

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Karen Perez dos Santos



**IMPLEMENTAÇÃO DE MODELO PARA PROTÓTIPOS DE
MEMBRANAS UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

RIO DE JANEIRO

2025

Karen Perez dos Santos

IMPLEMENTAÇÃO DE MODELO PARA PROTÓTIPOS DE MEMBRANAS
UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador: Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Rio de Janeiro
2025

CIP - Catalogação na Publicação

S235i Santos, Karen Perez dos
Implementação de Modelo para Protótipos de
Membranas Utilizando Simulação Computacional / Karen
Perez dos Santos. -- Rio de Janeiro, 2025.
86 f.

Orientador: Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

1. Módulo de membrana. 2. Permeação gasosa. 3.
Modelagem. 4. Aspen Plus. I. Silva, Luiz Fernando
Lopes Rodrigues, orient. II. Título.

Karen Perez dos Santos

IMPLEMENTAÇÃO DE MODELO PARA PROTÓTIPOS DE MEMBRANAS
UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 18 de julho de 2025.

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc, EQ/UFRJ

Roymel Rodríguez Carpio, D.Sc, EQ/UFRJ

Bernardo Bordallo Gregório, M.Sc, EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2025

RESUMO

SANTOS, Karen. **Implementação de Modelo para Protótipos de Membranas Utilizando Simulação Computacional.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Este trabalho propõe a modelagem e simulação computacional de um módulo de membrana polimérica aplicado à separação gasosa multicomponente, com o objetivo de avaliar sua performance em condições industriais. A partir de um modelo matemático baseado no mecanismo de transporte por solução-difusão, o módulo foi implementado no Aspen Plus, através da ferramenta *Aspen Custom Modeler* (ACM), permitindo a simulação de um processo real de separação de CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈. A validação do modelo foi feita a partir de dados experimentais sigilosos fornecidos pela Petrobras e demonstrou alta confiabilidade, com erros percentuais médios inferiores a 0,6% e coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,99 para todos os componentes simulados. Conduziu-se uma análise de sensibilidade univariada para a razão de pressão, espessura da membrana e composição da alimentação, a fim de verificar o impacto no fluxo e composição do permeado. Os resultados indicam que o modelo é capaz de representar com precisão o comportamento do sistema sob diferentes condições operacionais. Conclui-se que o modelo proposto é uma ferramenta promissora para apoiar decisões técnicas em projetos industriais de separação por membranas, podendo ser expandido para incorporar efeitos de não idealidade, geometrias variadas e avaliação econômica.

Palavras-chave: Módulo de membrana. Modelagem. Aspen Plus.

ABSTRACT

SANTOS, Karen. **Implementação de Modelo para Protótipos de Membranas Utilizando Simulação Computacional.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

This study proposes the computational modeling and simulation of a polymeric membrane module for multicomponent gas separation, aiming to evaluate its performance under industrial conditions. A mathematical model based on the solution-diffusion transport mechanism was implemented in Aspen Plus using the Aspen Custom Modeler (ACM) tool, enabling the simulation of a real process. Validation was carried out using confidential experimental data provided by Petrobras, showing high reliability with average relative errors below 0.6% and coefficients of determination (R^2) above 0.99 for all simulated components. A univariate sensitivity analysis was carried out considering pressure ratio, membrane thickness, and feed composition, aiming to assess the individual influence of each parameter on the permeate flux and composition. The results suggest that the model can accurately represent the system's behavior under varying operational conditions. It is concluded that the proposed model is a promising tool for supporting technical decisions in industrial membrane separation projects and can be expanded to include non-ideal effects, varied geometries, and economic analysis.

Keywords: Membrane module. Modeling. Aspen Plus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.2.1.1 – Módulo placa e quadro
- Figura 2.2.2.1 – Módulo espiralado
- Figura 2.2.3.1 – Módulo tubular
- Figura 2.2.4.1 – Módulo de fibra oca
- Figura 2.2.5.1 – Módulo capilar
- Figura 2.3.1 – Esquema do fluxo contracorrente
- Figura 2.3.2 – Esquema do fluxo co-corrente
- Figura 2.3.3 – Esquema do fluxo cruzado
- Figura 2.3.4 – Esquema do fluxo perfeitamente misturado
- Figura 3.2.1 – Representação do módulo de membrana
- Figura 4.2.1 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de CH₄ no permeado
- Figura 4.2.2 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de CO₂ no permeado
- Figura 4.2.3 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de C₂H₆ no permeado
- Figura 4.2.4 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de C₃H₈ no permeado
- Figura 4.2.5 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o CH₄
- Figura 4.2.6 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o CO₂
- Figura 4.2.7 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o C₂H₆
- Figura 4.2.8 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o C₃H₈
- Figura 4.2.9 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o CO₂
- Figura 4.2.10 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o CH₄
- Figura 4.2.11 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o C₂H₆
- Figura 4.2.12 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o C₃H₈

Figura 4.2.13 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o CO₂

Figura 4.2.14 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o CH₄

Figura 4.2.15 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o C₂H₆

Figura 4.2.16 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o C₃H₈

Figura 4.2.17 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o CO₂

Figura 4.2.18 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o CH₄

Figura 4.2.19 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o C₂H₆

Figura 4.2.20 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o C₃H₈

Figura 4.2.8 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão

Figura A.3.1 – Ilustração da importação do arquivo de propriedades do Aspen.

Figura A.3.2 – Ilustração da criação do modelo no ACM.

Figura A.3.3 – Código construído para modelagem do módulo.

Figura A.3.4 – Ilustração da criação do ícone gráfico no ACM.

Figura A.3.5 – Ilustração da verificação dos graus de liberdade do modelo no ACM.

