a elevação da temperatura. O aumento da vazão proporciona a renovação mais efetiva das espécies aquosas na interface gás-líquido nos poros da membrana, de maneira a manter o maior gradiente de concentração entre o gás e o líquido intensificando a absorção do CO_2. O tempo de residência do líquido no casco do módulo diminui com o aumento da vazão. Essa situação favorece também a reação química entre o CO_2 e a água devido ao deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos.

A comparação entre o fluxo de CO_2 calculado e o experimental foi realizada levando em consideração a variação da pressão da corrente gasosa, cujos resultados são apresentados na Figura 4.4.

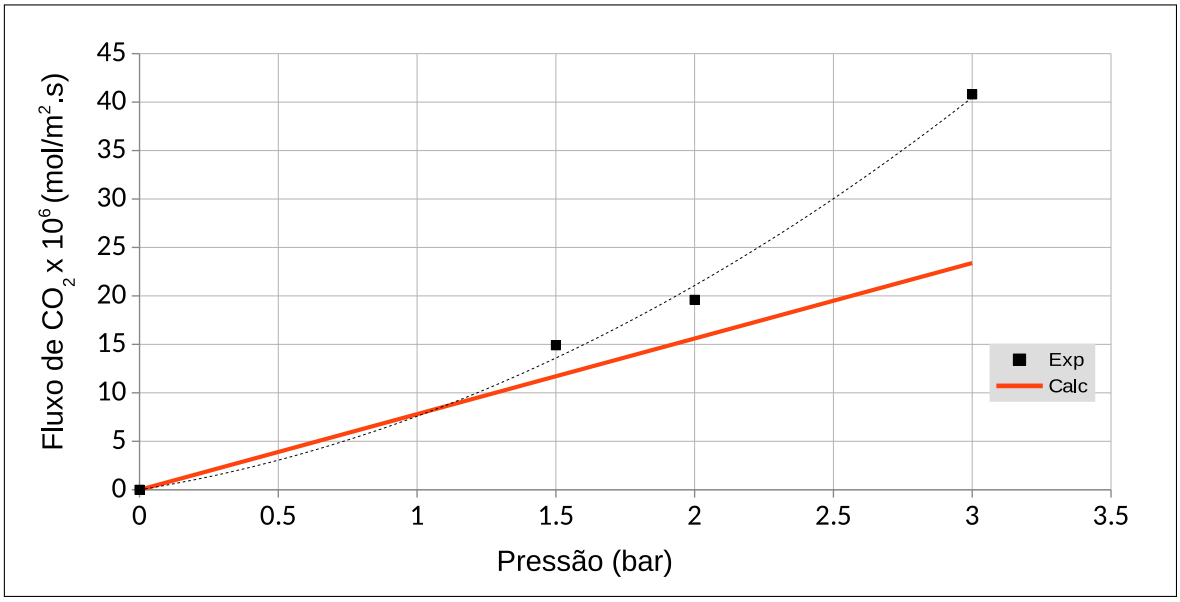


Figura 4.4: Comparação entre o fluxo de CO_2 experimental e o calculado pela variação da pressão do gás.

O modelo consegue prever a tendência de aumento do fluxo de CO_2 em relação ao aumento da pressão da fase gasosa, entretanto os fluxos calculados apresentam menor valor do que os experimentais. A diferença percentual entre o fluxo experimental e o calculado é de aproximadamente 20% para as pressões de 1,5 e 2 bar, ao passo que essa diferença aumenta para 43% na pressão de 3 bar.

Novamente, a presença da reação do CO_2 com o absorvente pode ser responsável pelo aumento do fluxo medido experimentalmente. O maior desvio observado em pressões mais elevadas deve estar relacionado à dependência do fator de enriqueci-

mento E com a pressão, não previsto no modelo desenvolvido. O modelo, por não considerar a reação química, descreve o aumento co fluxo com a pressão de forma linear, ao passo que os dados experimentais mostram uma tendência não linear.

Os resultados tanto experimentais quanto calculados pelo modelo nas condições em que o líquido absorvedor continha 0% e 3,5% de NaCl são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Comparação entre o fluxo de CO_2 experimental e o calculado em função do teor de NaCl no líquido absorvedor.

Teor de NaCl (%)	Fluxo Médio de CO_2 x 10^6 $(mol/m^2.s)$ Experimental	Fluxo Médio de CO_2 x 10^6 $(mol/m^2.s)$ Calculado	Remoção de CO_2 (%) Experimental	Remoção de CO_2 (%) Calculado
0	46,56	35,80	69,10	51,98
3,5	34,71	27,79	51,51	45,08

O modelo representa de forma mais satisfatória o experimento em que foi adicionado NaCl do que aquele em que o sal não foi adicionado. A diferença percentual entre os fluxos experimentais e calculados foi de 20% para o líquido com NaCl e de 23% para o líquido sem o sal. A adição de NaCl provoca o efeito *salting-out*, ou seja, diminuição da solubilidade do CO_2 no líquido devido à competição entre o processo de solvatação dos íons do sal e a absorção do CO_2 pela água. É possível inferir que a diminuição da solubilidade do CO_2 no líquido devido à presença do NaCl diminui o efeito da reação química entre o CO_2 e a água.

De modo a avaliar o efeito da reação química no fluxo de CO_2 tanto em relação à temperatura e a vazão do líquido absorvedor quanto em relação à concentração de NaCl, o fator de enriquecimento (E) foi parametrizado. Os valores do fator de enriquecimento foram variados entre 1 e 1,6 com incremento de 0,1.

A Figura 4.5 ilustra a influência do fator de enriquecimento no fluxo de CO_2 quando a vazão do líquido é de 50 L/h. É possível perceber que o aumento do fator de enriquecimento proporciona maiores fluxos de remoção de CO_2, como era de se esperar. Vale notar que o fator de enriquecimento estimado, para que o fluxo calculado seja igual ao experimental, é menor para 10 $°C$ do que para 20 e 30 $°C$. O fator E de 1,17 é adequado para reproduzir o valor experimental quando a temperatura do líquido absorvedor é 10 $°C$. O valor de 1,32 para o fator E é adequado quando as temperaturas são de 20 e 30 $°C$.

Isto indica que o aumento da taxa de reação química entre o CO_2 e o líquido absorvedor torna-se um fator importante a ser considerado para a predição mais acurada do fluxo de CO_2 pelo modelo proposto para as temperaturas mais elevadas.

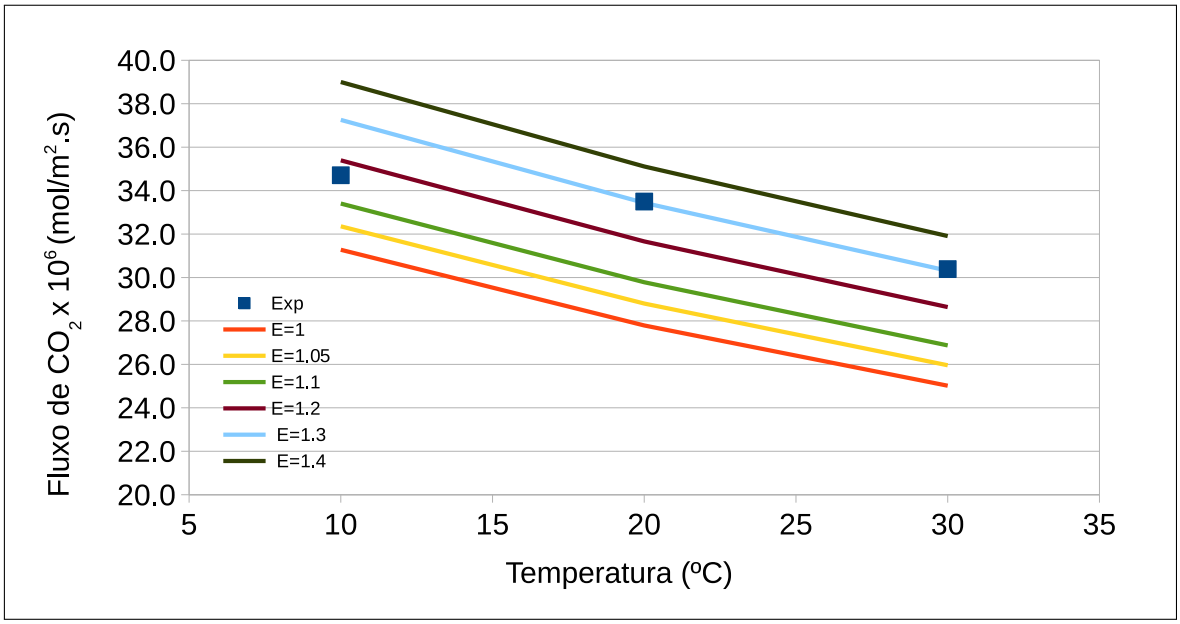


Figura 4.5: Efeito do fator de enriquecimento E no fluxo de CO_2 para diferentes temperaturas e vazão do líquido absorvedor em 50L/h

A parametrização do fator de enriquecimento (E) foi realizada para analisar os experimentos com e sem adição de NaCl no líquido absorvedor. O fator E ajustado para o líquido contendo o sal apresentou o valor de 1,17, ao passo que esse fator passou a ser de 1,56 quando considerado o líquido sem NaCl. Sendo assim, o efeito da reação química passa a ser mais considerável quando não há adição de sal no líquido absorvedor.

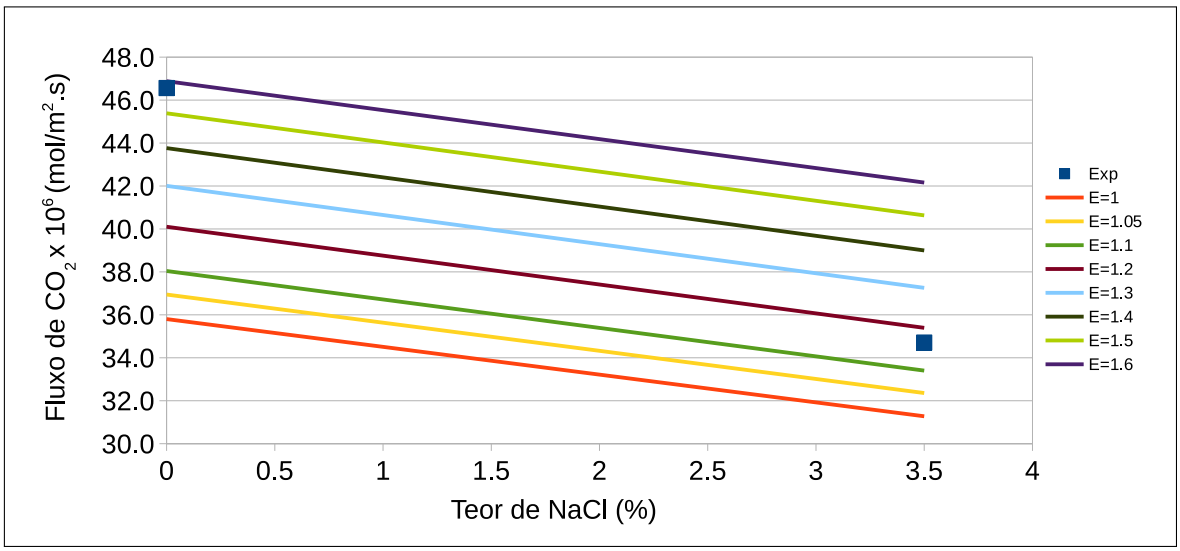


Figura 4.6: Efeito do fator de enriquecimento E no fluxo de CO_2 para diferentes teores de NaCl no líquido absorvedor.

A análise paramétrica do fator E mostra que o efeito da reação química deve ser

considerado no processo de absorção de CO_2 em água para alcançar fluxos de CO_2 mais precisos, ou seja, é necessário que seja utilizado um modelo para predizer os valores do fator de enriquecimento (E).

4.6 Simulação

A simulação foi utilizada para avaliar as variáveis que apresentam maior influência no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas. O fluxo de CO_2 foi avaliado em relação à variação da concentração de CO_2 de alimentação na corrente gasosa, da concentração de NaCl no líquido absorvedor, da vazão e da temperatura do líquido absorvedor, assim como da vazão de alimentação do gás. Além disso, a área de membrana requerida e o coeficiente de transferência de massa foram avaliados em relação às mesmas variáveis de processo.

O comprimento do módulo foi utilizado como variável para que 99% do CO_2 da corrente gasosa seja removido em todos os cenários propostos, exceto quando se pretendeu avaliar o efeito da remoção na área de membrana requerida. Dessa maneira, diferentes comprimentos de módulo, consequentemente de área de membrana requerida, foram obtidos. O fator de enriquecimento E foi considerado 1, visto que o modelo representa bem as tendências do fluxo de CO_2.

4.6.1 Cenários propostos

A Tabela 4.3 apresenta as variações propostas na concentração de CO_2 da alimentação, no teor de NaCl do líquido absorvedor, na vazão da corrente líquida, na temperatura do líquido e na vazão de alimentação do gás.

Tabela 4.3: Condições operacionais para a simulação.

Fase Gasosa			Fase Líquida			
Pressão (bar)	Concentração de CO_2 (%)	Vazão (mL/min)	Pressão (bar)	Vazão (L/h)	Temperatura (°C)	Teor de NaCl (%)
2	10 e 1	150 a 20	2,2	100 a 7	50 a 0	4,0 a 0,1

A faixa de cada uma das variáveis respeitou os limites prováveis de serem encontrados em um ambiente confinado tripulado em operação por diversos dias sem renovação da atmosfera. A ampla faixa de temperatura e de teor de NaCl foi considerado devido às diferentes regiões do globo terrestre em que é possível operar

com esse ambiente confinado. A pressão do gás foi mantida em 1 bar por representar a pressão do interior desse ambiente confinado. Já o valor da pressão do líquido respeitou a diferença de 0,2 bar acima da pressão da corrente gasosa para não haver molhamento das fibras ocas. A faixa escolhida para as vazões de gás e de líquido foram consideradas para ampliar o conhecimento sobre comportamento dessas variáveis operacionais no fluxo e na remoção de CO_2.

4.6.2 Resultados

Os resultados para simulações de cenários em que a concentração de CO_2 na alimentação é 1% e 10% são apresentados na Figuras 4.7 e 4.8. A remoção de CO_2 foi variada de 10% a 99%. A temperatura e a vazão do líquido foram mantidas respectivamente em $10°C$ e 20 L/h, ao passo que a vazão do gás foi mantida em 100 mL/min.

A Figura 4.7 apresenta o efeito remoção de CO_2 no fluxo de CO_2 para as duas concentrações na alimentação. O fluxo de CO_2 é maior para a concentração de 10% do que para a concentração de 1% em todos os valores de remoção. Esse resultado é esperado, uma vez que quanto maior for a concentração de entrada, maior será a força motriz para a transferência de massa do CO_2 do gás para o líquido. Além disso, é possível perceber que o aumento da remoção de CO_2 faz com que o fluxo de CO_2 diminua. Esse resultado pode ser explicado pela diminuição da força motriz ao longo do módulo causado pelo aumento da remoção de CO_2.

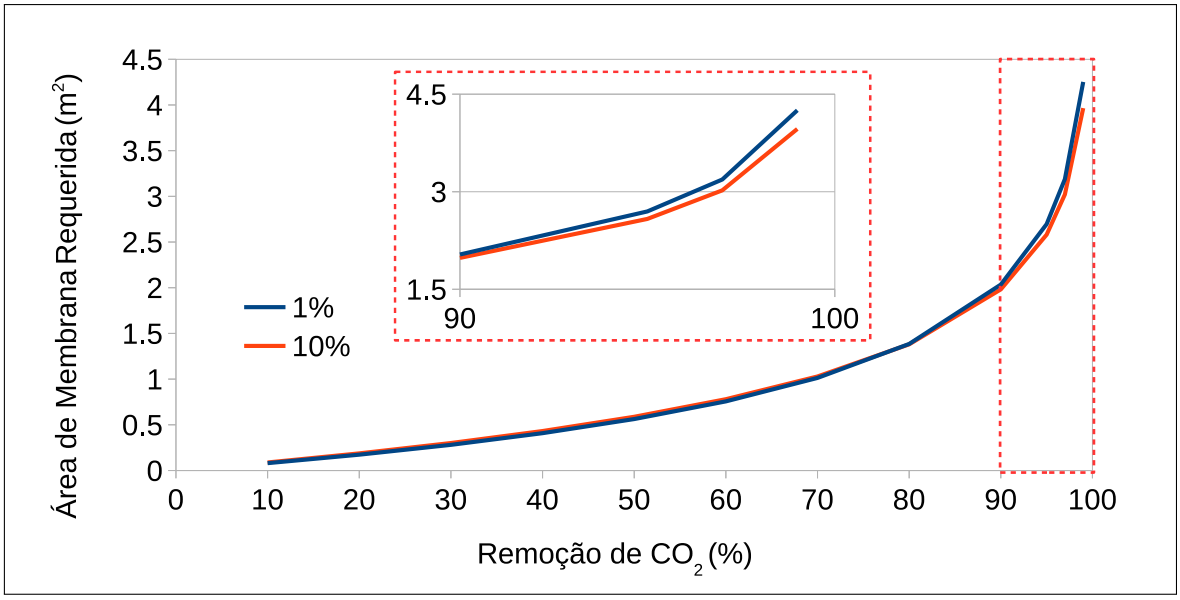


Figura 4.7: Efeito da remoção CO_2 no fluxo de CO_2 calculado para as concentrações de alimentação de 10% e 1% (Gás: vazão - 100 mL/min e pressão - 1 bar; Líquido: vazão - 20 L/h, pressão 1,2 bar e temperatura - $10°C$).