Figura A.3.6 – Ilustração da localização do modelo customizado no Aspen Plus.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.3.1 – Intervalos das condições operacionais da escala industrial

Tabela 3.4.1 – Variáveis fixas e livres

Tabela 4.2.1 – Estatística dos erros percentuais entre simulação e experimento

Tabela 4.2.2 – Comparativo entre resultados experimentais e simulados para as frações molares no permeado (extrato de casos)

Tabela 4.2.3 – Intervalo de variação dos parâmetros operacionais utilizados na análise de sensibilidade

Tabela 4.2.4 – Parâmetros fixos adotados nas simulações da análise de sensibilidade

Tabela 4.2.5 – Condições operacionais dos casos simulados na análise de sensibilidade

Tabela 4.2.6 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da espessura sobre o fluxo de permeado

Tabela 4.2.7 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da razão de pressão sobre o fluxo de permeado

Tabela 4.2.8 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da razão de pressão sobre a composição do permeado

Tabela 4.2.9 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da composição da alimentação sobre o fluxo de permeado

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACM	<i>Aspen Custom Modeler</i>
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
C ₃ H ₈	Propano
CFD	Fluidodinâmica computacional
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compostos orgânicos voláteis
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Gás sulfídrico
H ₂ S	Gás sulfídrico
MMMs	<i>Mixed-Matrix Membranes</i>
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
N ₂	Nitrogênio
NL2SOL	<i>Nonlinear Least Squares Solver</i>
O ₂	Oxigênio
Pd	Paládio
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEI	Poliéterimida
PET	Polietileno tereftalato
PI	Políimida
PMDA-ODA	Anidrido piromelítico 4,4'-Oxidianilina
PSU	Polissulfona
SILMs	<i>Supported Ionic Liquid Membranes</i>
Tg	Transição vítreia
VBA	Microsoft Visual Basic
ZIF-8	<i>Zeolitic Imidazolate Framework-8</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de permeação da membrana (m^2)
$C_{H,i}$	Capacidade de sorção dos sítios ativos para o componente i (mol m^{-3})
$D_{K,i}$	Coeficiente de difusão de Knudsen para o componente i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
D_K	Coeficiente de difusão de Knudsen ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
D_i	Coeficiente de difusão do gás i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
$F_{feed,i}$	Vazão molar do componente i no lado da alimentação (mol s^{-1})
F_{feed}	Vazão molar da mistura gasosa no lado da alimentação (mol s^{-1})
$F_{permeate,i}$	Vazão molar do componente i no lado de permeado (mol s^{-1})
$F_{permeate}$	Vazão molar da mistura gasosa no lado de permeado (mol s^{-1})
$F_{retentate,i}$	Vazão molar do componente i no lado de retido (mol s^{-1})
$F_{retentate}$	Vazão molar da mistura gasosa no lado de retido (mol s^{-1})
J_i	Fluxo de permeação do componente i ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
K_i	Permeabilidade do componente i na membrana ($\text{mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
M_i	Massa molar do componente i (kg mol^{-1})
M_j	Massa molar do componente j (kg mol^{-1})
$P_{feed,i}$	Pressão parcial do componente i no lado da alimentação (bar)
P_{feed}	Pressão da mistura gasosa no lado da alimentação (bar)
P_i	Pressão parcial do componente i (Pa)
$P_{permeate,i}$	Pressão parcial do componente i no lado de permeado (bar)
$P_{permeate}$	Pressão da mistura gasosa no lado de permeado (bar)
$P_{retentate}$	Pressão da mistura gasosa no lado de retido (bar)
S_i	Solubilidade do componente i na membrana ($\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$)
b_i	Constante de equilíbrio de Langmuir para o gás i (-)
d_p	Diâmetro médio dos poros da membrana (m)
r_p	Raio dos poros da membrana (m)
$z_{exp,i}$	Fração molar do componente i no lado de permeado experimental (-)
$z_{feed,i}$	Fração molar do componente i no lado da alimentação (-)
$z_{permeate,i}$	Fração molar do componente i no lado de permeado (-)
$z_{retentate,i}$	Fração molar do componente i no lado de retido (-)

$z_{sim,i}$	Fração molar do componente i no lado de permeado simulada (-)
α_{ij}	Seletividade entre os gases i e j (-)
$\alpha_{i,j}^K$	Seletividade entre os gases i e j no regime de Knudsen (-)
ϵ_i	Erro percentual relativo (-)
ϕ	Razão de pressão (-)
ΔP	Gradiente de pressão através da membrana (Pa)
T	Temperatura absoluta (K)
J	Fluxo superficial volumétrico ($m^3 m^{-2} s^{-1}$)
R	Constante dos gases ideais ($J mol^{-1}K^{-1}$)
c	Concentração molar do componente i (mol)
δ	Espessura da membrana (m)
ε	Porosidade da membrana (-)
θ	Índice de corte (-)
μ	Viscosidade dinâmica do gás (Pa s)
τ	Fator de tortuosidade (-)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 MOTIVAÇÃO.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	16
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 MATERIAIS DE MEMBRANAS E SUAS APLICAÇÕES	18
2.1.1 Membranas poliméricas.....	19
2.1.2 Membranas inorgânicas.....	19
2.1.3 Materiais mistos	20
2.2 MÓDULOS DE MEMBRANAS	20
2.2.1 Módulos de placa e quadro (<i>Plate-and-Frame Modules</i>).....	21
2.2.2 Módulos espiralados (<i>Spiral-Wound Modules</i>).....	21
2.2.3 Módulos tubulares (<i>Tubular Modules</i>).....	22
2.2.4 Módulos de fibras ocas (<i>Hollow Fiber Modules</i>)	23
2.2.5 Módulos capilares (<i>Capillary Modules</i>).....	25
2.3 CONFIGURAÇÕES DE ESCOAMENTO	26
2.4 PERFORMANCE DA MEMBRANA	28
2.5 HISTÓRICO DA MODELAGEM DE MÓDULOS DE MEMBRANA	31
2.6 MODELOS DE FLUXOS ATRAVÉS DA MEMBRANA	34
2.6.1 Modelo de solução-difusão	34
2.6.2 Difusão de Knudsen.....	36
2.7 ASPEN PLUS.....	37
2.7.1 <i>Aspen Custom Modeler</i>	38
2.7.2 Revisão de trabalhos na literatura aplicados a permeação gasosa	38
3 METODOLOGIA.....	40
3.1 ESTRUTURA GERAL DO PROCESSO	40
3.2 REPRESENTAÇÃO DO MÓDULO DE MEMBRANA	41
3.3 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO	44
3.4 ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÃO	46
3.5 JUSTIFICATIVA TÉCNICA.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 DESCRIÇÃO DOS CASOS ESTUDADOS	50

4.2 ANÁLISE DE RESULTADOS DE VALIDAÇÃO.....	50
4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	54
5 CONCLUSÕES.....	68
5.1 PRINCIPAIS CONCLUSÕES	68
5.2 LIMITAÇÃO DO ESTUDO	69
5.3 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO.....	70
5.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
6 REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE A – TUTORIAL DE CONSTRUÇÃO DO MÓDULO DE MEMBRANA NO <i>ASPEN CUSTOM MODELER (ACM)</i>.....	80
A.1 CRIAÇÃO DO ARQUIVO DE PROPRIEDADES NO ASPEN PLUS.....	80
A.2 IMPORTAÇÃO DAS PROPRIEDADES NO ACM	80
A.3 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO NO ACM.....	81
A.4 CONSTRUÇÃO DO ÍCONE GRÁFICO.....	82
A.5 VERIFICAÇÃO DOS GRAUS DE LIBERDADE.....	83
A.6 ESCOLHA DO SOLVER	84
A.7 SIMULAÇÃO NO ACM.....	85
A.8 EXPORTAÇÃO PARA O ASPEN PLUS	85
A.9 SIMULAÇÃO NO ASPEN PLUS COM O EQUIPAMENTO CRIADO NO ACM	85