Na Figura 4.8 é possível observar que a área de membrana requerida cresce de forma assintótica quando a remoção aproxima-se de 100%. Isto indica que a depuração da corrente de saída acima dos 90% de remoção de CO_2 implica em um aumento de área muito significativo. Esse comportamento indica que deve haver um compromisso entre a qualidade da corrente de saída e o custo do equipamento devido ao aumento da área. É possível observar, também, que os módulos para purificar correntes de alimentação contendo 1% de CO_2 são ligeiramente maiores do que para a concentração de 10%.

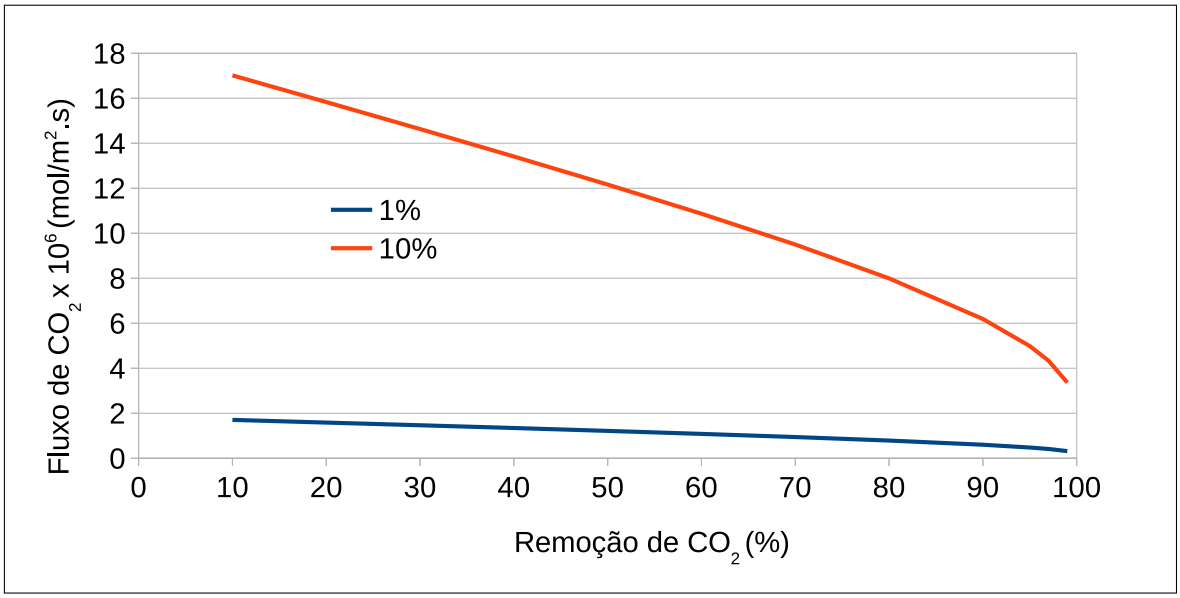


Figura 4.8: Efeito da remoção de CO_2 na área de membrana requerida, com diferentes concentrações de CO_2 na alimentação: 10 % e 1% (Gás: vazão - 100 mL/min e pressão - 1 bar; Líquido: vazão - 20 L/h, pressão 1,2 bar e temperatura - 10°C).

Os resultados para a simulação dos diferentes cenários propostos, mantendo a concentração de CO_2 na alimentação em 10%, foram comparados em um mesmo gráfico. Para faciliar a comparação dos diferentes cenários, os valores de cada variável de processo foi dividido pelo maior valor de cada uma delas, obtendo-se uma variável adimensional unitária. Por exemplo, a concentração de NaCl na fase líquida variou de 0 até 4 %. Com essa abordagem, a variável unitária que representa a concentração de NaCl do líquido está compreendida na faixa de 0 até 1.

Pela Figura 4.9, é possível perceber que o aumento da vazão de líquido favorece o fluxo de CO_2. Entretanto, é preciso entender que, desta vez, além do aumento da força motriz pela renovação mais acentuada de líquido na interface, a hidrodinâmica no casco do módulo está variando com a vazão do líquido. O aumento da vazão promove a diminuição da camada limite no líquido e, portanto, diminui a resistência à transferência de massa.

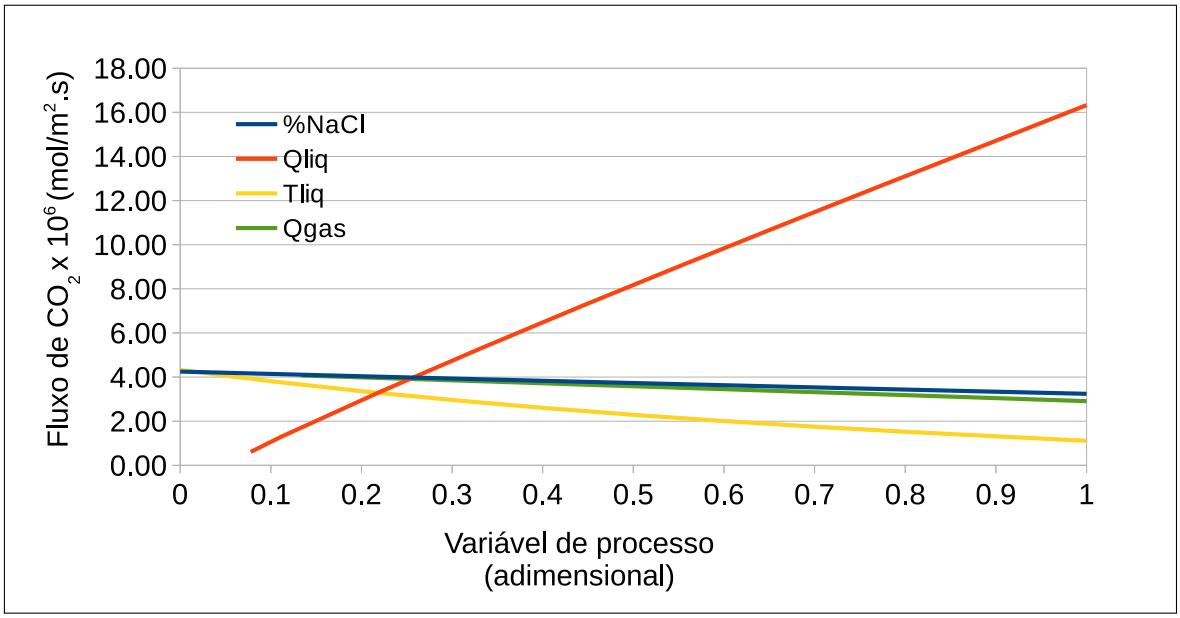


Figura 4.9: Efeito das variáveis de processo: temperatura do líquido, teor de NaCl, vazão do líquido e vazão de entrada do gás no fluxo de CO_2 calculado (Remoção de 99% utilizando as condições da Tabela 4.3).

O fluxo de CO_2 descresce mais acentuadamente com o aumento da temperatura do líquido absorvedor. A temperatura afeta principalmente a solubilidade do CO_2 no líquido absorvedor, diminuindo a tranferência do mesmo para a fase líquida. O aumento do teor de NaCl e o aumento da vazão do gás geram aparentemente uma diminição do fluxo de CO_2 na mesma intensidade. O aumento da salinidade promove uma competição entre o processo de solvatação dos íons do sal e de absorção do CO_2, gerando o chamado o efeito *salting-out*.

A Figura 4.10 apresenta a variação da área de membrana requerida em relação aos cenários da Tabela 4.3. A vazão de líquido influencia a variação da área de forma mais acentuada do que as outras variáveis. Na menor vazão de líquido considerada, a área de membrana requerida é de 21,8 m^2, enquanto isso a área vale 0,82 m^2 quando considerada a maior vazão do líquido.

Vale notar que a curva de variação da área de membrana requerida com a vazão do líquido apresenta comportamento assintótico, atingindo um platô a partir de 90% da vazão máxima. Sendo assim, a partir desse ponto, o aumento da vazão do líquido não resulta em grandes ganhos de área de membrana. Portanto, a escolha da vazão de líquido para operação deve levar em consideração os custos operacionais de bombeamento em conjunto com os critérios de projeto do sistema de remoção de CO_2. A concentração de NaCl no líquido e a vazão de gás apresentam pouca influência na variação da área de membrana requerida.

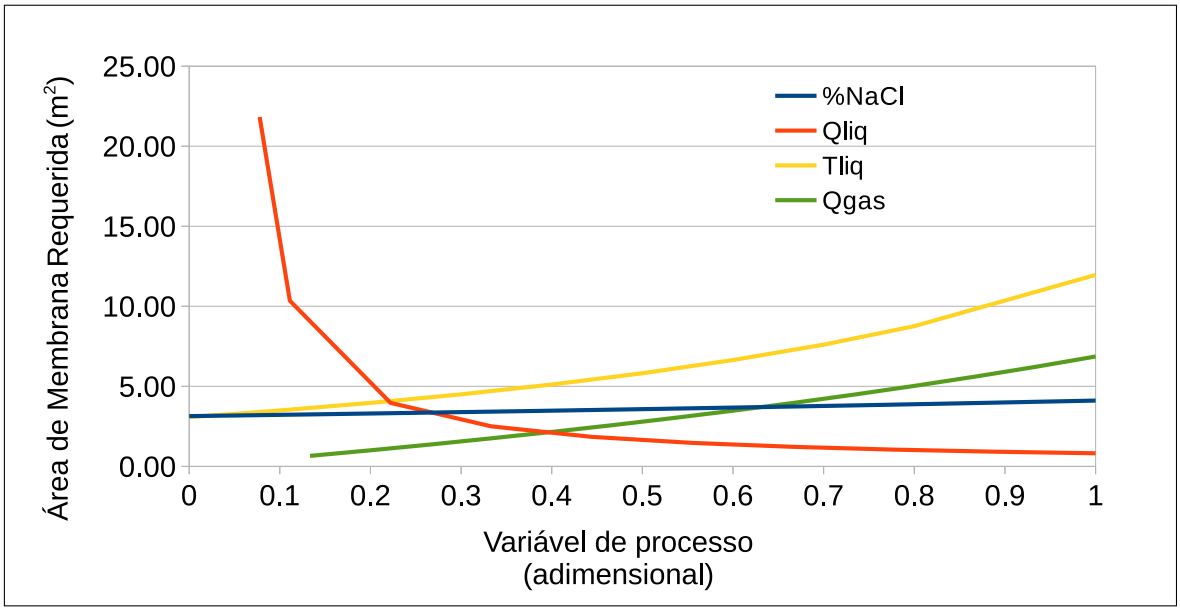


Figura 4.10: Efeito das variáveis de processo: temperatura do líquido, teor de NaCl, vazão do líquido e vazão de entrada do gás na área de membrana requerida (Remoção de 99% utilizando as condições da Tabela 4.3).

Ainda avaliando a Figura 4.10, é possível observar que o aumento da temperatura também influencia de forma acentuada o aumento da área de membrana requerida. Entretanto, o aumento da vazão do líquido promove uma diminuição mais acentuada da área de membrana requerida do que o aumento promovido pela elevação da temperatura.

Pela análise da Figura 4.11 é possível perceber que o aumento da vazão do líquido apresenta maior influência no coeficiente de transferência de massa do que o aumento da temperatura do líquido absorvedor. A vazão do líquido promove o aumento do coeficiente de transferência de massa da fase líquida pelo aumento do número de Reynolds.

Já o aumento da temperatura influencia diretamente no coeficiente de distribuição (m) do CO_2 entre o gás e o líquido e no aumento do número de Reynolds. O coeficiente de distribuição é o produto entre a constante de Henry, a constante universal dos gases e a temperatura absoluta. Mesmo com a diminuição da solubilidade de Henry, o coeficiente m aumenta com a temperatura. Além disso, como a difusão do CO_2 no líquido foi considerada constante, o aumento da temperatura está influenciando o aumento do número de Reynolds promovido pela diminuição da viscosidade do líquido.

Apesar da temperatura influenciar o aumento do coeficiente de transferência de massa global, pelo aumento tanto do coeficiente de distribuição (m) quanto do número de Reynolds pela diminuição da viscosidade do líquido, o efeito promovido pelo aumento da vazão de líquido é mais relevante.

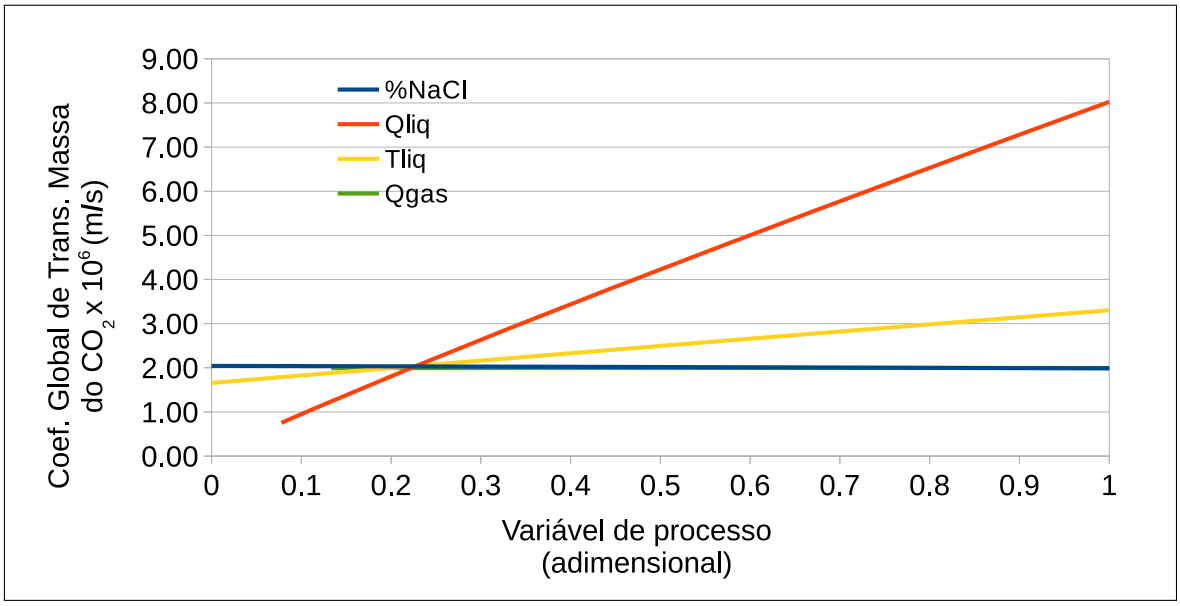


Figura 4.11: Efeito das variáveis de processo: temperatura do líquido, teor de NaCl, vazão do líquido e vazão de entrada do gás no coeficiente global de transferência de massa calculado (Remoção de 99% utilizando as condições da Tabela 4.3).

Pela análise da Figura 4.11, tanto o aumento da vazão do gás quanto o aumento da concentração de NaCl no líquido absorvedor não possuem nenhuma influência na variação do coeficiente de transferência de massa. Essas variáveis influenciam na transferência de massa no gás e na membrana, etapas que não são limitantes para a transferência de massa global. Os resultados da simulação do processo de remoção de CO_2, indicam que alterações na concentração inicial de CO_2 podem ser compensadas pelo controle da vazão e temperatura da fase líquida. Em alguns casos, como em operações *off-shore*, onde a água do mar está em abundância, seria um gasto energético desnecessário controlar a temperatura do líquido. Nesse caso, controlar a vazão do líquido é de exterma importância para obter os melhores resultados do processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas.

4.7 Estudo de Caso

Após entender que a vazão do líquido absorvedor é a variável de processo que mais influencia no fluxo de CO_2, é natural simular a aplicação do processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas e água do mar como líquido absorvedor em ambientes confinados.