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Os processos industriais de separação desempenham um importante papel nos setores de energia, químico e ambiental, sendo empregados desde tratamento de água até captura de poluentes em emissões gasosas. Por muitos anos, a separação de componentes era dominada pelos métodos convencionais, tais como destilação, colunas de absorção e processos criogênicos (SAUD; ALJABERI, 2023). No século XIX, com a ampliação do uso industrial das primeiras colunas de destilação, esses métodos evoluíram para incluir equipamentos mais eficientes e especializados, entretanto o alto custo energético e as dificuldades com operações multicomponentes ainda eram um desafio (MATHEW *et al.*, 2022).

Com o aumento da complexidade das misturas e das demandas por soluções mais sustentáveis, há uma crescente no desenvolvimento de tecnologias avançadas, capazes de conciliar desempenho, custo-benefício, impacto ambiental e escalabilidade, atendendo às necessidades da indústria moderna. Nesse cenário, as membranas emergem como uma alternativa inovadora, permitindo separações seletivas de alto desempenho com menor gasto energético e maior flexibilidade operacional. Esses sistemas destacam-se por oferecer soluções modulares com alto fator de empacotamento, sendo ideais para aplicações industriais que requerem alta eficiência em condições de espaço limitado (OSMAN *et al.*, 2024).

Na indústria do petróleo, as membranas são empregadas em processos de purificação de gases, tratamentos de efluentes e separação de componentes. Essa tecnologia é amplamente utilizada na remoção de gás carbônico (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S) do gás natural, que são capazes de, em presença de água, causar corrosão de tubulações, danificando equipamentos e aumentando custos de manutenção e riscos de acidentes (CAETANO, 2020). No Brasil, a Resolução ANP nº16, de 17 de junho de 2008, estabelece especificações para que o gás natural seja comercializado no país, incluindo os limites da presença de contaminantes. Segundo o Regulamento Técnico anexado à resolução, o teor máximo permitido de CO_2 é de 3% em volume, enquanto para o H_2S é de 10 mg/m³. Tais especificações visam garantir a qualidade, proteger a integridade das infraestruturas de transporte e distribuição, além da segurança dos consumidores (ANP, 2008).

Além das aplicações consolidadas na indústria de óleo e gás, a tecnologia de membranas tem ganhado espaço na indústria sucroalcooleira, tanto em etapas de purificação quanto no tratamento de efluentes. Na produção de etanol anidro, a pervaporação com membranas

seletivas surge como alternativa promissora à destilação azeotrópica, permitindo a desidratação do etanol com menor consumo energético e elevada seletividade (NOGUEIRA, 2016). No tratamento da vinhaça, subproduto líquido gerado em grande volume, membranas de microfiltração e nanofiltração têm sido empregadas para reduzir a carga orgânica, promover a concentração de nutrientes e permitir o reúso em fertirrigação, contribuindo para a sustentabilidade do processo (GOMES *et al.*, 2011). Ademais, sistemas de membranas vêm sendo aplicados na purificação do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia da vinhaça, removendo CO₂ e outras impurezas para elevar o teor de metano e viabilizar seu uso energético nas próprias usinas (MOREIRA; BORGES, 2021).

A seleção do tipo de membrana está condicionada à sua aplicação e especificidades. Membranas poliméricas, como as de PI, PSU e PDMS, apresentam alta seletividade e permeabilidade, sendo usadas em separações de gases e líquidos em condições de operação moderadas (PINNAU, 2000). Já as cerâmicas, são compostas por materiais como óxidos metálicos (alumina, zircônia e titânia), possuindo alta resistência térmica, química e mecânica, o que as torna ideais para aplicações com condições severas, como no tratamento de efluentes industriais e remoção de contaminantes em altas temperaturas (MOURATIB, 2020). Por fim, as metálicas são, geralmente, constituídas por ligas como níquel e paládio, sendo empregadas em processos específicos devido à sua alta permeabilidade seletiva, a exemplo do processo de purificação de hidrogênio (TOSTI; BASILE, 2003).

Apesar de suas muitas vantagens, desafios significativos as acompanham, como a necessidade de otimizar o equilíbrio entre permeabilidade e seletividade, mitigação de efeitos de *fouling* (bioincrustação e deposição de sólidos na membrana) e durabilidade em ambientes severos de altas pressões e temperaturas (NOVOA *et al.*, 2021; PARK, 2017). Soma-se a isso a complexidade das interações químicas e físicas entre os componentes do processo, sobretudo em misturas multicomponentes não ideais, o que torna o comportamento da separação altamente dependente das condições operacionais e características dos materiais envolvidos.

Nesse contexto, a simulação computacional surge como uma ferramenta estratégica para avaliar a viabilidade de implementação de processos de separação em larga escala, permitindo representar matematicamente os mecanismos de transporte, prever desempenhos e testar cenários operacionais sem os custos e riscos inerentes à experimentação direta. Ferramentas computacionais avançadas, como métodos de CFD, modelagem baseada em solução-difusão e simulação paramétrica, têm possibilitado análises preditivas robustas em sistemas com membranas (FAVRE, 2022; CONCEICAO *et al.*, 2023). Particularmente, o Aspen Plus, amplamente consolidado na indústria de processos, destaca-se como um software versátil para

simulações. Embora seu módulo padrão não contenha blocos específicos para membranas, sua integração com o *Aspen Custom Modeler* permite a criação de modelos personalizados, incorporando equações fenomenológicas que descrevem com precisão os fluxos de permeado, seletividade e queda de pressão (KOZLOVA *et al.*, 2019). A customização computacional, aliada à calibração com dados experimentais, amplia as possibilidades de otimização e dimensionamento de unidades de membranas, tornando-se uma aliada indispensável na análise de escalabilidade e no desenvolvimento de projetos tecnicamente viáveis e energeticamente eficientes.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e validar, por meio de simulação computacional, um módulo de membrana polimérica aplicado à separação de misturas gasosas multicomponentes, visando avaliar sua performance em condições industriais.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Implementar a modelagem matemática do processo com base no mecanismo de transporte por solução-difusão;
- Construir o módulo no *Aspen Custom Modeler* e integrá-lo ao ambiente Aspen Plus;
- Validar o modelo utilizando dados experimentais reais fornecidos pela Petrobras;
- Analisar a acurácia do modelo por meio de métricas de erro e coeficiente de determinação (R^2);
- Avaliar o impacto de variáveis operacionais e de projeto na eficiência da separação.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado da seguinte forma:

- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: apresenta os fundamentos teóricos relacionados aos materiais de membrana, tipos de módulos, configurações de fluxo, desempenho, modelagem matemática e mecanismos de transporte;
- Capítulo 3 – Metodologia: descreve o processo de construção do modelo, hipóteses adotadas, equações utilizadas e procedimentos de validação;

- Capítulo 4 – Resultados e Discussão: apresenta a comparação entre dados simulados e experimentais, análise estatística e avaliação da robustez do modelo;
- Capítulo 5 – Conclusões: sintetiza os principais achados do estudo e propõe possíveis avanços futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O avanço dos processos de separação por membranas está intrinsecamente relacionado à evolução dos modelos matemáticos e ao desenvolvimento de materiais. Desde as primeiras descrições do mecanismo de solução-difusão, proposto por Thomas Graham em 1866 (BAKER, 2000), até os modelos computacionais contemporâneos que incorporam condições reais de operação, houve significativo progresso na compreensão e aplicação dessas tecnologias.

A aplicação inicial do conceito de solução-difusão em membranas microporosas ocorreu em 1945 para a separação de isótopos, o que marcou o início de sua utilização em processos industriais (BAKER, 2000). Durante as décadas seguintes, pesquisadores como Van Amerongen e Barrer expandiram essa abordagem, desenvolvendo modelos que consideram seletividade e permeabilidade em sistemas mais complexos (BAKER, 2002). Esses modelos foram refinados para descrever o transporte de gases através de membranas com base nas propriedades dos materiais e nas condições operacionais.

Na década de 1970, avanços no design de membranas assimétricas, caracterizadas por altas taxas de fluxo, e no desenvolvimento de módulos de membranas compactas contribuíram significativamente para aplicações em osmose reversa e separação gasosa. Um marco importante foi a introdução da membrana Prism pela Monsanto em 1980, projetada para a separação de hidrogênio (JIANG, 2016). Essa inovação estimulou outras empresas, como Cynara e Separex, a desenvolverem tecnologias para remoção de dióxido de carbono do metano em gás natural, demonstrando a viabilidade de aplicações comerciais (BAKER, 2002).

Recentemente, modelos matemáticos têm sido aprimorados para incorporar interações não ideais e efeitos de pressão em misturas multicomponentes. Por exemplo, a utilização de modelos baseados em gases reais permitiu prever com maior precisão o comportamento de membranas sob condições operacionais complexas, como na captura de carbono e purificação de gás natural (ANINWEDE; KRATKY, 2025). Esses modelos também possibilitam o design ótimo de sistemas industriais, reduzindo custos e maximizando a eficiência energética.

2.1 MATERIAIS DE MEMBRANAS E SUAS APLICAÇÕES

Os materiais utilizados para fabricação de membranas influenciam diretamente nas suas destinações industriais, bem como nas suas propriedades. Permeabilidade, seletividade, estabilidade térmica e química, resistência mecânica e custo de produção são propriedades determinantes para o desempenho e viabilidade econômica do processo de separação.

2.1.1 Membranas poliméricas

Polímeros são vastamente utilizados na fabricação de membranas devido à sua flexibilidade de processamento, custo relativamente baixo e ampla gama de propriedades ajustáveis. Eles podem ser classificados em dois grupos principais no contexto de membranas: polímeros vítreos (*glassy*) e polímeros elastoméricos (*rubbery*).

Os vítreos possuem uma estrutura rígida e operam abaixo de sua temperatura de transição vítreia (T_g) – temperatura na qual um material amorfó passa do estado rígido a um mais flexível, sem que ocorra mudança estrutural. Eles apresentam alta seletividade devido à sua densidade de empacotamento e organização estrutural, o que resulta em baixos coeficientes de difusão para moléculas maiores. Exemplos incluem PI, PEI e PSU, materiais comumente empregados em separações de gases como dióxido de carbono e metano (FREEMAN, 1999; ROBESON, 2008). As poliimidas, em particular, destacam-se por sua elevada resistência térmica e química, sendo aplicadas em separações como captura de CO_2 em usinas termoelétricas (ROBESON, 2008).

Por outro lado, os polímeros elastoméricos operam acima de sua T_g , exibindo alta flexibilidade e maiores taxas de permeabilidade devido à mobilidade segmentar das cadeias poliméricas. No entanto, eles apresentam menor seletividade em comparação aos vítreos. Um exemplo comum é o PDMS, utilizado na remoção de COVs e em separações líquido-líquido (FREEMAN, 1999).

2.1.2 Membranas inorgânicas

Membranas constituídas de materiais inorgânicos, como metais, cerâmicas e carbono, têm ganhado espaço pela sua alta estabilidade térmica e química, tornando-as ideais para aplicações em condições extremas, como altas temperaturas e ambientes corrosivos.

As membranas metálicas, como as de Pd, são reconhecidas pela sua alta seletividade no transporte de hidrogênio. Este material, bem como suas ligas, permite a separação de hidrogênio de misturas gasosas em processos petroquímicos e de reforma de metano, devido à alta permeabilidade ao hidrogênio e à resistência à corrosão (YANG *et al.*, 2017). Entretanto, o alto custo e a fragilidade mecânica representam desafios significativos para sua ampla adoção.

No caso de materiais cerâmicos, como óxidos (alumina, zircônia) e zeólitas, a estabilidade térmica e química excepcionais favorecem seu uso em separações de gases, como O_2/N_2 e CO_2/CH_4 , e em processos de filtração de partículas (CARO; NOACK, 2008; MOURATIB *et al.*, 2020). As zeólitas, em particular, são notáveis por suas propriedades de

peneira molecular, que permitem separações com base no tamanho e na forma das moléculas (KOROS; MAHAJAN, 2000).

Já as membranas de carbono, obtidas por pirólise controlada de materiais poliméricos, como poliacrilonitrila, exibem uma combinação única de alta permeabilidade e seletividade. Tais características são especialmente vantajosas em separações de gases, como H₂/CH₄, CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e H₂/N₂, devido à sua estrutura microporosa ajustável e excelente estabilidade térmica (FUERTES *et al.*, 2004; RAHIMI *et al.*, 2023; XU *et al.*, 2020).