4.7.1 Determinação das Condições de Operação

Pensando na remoção de CO_2 de ambientes confinados habitáveis, a concentração de CO_2 não deve ultrapassar o limite de 1%. Para a escolha do comprimento das fibras ocas, que em última análise determina a área de membrana de um módulo, é importante levar em consideração as vazões de líquido que podem ser utilizadas na operação do processo de remoção de CO_2. Nesse sentido, é apresentada na Figura 4.12 a variação da taxa de remoção de CO_2 em função da vazão do líquido absorvedor para diferentes comprimentos de fibra oca. A taxa de remoção $[mol/h]$ de CO_2 pode ser definida como sendo a diferença entre a vazão molar de entrada e a vazão molar de saída de CO_2 em um módulo.

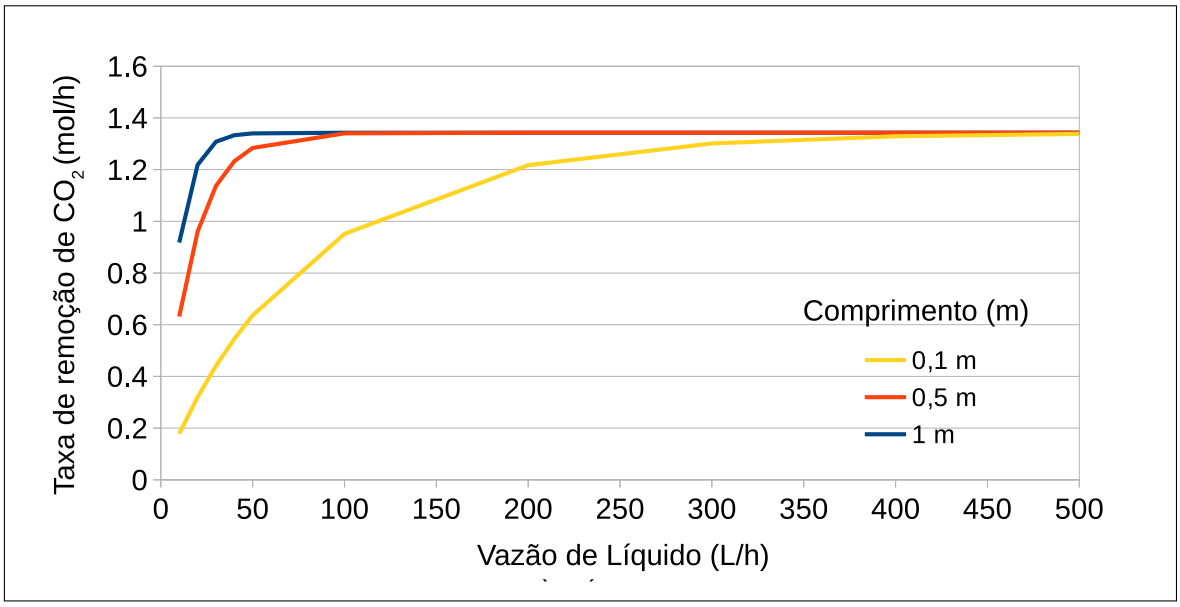


Figura 4.12: Escolha do comprimento do módulo: Taxa de remoção de CO_2 em função da vazão de líquido para diferentes comprimentos do módulo (1% CO_2 e 100 mL/min na alimentação).

É possível observar na Figura 4.12 que a taxa de remoção de CO_2 atinge um limite com o aumento da vazão de líquido absorvedor. Além disso, quanto maior for o comprimento da fibra oca, menor é a vazão para que esse limite seja atingido. Isso significa que todo o CO_2 é transferido da fase gasosa para a fase líquida, correspondendo a uma remoção de praticamente 100% desse componente. Nesse sentido, é importante ressaltar que módulos muito pequenos implicam em maiores gastos com bombeamento e menores taxas de remoção de CO_2. Para que o compromisso entre custo com equipamento e custo de operação seja respeitado, o comprimento das fibras ocas de 1 m foi escolhido.

Uma vez determinado o comprimento do módulo a ser empregado na remoção de CO_2 em ambientes confinados, é importante avaliar as condições de operação do

processo. A temperatura da água do mar, bem como a concentração de NaCl são condições inerentes ao mar e, portanto, devem ser assimiladas no projeto do processo de remoção CO_2. A temperatura de $10°C$ e a concentração de 3,5% de NaCl são tipicamente encontradas nas profundidades de operação de submarinos.

Além disso, é preferível empregar pressões de 1 e 1,2 *bar*, respectivamente, para as correntes de líquido e gás, de modo a evitar maiores gastos com bombeamento e compressão. Tomando como base essas condições, é necessário definir as vazões de líquido e de gás que serão empregadas. A Figura 4.13(a) apresenta a taxa de remoção de CO_2 em função da vazão de gás para diferentes vazões de líquido, ao passo que na Figura 4.13(b) é apresentada a remoção de CO_2.

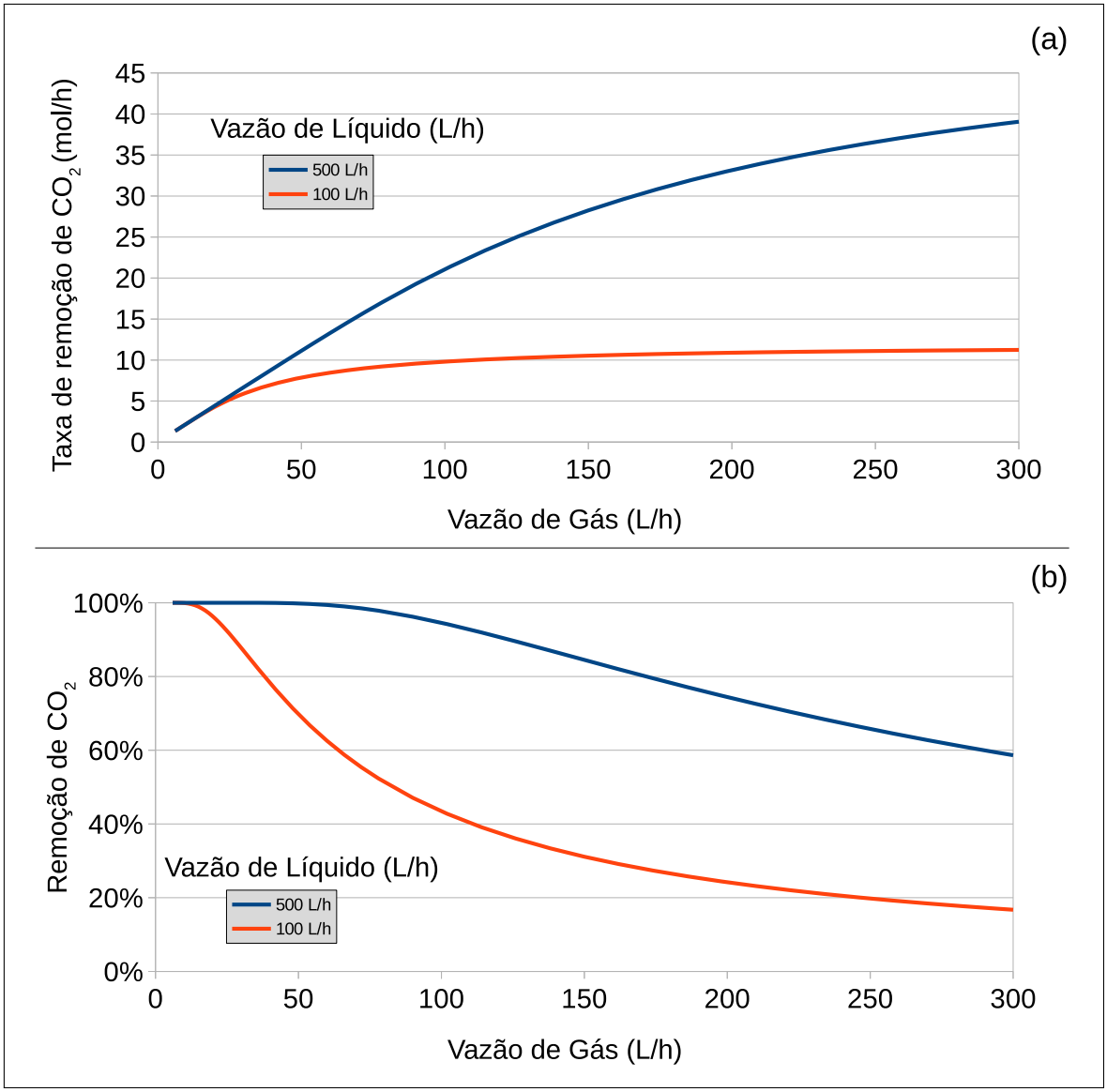


Figura 4.13: Escolha das condições de processo: (a) Taxa de remoção de CO_2 e (b) Remoção de CO_2 em função da vazão de gás para diferentes vazões de líquido (Comprimento do módulo: 1 metro).