2.1.3 Materiais mistos

Há também membranas de polímeros de matriz mista (MMMs), que combinam materiais inorgânicos dispersos, como zeólitas, MOFs e grafeno. Essa abordagem busca unir a processabilidade dos polímeros com a seletividade e estabilidade térmica dos materiais inorgânicos. Um exemplo é o uso de MOFs, como ZIF-8, incorporados em poliimidas, a fim de melhorar a separação de CO₂/CH₄ (LI *et al.*, 2013; SUTRISNA *et al.*, 2021).

Além disso, tem-se as do tipo líquido aprisionado (*SILMs*), que utilizam líquidos iônicos imobilizados em suportes porosos para separação de gases, apresentando alta seletividade para CO₂ e estabilidade química. Dentre as aplicações, destaca-se captura de dióxido de carbono em processos industriais (SCOVAZZO *et al.*, 2009).

2.2 MÓDULOS DE MEMBRANAS

Os módulos permitem transformar propriedades intrínsecas das membranas em sistemas eficientes para separação de fluidos. São responsáveis por maximizar a área disponível de membranas dentro de um volume compacto, possibilitando fluxo eficiente de alimentação e permeado, ao mesmo tempo em que garantem a integridade estrutural e operacional do sistema. A seleção e o design são fundamentais para a obtenção de êxito em qualquer aplicação industrial, buscando minimizar a polarização de concentração e o *fouling*, otimizando a viabilidade econômica do processo.

A construção de módulo visa atender aos seguintes critérios técnicos: (i) oferecer alta densidade de empacotamento, maximizando a área de membrana por volume de módulo; (ii) garantir a distribuição uniforme do fluxo de gás sobre a superfície da membrana, reduzindo os efeitos de polarização de concentração; (iii) ser mecanicamente robustos para suportar pressões operacionais elevadas; e (iv) permitir manutenção e limpeza eficazes quando necessário. Além

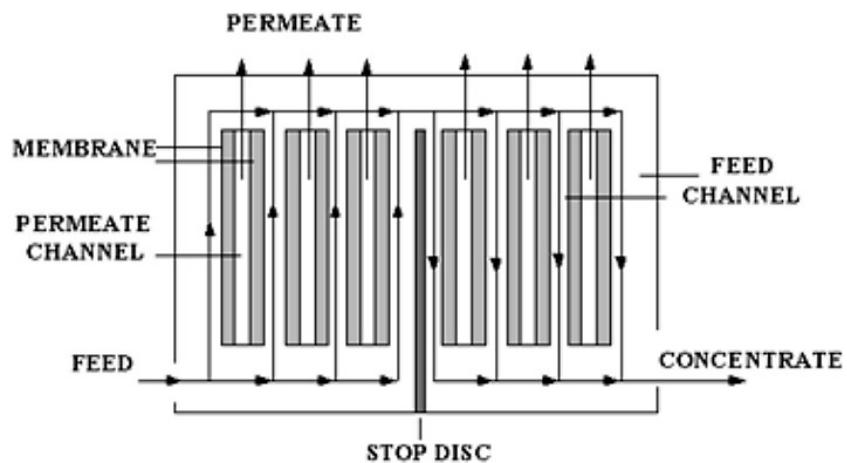
disso, a escolha do módulo mais adequado ao processo recebe influência de fatores, tais como composição da mistura gasosa, regime de fluxo e condições operacionais específicas.

Nesta seção, serão descritos os principais tipos de módulos documentados na literatura para processos de permeação gasosa, abordando suas características, vantagens, limitações e aplicações específicas.

2.2.1 Módulos de placa e quadro (*Plate-and-Frame Modules*)

Os módulos de placa e quadro consistem em membranas planas dispostas entre placas rígidas que funcionam como suporte mecânico e elementos de separação. Essa configuração, uma das primeiras desenvolvidas para aplicações de separação, apresenta como principais vantagens a possibilidade de controle preciso da hidrodinâmica do processo, devido à geometria dos canais bem definida, e facilidade na limpeza para substituição de membranas individuais, tornando-a adequada para o desenvolvimento de processos e aplicações com fluidos de alta viscosidade ou tendência à incrustação (MULDER, 1991). Contudo, sua principal limitação é a baixa densidade de empacotamento, geralmente na faixa de 100 a 400 m²/m³, resultando em alto custo de capital por unidade de área de membrana e grande área de instalação (*footprint*), o que a faz ser economicamente inviável para processos de larga escala (BAKER, 2002).

Figura 2.2.1.1 – Módulo placa e quadro.



Fonte: SINGH, 2011.

2.2.2 Módulos espiralados (*Spiral-Wound Modules*)

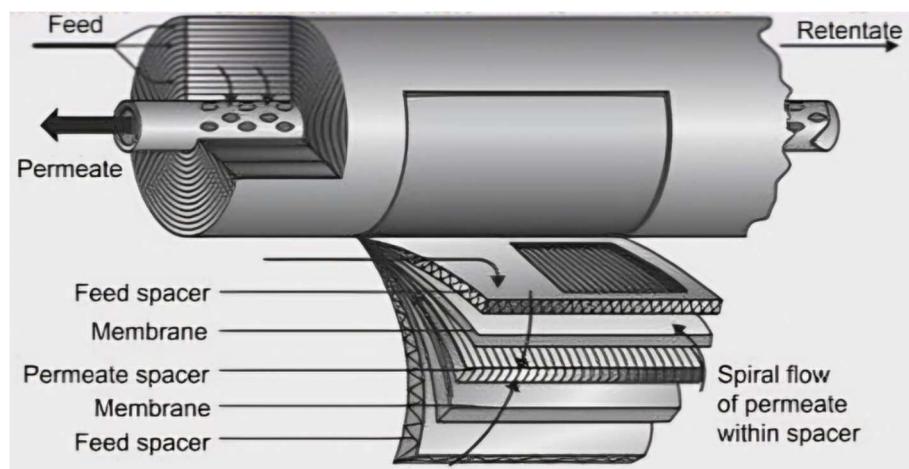
Os módulos espiralados representam um avanço em relação aos módulos de placa e quadro. Nessa configuração, camadas alternadas de membranas planas e espaçadores são

enroladas em torno de um tubo central de coleta. Essa estrutura compacta permite densidades de empacotamento na faixa de 300 a 1000 m²/m³, oferecendo uma boa combinação de eficiência de separação e custo competitivo (MULDER, 1991).

A incorporação de espaçadores nos canais de alimentação induz turbulência ao escoamento, o que contribui para mitigar os efeitos de polarização de concentração e, consequentemente, aprimorar a transferência de massa ao longo da membrana. Essa configuração estrutural é especialmente vantajosa em separações de gases operando sob pressões baixas a moderadas, sendo amplamente empregada em aplicações como dessalinização por osmose reversa, captura de dióxido de carbono e separação de nitrogênio do ar (BAKER, 2002; KOROS; CHERN, 1987; RILEY *et al.*, 1977; SINGH *et al.*, 2024; WU *et al.*, 2023).

Como desvantagem está a alta susceptibilidade à incrustação, uma vez que os canais são estreitos e de geometria complexa, tornando-os propensos ao entupimento por material particulado e dificultando a limpeza química. Além disso, a configuração interna dos módulos favorece perdas de carga significativas, devido ao percurso alongado e tortuoso do fluido, o que pode comprometer a eficiência energética do processo, haja vista a demanda por maior potência de bombeamento para manter a vazão desejada (BAKER, 2012).

Figura 2.2.2.1 – Módulo espiralado.



Fonte: WANG *et al.*, 2018.

2.2.3 Módulos tubulares (*Tubular Modules*)

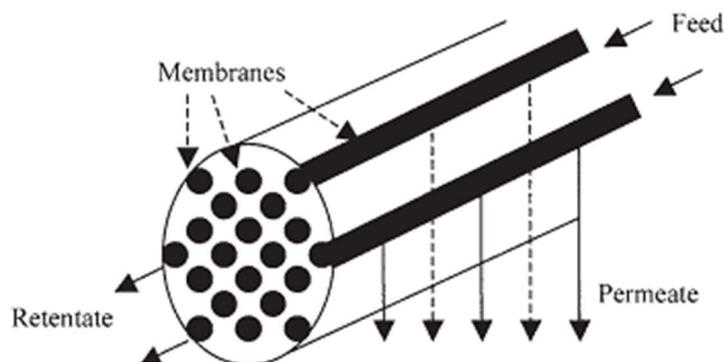
Na configuração tubular, as membranas são dispostas no interior de tubos rígidos, com diâmetro entre 2 e 3 cm, podendo chegar até o intervalo de 0,5 a 1,0 cm, com o fluxo de gás

escoando por dentro ou por fora do tubo (BAKER, 2024). A principal vantagem deste modelo é a resistência ao *fouling*. A elevada velocidade de escoamento, obtida por meio do arranjo em série de múltiplos módulos, promove condições hidrodinâmicas favoráveis, reduzindo a formação de camada limite e a concentração de polarização. Essa característica permite o processamento de correntes com alta carga de sólidos em suspensão e a realização de limpezas frequentes, tanto químicas quanto mecânicas, como com esferas de esponja, sem comprometer a integridade do sistema e com baixa perda de carga (BAKER, 2012).

Entretanto, esses módulos apresentam baixa densidade de empacotamento, em torno de $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$, e alto custo de capital (GARCÍA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2015), o que restringe seu uso a casos de ultrafiltração (BAKER, 2012). Adicionalmente, o controle da incrustação frequentemente exige altas taxas de recirculação, o que pode elevar o custo operacional ao consumo de energia para bombeamento (MULDER, 1991).

É largamente utilizada em aplicações industriais que envolvem gases contendo partículas sólidas ou compostos orgânicos voláteis, onde a limpeza mecânica ou química frequente é necessária. Apesar do maior custo de fabricação e do consumo energético elevado, em razão do regime turbulento, estes módulos continuam sendo a escolha para aplicações que demandam alta robustez e tolerância a contaminantes (SUN *et al.*, 2022).

Figura 2.2.3.1 – Módulo tubular.



Fonte: ALJAJAN, 2017.

2.2.4 Módulos de fibras ocas (*Hollow Fiber Modules*)

Esta é reconhecida como a configuração mais eficiente em termos de densidade de empacotamento, alcançando valores superiores a $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, e amplamente utilizada em contextos de separação gasosa sob alta pressão. Utiliza membranas cilíndricas ocas, com

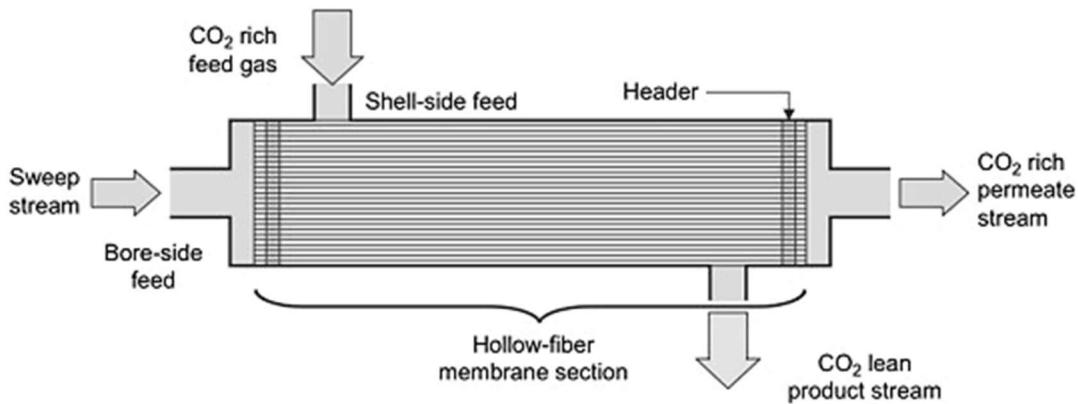
diâmetros externos típicos de 100 a 200 μm , agrupadas em feixes dentro de um invólucro pressurizado (BAKER, 2024). O fluxo de gás pode ser alimentado diretamente pelo interior das fibras oca (configuração *bore-side*) ou pelo espaço externo entre as fibras, dentro do módulo (configuração *shell-side*).

No design *shell-side feed*, o gás de alimentação é direcionado ao longo do exterior das fibras, enquanto o permeado é coletado no interior, permitindo maior área ativa por módulo. Usado em aplicações de separação de hidrogênio e dessalinização por osmose reversa (KOROS, FLEMING, 1993; XIANHUI *et al.*, 2021), esse design simplifica a fabricação, mas pode levar a uma distribuição desigual do fluxo, sendo propícia a formação de canais preferenciais de escoamento e zonas com polarização de concentração, que favorecem o acúmulo de sólidos e o *fouling* irreversível (LEMANSKI; LIPSCOMB, 2002). Além disso, também pode induzir quedas de pressão significativas no lado do permeado, especialmente em separações envolvendo gases com permeabilidades elevadas, como o CO₂ e H₂, prejudicando o gradiente de concentração e, consequentemente, o transporte através da membrana (BAKER, 2024).