Com base na análise da Figura 4.13(a), é possível perceber que a taxa de remoção de CO_2 aumenta com o aumento em conjunto da vazão de líquido e da vazão de gás. Esse aumento apresenta um limite causado pela diminuição do tempo de residência do gás dentro do processo, como é possível perceber pela curva em que a vazão de líquido é de 100 L/h. A Figura 4.13(b) mostra claramente como diminuição da remoção de CO_2 com o aumento da vazão de gás se fixar a área de membrana e a vazão de líquido. Nesse sentido, é possível definir as condições de operação para o processo de remoção de CO_2 em ambientes confinados: 500 L/h - vazão de líquido, 1,2 *bar* - pressão da corrente líquida, 10°C - temperatura do líquido, 3,5% - concentração de NaCl , 200 L/h - vazão de gás e 1,0 *bar* - pressão da corrente gasosa.

Vale ressaltar que as vazões escolhidas serão empregadas em um módulo e que a vazão total utilizada vai depender da quantidade de módulos empregadas, que será determinada após a simulação da dinâmica de remoção de CO_2 em ambientes confinados, realizada a seguir.

4.7.2 Dinâmica de Remoção de CO_2 de Espaços confinados

Nesta seção são apresentados os resultados da simulação em que o processo é utilizado para remover CO_2 de um espaço confinado, com base nas seguintes considerações:

I - O ambiente confinado possui geometria cilíndrica com 10 metros de diâmetro e 95 metros de comprimento;

II - O tempo de operação é de 90 dias;

III - A composição inicial do ambiente é de 0,03% de CO_2 e 99,97% de N_2 ;

IV - O número de mols de N_2 é constante durante todo o tempo de operação;

V - O CO_2 é o único contaminante presente na atmosfera com taxa de geração de $1,68\,m^3/h$;

VI - Os gases são ideais e estão a 25°C e 1 bar.

O modelo matemático para a variação do número de mols do CO_2 no tempo em um espaço confinado, em que só há geração e remoção do gás, pode ser escrito conforme a equação 4.30:

$$\boxed{\frac{dn_{CO_2}}{dt} = G_{CO_2} - F_{CO_2} \,.\, nM} \tag{4.30}$$

onde n_{CO_2} em $[mol]$ é o número de mols de CO_2, G_{CO_2} em $[mol/h]$ é a taxa de geração de CO_2, F_{CO_2} em $[mol/h/modulo]$ é a taxa de CO_2 que é removido e nM é o número de módulos empregados, que é calculado pela razão entre a área total de membrana requerida e a área de um módulo. A taxa de CO_2 (F_{CO_2}) foi calculada pelo modelo matemático desenvolvido nesta dissertação (equações de 4.12 a 4.19), sendo portanto acoplado à equação 4.30.

Para realizar as simulações foram utilizadas vazões na faixa de 483 a 1.208 m^3/h para o absorvente e vazões na faixa de 193 a 966 m^3/h para o gás, além de áreas de membrana variando de 2.000 a 5.000 m^2. Estes valores de vazão tanto de gás quanto de líquido correspondem à multiplicação dos valores de vazão de cada corrente escolhidos para um módulo pelo número de módulos correspondente a área de membrana utilizada. O volume do espaço confinado considerado é de 7.460 m^3 e contém inicialmente 3 x 10^5 mols de N_2 e 90 mols de CO_2. A taxa de geração de CO_2, calculada com base na equação dos gases ideais, é de 67,8 em mol/h.

A estratégia de remoção de CO_2 ficou estabelecida da seguinte maneira: o processo de remoção será ligado quando a concentração de CO_2 atingir 0,9% e será desligado quando a concentração atingir o valor de 0,5%. Vale lembrar que a concentração de CO_2 não deve ultrapassar o limite de 1% durante todo o período operação. Na Figura 4.14 são apresentadas as dinâmicas de remoção de CO_2 para diferentes áreas de membrana após 90 dias de operação do sistema.

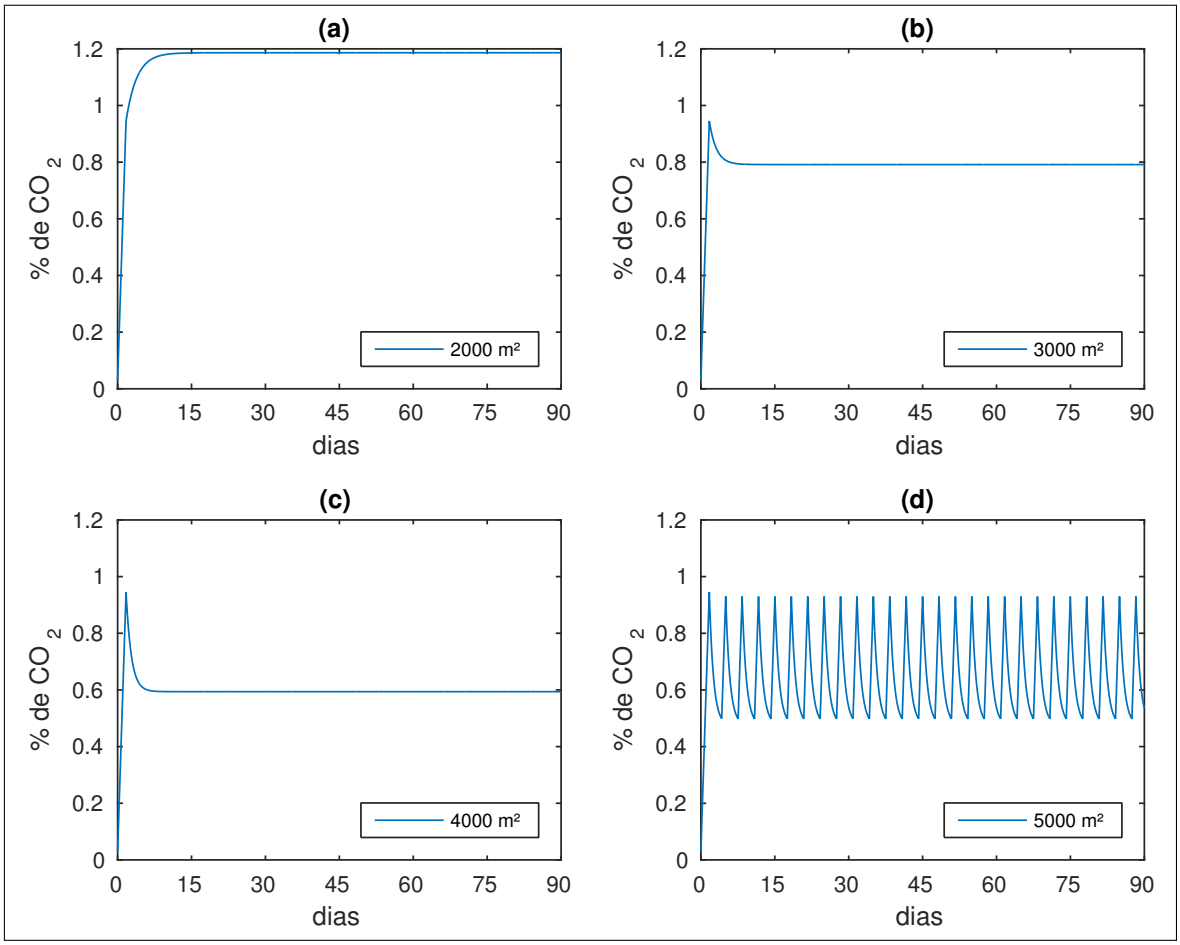


Figura 4.14: Dinâmica de remoção de CO_2 para diferentes áreas de membrana: (a) 2.000 m^2, (b) 3.000 m^2, (c) 4.000 m^2 e (d) 5.000 m^2.

Ao utilizar 2.000 m^2 de área de membrana, Figura 4.14(a), fica evidente que o sistema de remoção não foi capaz de manter a concentração de CO_2 abaixo de 1%. Por outro lado, analisando as Figuras 4.14(b) e (c), que representam as áreas de 3.000 m^2 e 4.000 m^2 respectivamente, é possível notar que o sistema de remoção manteve a concentração de CO_2 abaixo de 1%, sem atingir o limite inferior de 0,5%. Nesses casos, o sistema ficou ligado durante todo o tempo restante da operação e a concentração de CO_2 ficou constante atingindo os valores de 0,8% e 0,6% para as áreas de 3.000 m^2 e 4.000 m^2 respectivamente.