No design *bore-side feed*, observa-se um controle mais eficiente da polarização de concentração, uma vez que o fluido percorre diretamente a superfície ativa da membrana, evitando zonas mortas e favorecendo a uniformidade do fluxo. Ademais, essas características tornam vantajosas aplicações como ultrafiltração, pervaporação e separações gasosa sob pressões moderadas (AHMAD *et al.*, 2015; SERRA *et al.*, 1998; YANG *et al.*, 1995). As fibras usadas neste tipo de configuração são, geralmente, do tipo capilar, com diâmetros internos maiores para minimizar a queda de pressão. No entanto, pequenas variações nos diâmetros, cerca de 10%, são capazes de impactar significativamente o desempenho do módulo, exigindo maior controle na etapa de fabricação (BAKER, 2012).

Apesar das particularidades de cada configuração, o alto custo de capital e a complexidade de produção de módulos de fibra oca restringem essa tecnologia a operações industriais de larga escala e contínuas, geralmente sob domínio de empresas que detêm o *know-how* em segredo industrial (BAKER, 2012).

Figura 2.2.4.1 – Módulo de fibra oca.

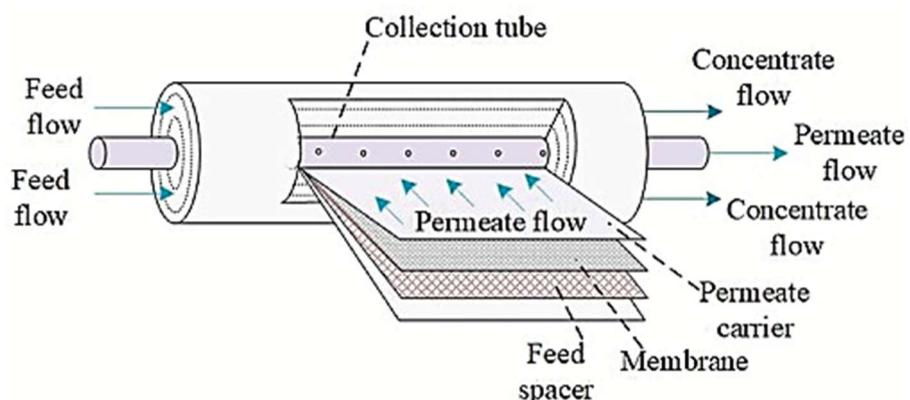


Fonte: WANG *et al.*, 2018.

2.2.5 Módulos capilares (*Capillary Modules*)

Esses módulos são similares aos de fibras ocas, mas utilizam membranas com diâmetros maiores, geralmente entre 0,2 e 5 mm (BASILE *et al.*, 2010). Essa configuração oferece maior resistência mecânica e menor suscetibilidade ao *fouling*, sendo particularmente adequada para separações de líquidos com sólidos suspensos ou processos de microfiltração (BODZEK; KONIECZNY, 1998; MAJEWSKA-NOWAK *et al.*, 1996). Apesar de sua menor densidade de empacotamento em comparação com as fibras ocas, são capazes de apresentar excelente robustez operacional e são frequentemente utilizados em aplicações de tratamento de emissões industriais (BAKER, 2002).

Figura 2.2.5.1 – Módulo capilar.



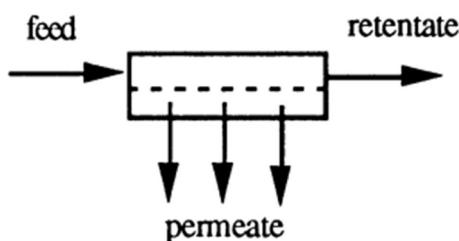
Fonte: ROSEN, 2022.

2.3 CONFIGURAÇÕES DE ESCOAMENTO

O desempenho de sistemas de separação por membranas é fortemente influenciado pelas configurações de fluxo adotadas nos módulos, que determinam como os gases de alimentação e permeado interagem com a membrana. Existem quatro modos possíveis: fluxo contracorrente, co-corrente, cruzado e perfeitamente misturado, tendo cada um características específicas que impactam o gradiente de concentração, a eficiência de separação e a resistência ao transporte de massa.

No fluxo contracorrente, o gás de alimentação e o permeado fluem em direções opostas, o que mantém o gradiente de concentração elevado ao longo do comprimento da membrana. Isso maximiza a força motriz da separação e minimiza o uso de área de membrana para um mesmo grau de remoção (FENG; IVORY, 2000). Como discutido por Chowdhury (2011), essa configuração é especialmente vantajosa quando se objetiva maximizar a recuperação do componente mais permeável no permeado, ou, alternativamente, a pureza do componente menos permeável no retido. A alta eficiência se deve também ao fato de que, ao contrário do co-corrente, a diferença de pressão parcial entre os lados da membrana é mantida ao longo de toda a operação (CHOWDHURY, 2011; KOROS; CHERN, 1987; PAN, 1974). Essa condição reduz a exigência de área ativa e facilita a obtenção de altas purezas tanto no permeado quanto no retido. Contudo, esse sistema demanda controle rigoroso da distribuição de vazões e pressões ao longo do módulo, o que pode exigir geometrias mais complexas, como a inserção de defletores (*baffles*) e etapas adicionais de balanceamento hidrodinâmico.

Figura 2.3.1 – Esquema do fluxo contracorrente.

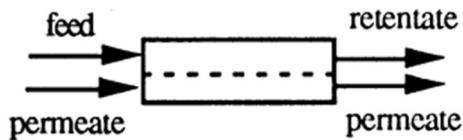


Fonte: MULDER, 1991.

No fluxo co-corrente, o gás de alimentação e o permeado fluem na mesma direção. Este é o arranjo mais simples do ponto de vista construtivo, sendo possível localizar todas as conexões de entrada e saída nas mesmas extremidades do vaso, o que simplificando o design dos cabeçotes e estrutura das tubulações externas. A simplicidade de projeto e fabricação é a

sua principal vantagem em comparação com os demais. Contudo, apresenta a menor eficiência de separação quando comparado com o contracorrente e fluxo cruzado, exigindo maior área de membrana para atingir um grau de pureza ou recuperação equivalente (MULDER, 1991; ROUSSEAU, 1987). Isso ocorre devido à força motriz da separação, gradiente de pressão parcial, ser máxima na entrada e, progressivamente, diminuir ao longo do módulo, atingindo o mínimo na saída. Por essa razão, seu uso é geralmente reservado a aplicações de baixo grau de pureza requerido, como produção de ar enriquecido com nitrogênio para inertização (BAKER, 2012).