Analisando a Figura 4.14(d), é possível perceber que o aumento da área de membrana para 5.000 m^2 implicou na oscilação do estado do sistema, criando ciclos repetitivos em que o sistema liga e desliga. Nesse caso, o número de ciclos é muito elevado, o que poderia causar danos ao sistema durante a operação. Sendo assim, é preferível utilizar uma área de membrana menor e que esteja dentro do intervalo de 3.000 a 5.000 m^2.

Por meio desses resultados, é possível demonstrar que o processo de remoção

de CO_2 utilizando contactores com membranas pode ser aplicado na purificação da atmosfera de ambientes confinados. Considerar que o N_2 não é removido pelo processo é uma simplificação que não invalida o estudo de caso. Apenas reforça que o sistema de remoção dos contaminantes do espaço confinado deve ser seletivo ao CO_2.

4.8 Conclusões

- O modelo matemático prevê de forma satisfatória o comportamento do fluxo de CO_2 em relação as variáveis de processo consideradas, apesar de não considerar a reação química entre o CO_2 e a água;
- A vazão do líquido é a variável operacional que gera maior influência no aumento tanto do fluxo de CO_2 quanto no coeficiente de transferência de massa global, assim como na diminuição da área de transferência de massa para a remoção de 99% do CO_2 da corrente inicial, sem considerar a reação química;
- Considerar o efeito da reação química do CO_2 com a água no modelo é relevante para a predição mais acurada do fluxo de CO_2;
- O aumento simultâneo da vazão da corrente líquida e da corrente gasosa promove aumento na taxa de remoção de CO_2 do processo utilizando contactores com membrana, quando a área de membrana é fixada;
- O processo mostrou-se viável para controlar a concentração de CO_2 em um ambiente confinado, sendo a área de transferência de massa o fator mais importante, após a definição das variáveis de processo, para que o sistema mantenha a concentração de CO_2 abaixo de 1%.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Resumo

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais considerando o desenvolvido dos três capítulos anteriores. Além disso, são apresentadas sugestões de trabalhos futuros, desta maneira, colaborando para a continuidade dos estudos voltados ao processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membrana.

5.2 Considerações Finais

O processo para a remoção de CO_2 utilizando contactores com fibras ocas se mostrou viável utilizando-se uma corrente contendo NaCl dissolvido. Tal processo é promissor para aplicações *off-shore*, onde há abundância de água salgada.

Os resultados experimentais obtidos, por meio dos experimentos com o módulo comercial contendo fibras ocas de polipropileno (PP), mostraram que a remoção de CO_2 é viável quando uma corrente contendo 3,5% de NaCl e com pH 8 foi utilizada como líquido absorvedor. Foi constatado que a vazão do líquido absorvedor é a variável de processo com maior influência sobre o fluxo de CO_2, o que mostra que a resistência à transferência de massa no líquido é dominante. O efeito positivo do aumento da vazão supera o efeito negativo da elevação da temperatura do líquido absorvedor no fluxo de CO_2. Além disso, o aumento do teor de NaCl, apesar de diminuir o fluxo de CO_2, promove o aumento relativo na absorção do CO_2 em comparação com o N_2.

As fibras ocas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), que foram preparadas utilizando-se como aditivo na solução polimérica o ácido adípico, apresentaram estrutura anisotrópica contendo uma região esponjosa no interior da fibra oca, uma região com macrovazios digitiformes e uma camada superficial com poros nanométricos. A caracterização por microscopia de feixe de hélio mostrou claramente que a

superfície externa da fibra oca de PVDF apresenta poros nanométricos variando de 10 a 40 nm de diâmetro. O desempenho durante o processo de remoção de CO_2 das fibras ocas sintetizadas no laboratório foi melhor do que o obtido pelas fibras ocas comerciais. Isto se deve à menor resistência à transferência de massa no módulo confeccionado do que o módulo comercial, em função das quantidades de fibras que cada módulo possui. Nesse sentido, a engenharia da nanotecnologia desempenha papel importante no controle do tamanho de poros da superfície externa das fibras ocas, o que em última análise evita uma diminuição no desempenho do processo devido ao molhamento.

O modelo matemático deduzido considera que a absorção do CO_2 pelo líquido ocorre de forma física, ou seja, sem reação química. Essa consideração leva a fluxos de remoção de CO_2 calculados ligeiramente inferiores aos experimentais. Apesar disso, o modelo representa bem as tendências de variação do fluxo de CO_2 em relação as variáveis de processo. O modelo matemático ratificou que a vazão do líquido é a variável de processo que mais influencia na variação do fluxo de CO_2.

O estudo de caso proposto mostra que a aplicação de contactores com membranas para a remoção de CO_2 de ambientes confinados utilizando água do mar como absorvente é viável. A área de transferência de massa é o fator principal que determina a concentração final do CO_2 no ambiente confinado ao longo do tempo de simulação. A vazão de líquido passa a ser importante quando uma mesma área é considerada. Além disso, o aumento simultâneo da vazão da corrente líquida e da corrente gasosa implica em aumento na taxa de remoção de CO_2, mostrando que deve haver um compromisso entre essas duas variáveis de processo.

Com o desenvolvimento desta dissertação, foi possível comparar um módulo comercial com um módulo contendo fibras ocas sintetizadas em laboratório. O desempenho das fibras ocas de PVDF sintetizadas foi superior ao das fibras de PP comerciais. Foi demonstrado que o processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas com água salgada como líquido absorvedor é viável e promissor para aplicações *off-shore*. O desenvolvimento do modelo matemático contribuiu para o melhor entendimento da influência de cada variável de processo na remoção de CO_2. Além disso, o processo mostrou-se viável para controlar a concentração de CO_2 de um ambiente confinado.

5.3 Sugestões para Estudos Futuros

Um campo pouco investigado na remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas é a utilização de água do mar como líquido absorvedor. A tentativa simplificada de reproduzir a água do mar em laboratório pela adição de NaCl e correção contínua do pH foi um primeiro passo para o completo entendimento da

remoção de CO_2 intermediado por contactores contendo fibras ocas com água do mar. É necessário testar uma mistura que represente de forma mais fidedigna a água do mar, até mesmo utilizar a água do mar propriamente dita. Outras fibras ocas comerciais devem ser testadas, inclusive fibras contendo uma pele densa na superfície externa.

Outro ponto a ser considerado, é o desenvolvimento e a caracterização de fibras ocas de PVDF de modo a elucidar a formação das regiões da morfologia anisotrópica. A técnica de microscopia por feixe de hélio, por não necessitar que as amostras sejam metalizadas, é promissora para avaliar a morfologia das fibras ocas formadas. Além disso, a confecção de módulos contendo mais fibras ocas sintetizadas em laboratório é de fundamental importância para a comparação entre diferentes módulos, de modo a diminuir o efeito da vazão do líquido no fluxo de CO_2.

Além disso, é preciso desenvolver um modelo matemático que consiga prever a reação química do CO_2 com a água para diferentes temperaturas e teor de NaCl. É preciso considerar, também, a variação da difusão dos gases no líquido com a temperatura.

A operação por longos períodos pode levar ao molhamento dos poros das fibras ocas, o que pode modificar de forma significativa a magnitude da transferência de massa da fibra oca. Obter um modelo capaz de considerar o molhamento é de fundamental importância para prever o comportamento do fluxo de CO_2 para longos períodos de operação.

Outro ponto importante a ser investigado, é desenvolver testes de desempenho em escala piloto. Dessa maneira será possível avaliar como o aumento de escala influência no processo de remoção de CO_2 utilizando contactores com membranas, além de ser possível validar o modelo matemático proposto em uma escala maior. Essas ações futuras são primordiais para o desenvolvimento desse processo.

Referências Bibliográficas

[1] PERSSON, O; WADSOE, L. "Indoor Air Quality In Submarines". In: *International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, pp. 806–811, 2002.

[2] CAREY, R., GOMEZPLATA, A., SARICH, A. "An overview into submarine CO_2 scrubber development", *Ocean Engineering*, v. 10, n. 4, pp. 227 – 233, 1983.

[3] RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H. "Techniques for transformation of biogas to biomethane", *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, pp. 1633 – 1645, 2011.

[4] LI, J.-L., CHEN, B.-H. "Review of CO_2 absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors", *Separation and Purification Technology*, v. 41, n. 2, pp. 109 – 122, 2005.

[5] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. E-papers Serviços Editoriais, 2006.

[6] BAKER, R. W. "Other Membrane Processes". In: *Membrane Technology and Applications*, pp. 491–521, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

[7] GUGLIUZZA, A., DRIOLI, E. "PVDF and HYFLON AD membranes: Ideal interfaces for contactor applications", *Journal of Membrane Science*, v. 300, n. 1 - 2, pp. 51 – 62, 2007. ISSN: 0376-7388.

[8] SIRKAR, K. K. "Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes - An Overview", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 15, pp. 5250–5266, 2008.

[9] $AMARAL_2$, R. A. *Remoção de CO_2 e H_2S do gás natural por contactores com membranas*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2009.

[10] WANG, R., ZHANG, H., FERON, P., et al. "Influence of membrane wetting on CO_2 capture in microporous hollow fiber membrane contactors", *Separation and Purification Technology*, v. 46, n. 1 - 2, pp. 33 – 40, 2005.

[11] MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A. "Hollow fiber gas - liquid membrane contactors for acid gas capture: A review", *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1 - 3, pp. 38 – 53, 2009.

[12] SHEN, S., KENTISH, S. E., STEVENS, G. W. "Shell-Side Mass-Transfer Performance in Hollow-Fiber Membrane Contactors", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 28, n. 6, pp. 817–844, oct 2010.

[13] ZHANG, Z., Y.F. YAN, L. Z., JU, S. "Hollow fiber membrane contactor absorption of CO_2 from the flue gas: Review and perspective", *Global NEST Journal*, v. 16, n. 2, pp. 354 – 373, 2014.

[14] KANG, G., CHAN, Z. P., SALEH, S. B. M., et al. "Removal of high concentration CO_2 from natural gas using high pressure membrane contactors", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 60, pp. 1 – 9, 2017.

[15] LV, Y., YU, X., TU, S.-T., et al. "Experimental studies on simultaneous removal of CO_2 and SO_2 in a polypropylene hollow fiber membrane contactor", *Applied Energy*, v. 97, pp. 283 – 288, 2012. Energy Solutions for a Sustainable World - Proceedings of the Third International Conference on Applied Energy, May 16-18, 2011 - Perugia, Italy.

[16] MARZOUK, S. A., AL-MARZOUQI, M. H., EL-NAAS, M. H., et al. "Removal of carbon dioxide from pressurized CO_2 - CH_4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors", *Journal of Membrane Science*, v. 351, n. 1 - 2, pp. 21 – 27, 2010.

[17] AMARAL, R., HABERT, A., BORGES, C. "Performance evaluation of composite and microporous gas-liquid membrane contactors for CO_2 removal from a gas mixture", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 102, pp. 202 – 209, 2016.

[18] SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER, D. K. *Separation process principles : chemical and biochemical operations.* John Wiley & Sons, 2011.

[19] AL-MARZOUQI, M. H., MARZOUK, S. A., ABDULLATIF, N. "High pressure removal of acid gases using hollow fiber membrane contactors: Further characterization and long-term operational stability", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 37, pp. 192 – 198, 2017.

[20] MILLERO, F. J., FEISTEL, R., WRIGHT, D. G., et al. "The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale", *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 55, n. 1, pp. 50 – 72, 2008.

[21] ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R. "Separation of CO_2 from CH_4 by using gas-liquid membrane contacting process", *Journal of Membrane Science*, v. 304, n. 1 - 2, pp. 163 – 172, 2007.

[22] SUN, X., MENG, F., YANG, F. "Application of seawater to enhance SO_2 removal from simulated flue gas through hollow fiber membrane contactor", *Journal of Membrane Science*, v. 312, n. 1 - 2, pp. 6 – 14, 2008.

[23] REN, J., WANG, R. "Preparation of Polymeric Membranes". In: Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., et al. (Eds.), *Membrane and Desalination Technologies*, pp. 47–100, Totowa, NJ, Humana Press, 2011.

[24] PADILHA, L. F. *Preparo de Membranas de PVC pela Técnica de Inversão de Fases por Indução de não Solvente.* Tese de Doutorado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação E Pesquisa De Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

[25] MERMIER, N. R. J.-D. *Sistemas para Preraro de Fibras Ocas Compostas Acoplando Inversão de Fases e Polimetização Interfacial Simultâneas.* Tese de Doutorado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação E Pesquisa De Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

[26] REUVERS, A., VAN DEN BERG, J., SMOLDERS, C. "Formation of membranes by means of immersion precipitation : Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation", *Journal of Membrane Science*, v. 34, n. 1, pp. 45 – 65, 1987.

[27] REUVERS, A., SMOLDERS, C. "Formation of membranes by means of immersion precipitation : Part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water", *Journal of Membrane Science*, v. 34, n. 1, pp. 67 – 86, 1987.

[28] VAN DE WITTE, P., ESSELBRUGGE, H., PETERS, A., et al. "Formation of porous membranes for drug delivery systems", *Journal of Controlled Release*, v. 24, n. 1, pp. 61 – 78, 1993.

[29] FENG, C., KHULBE, K., MATSUURA, T., et al. "Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications", *Separation and Purification Technology*, v. 111, pp. 43 – 71, 2013.

[30] GHASEM, N., AL-MARZOUQI, M., DUIDAR, A. "Effect of PVDF concentration on the morphology and performance of hollow fiber membrane

employed as gas - liquid membrane contactor for CO_2 absorption", *Separation and Purification Technology*, v. 98, pp. 174 – 185, 2012.

[31] NAIM, R., ISMAIL, A., MANSOURIZADEH, A. "Preparation of microporous PVDF hollow fiber membrane contactors for CO_2 stripping from diethanolamine solution", *Journal of Membrane Science*, v. 392 - 393, pp. 29 – 37, 2012.

[32] ATCHARIYAWUT, S., FENG, C., WANG, R., et al. "Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers", *Journal of Membrane Science*, v. 285, n. 1 - 2, pp. 272 – 281, 2006.

[33] FOSI-KOFAL, M., MUSTAFA, A., ISMAIL, A., et al. "PVDF/$CaCO_3$ composite hollow fiber membrane for CO_2 absorption in gas-liquid membrane contactor", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 31, pp. 428 – 436, 2016.

[34] BORGES, C. P. *Fibras ocas compostas para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas pelo processo de pervaporação.* Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1993.

[35] MANOS, P. "Solvent exchange drying of membranes for gas separation". out. 17 1978. US Patent 4,120,098.

[36] PEREIRA, C. C. *Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases.* Tese de Doutorado, Programa de Engenhaira Química (PEQ/COPPE), 1999.

[37] RONGWONG, W., ASSABUMRUNGRAT, S., JIRARATANANON, R. "Rate based modeling for CO_2 absorption using monoethanolamine solution in a hollow fiber membrane contactor", *Journal of Membrane Science*, v. 429, pp. 396 – 408, 2013.

[38] DAI, Z., USMAN, M., HILLESTAD, M., et al. "Modelling of a tubular membrane contactor for pre-combustion CO_2 capture using ionic liquids: Influence of the membrane configuration, absorbent properties and operation parameters", *Green Energy & Environment*, v. 1, n. 3, pp. 266 – 275, 2016.

[39] FUTSELAAR, H. *The Transverse Flow Membrane Module: Construction, Performance and Applications.* 1993.

[40] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems.* Cambridge University Press, 2009.

[41] SHARQAWY, M. H., LIENHARD, J. H., ZUBAIR, S. M. "Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data", *Desalination and Water Treatment*, v. 16, n. 1-3, pp. 354–380, apr 2010.

[42] NAYAR, K. G., SHARQAWY, M. H., BANCHIK, L. D., et al. "Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence", *Desalination*, v. 390, pp. 1 – 24, 2016.

[43] FERRELL, R. T., HIMMELBLAU, D. M. "Diffusion coefficients of nitrogen and oxygen in water", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 12, n. 1, pp. 111–115, jan 1967.

[44] GLADE, H., AL-RAWAJFEH, A. E. "Modeling of CO_2 release and the carbonate system in multiple-effect distillers", *Desalination*, v. 222, n. 1, pp. 605 – 625, 2008.

[45] WEISS, R. "The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater", *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, v. 17, n. 4, pp. 721 – 735, 1970.

[46] HEIKKILÄ, T. *Effect of viscosity on gas-liquid flow calculation in a dynamic process simulator*. Tese de Mestrado, 2014-05-06.

[47] PERRY, R. *Perry's chemical engineers' handbook*. New York, McGraw-Hill, 2008.