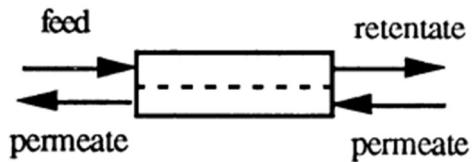
Figura 2.3.2 – Esquema do fluxo co-corrente.



Fonte: MULDER, 1991.

No fluxo cruzado, o gás de alimentação percorre um caminho tangencial à superfície da membrana, enquanto o permeado a atravessa perpendicularmente. Do ponto de vista da transferência de massa, seu desempenho é intermediário entre os arranjos co-corrente e contracorrente. Ele evita a rápida queda da força motriz, diferente do co-corrente, uma vez que o permeado é removido continuamente ao longo do caminho, sem se misturar com a alimentação remanescente. No entanto, não é capaz de atingir a máxima eficiência do contracorrente, pois não otimiza a diferença de pressão parcial em toda a extensão da membrana (BAKER, 2012). Sua principal vantagem é na eficácia em mitigar a polarização de concentração e o *fouling*. Isso se deve à alta velocidade de escoamento tangencial, que gera, por sua vez, uma elevada taxa de cisalhamento na interface fluido-membrana. Essa força de cisalhamento remove os solutos ou particulados acumulados na superfície, rompendo a camada limite estagnada e devolvendo-os ao seio do fluido. Tal mecanismo é fundamental para manter um fluxo de permeado estável em processos de longa duração, especialmente em ultrafiltração e osmose reversa, onde a formação de uma camada de gel na superfície pode reduzir drasticamente o desempenho (MULDER, 1991). Assim, seu uso é destinado a processos que requerem confiabilidade e gerenciamento de incrustações, como purificação de hidrogênio e dessalinização de água do mar (CHEN *et al.*, 2023; SINGH *et al.*, 2018).

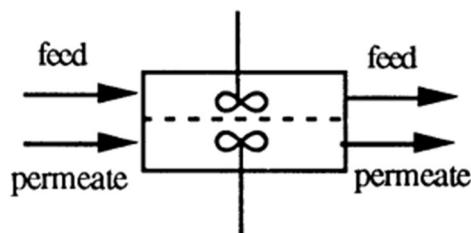
Figura 2.3.3 – Esquema do fluxo cruzado.



Fonte: MULDER, 1991.

Finalmente, no fluxo perfeitamente misturado é assumido que a composição da corrente de alimentação no interior do módulo é completamente homogênea e idêntica à da corrente de retido na saída, se assemelhando a um reator CSTR, no qual não há gradiente de concentração ao longo do módulo devido à intensa mistura interna (PAN, 1974). Essa suposição implica que a força motriz de separação é severamente reduzida, reduzindo, assim, a eficiência do processo, sendo esta a menor dentre as configurações possíveis de fluxo unidimensional. Por essa razão, embora não represente uma condição prática de operação, este modelo é frequentemente utilizado como base de comparação para estimar o desempenho mínimo de módulos comerciais, sendo aplicado como um estudo preliminar de caso (PAN, 1974).

Figura 2.3.4 – Esquema do fluxo perfeitamente misturado.



Fonte: MULDER, 1991.

2.4 PERFORMANCE DA MEMBRANA

Além das configurações de fluxo e características dos módulos, há outros fatores que exercem influência significativa na eficiência e viabilidade do processo de separação. Estes incluem a permeabilidade dos componentes, a seletividade da membrana, a razão de pressão (*pressure ratio*), o índice de corte (*stage cut*), a polarização de concentração e a interação entre os componentes da mistura gasosa.

A permeabilidade é uma propriedade que expressa a capacidade de uma membrana em transportar um determinado gás sob um gradiente de pressão. Para uma membrana polimérica, cujo fluxo molar de um componente é regido pela Lei de Fick, a relação entre a permeabilidade

e a força motriz da separação são representadas pela Equação 2.4.1. Assim, para uma dada diferença de pressão, quanto maior for a permeabilidade maior será a quantidade de gás que atravessa a membrana de espessura por unidade de área e tempo, sendo influenciada também por interações físico-química entre o gás e o material que a constitui. Do ponto de vista do projeto de processos, ela afeta diretamente a área necessária para alcançar uma vazão-alvo de permeado, influenciando o custo de capital do sistema (CHOWDHURY, 2011; KOROS; MAHAJAN, 2000).

$$J_i = \frac{K_i}{\delta} \cdot (P_{feed,i} - P_{perm,i}) \quad (2.4.1)$$

em que J_i é o fluxo molar difusivo do componente i, K_i é a permeabilidade do componente i, δ é a espessura da membrana e $P_{feed,i}$ e $P_{perm,i}$ são, respectivamente, a pressão parcial do componente i na alimentação e permeado.

Seletividade, definida como a razão entre as permeabilidades de dois gases, é um dos parâmetros mais importantes para determinar a eficiência de um sistema, representada pela Equação 2.4.2. Uma alta seletividade faz com que o componente de interesse seja concentrado no lado permeado, enquanto retém os componentes menos permeáveis no retido. Contudo, materiais de membranas com esta característica frequentemente apresentam menor permeabilidade, criando um *trade-off* entre a capacidade de separação e a produtividade do sistema (KOROS; MAHAJAN, 2000). Além disso, esta propriedade é impactada pela temperatura, pressão e interações químicas entre os gases e o material da membrana. Um exemplo é o caso das membranas poliméricas, que podem sofrer plastificação em presença de gases condensáveis, como CO₂, reduzindo a seletividade ao longo do tempo (BAKER, 2002).

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.4.2)$$

em que α_{ij} corresponde à seletividade entre os gases i e j.

Dessa forma, conjuntamente, a permeabilidade e a seletividade impactam a eficiência do processo ao determinar tanto a taxa de separação quanto a pureza do permeado. Altos valores de seletividade favorecem a obtenção de um produto mais concentrado, enquanto permeabilidades elevadas permitem maior produtividade por área de membrana. No entanto, o equilíbrio entre ambas é essencial. Membranas muito seletivas, mas pouco permeáveis, exigem grandes áreas e custos elevados, já aquelas com elevadas permeabilidades, mas pouco seletivas, comprometem a qualidade da separação. Portanto, embora a eficiência global dependa também

dos demais fatores, esse par constitui um fator importante no desempenho técnico e econômico do sistema (KOROS; MAHAJAN, 2000; CHOWDHURY, 2011; BAKER, 2000).

A razão de pressão, \emptyset , representada pela Equação 2.4.3, é definida pela relação entre a pressão de alimentação, P_{feed} , e a pressão no lado do permeado, P_{perm} . Um alto gradiente de pressão provoca, consequentemente, o aumento da força motriz para a permeação, resultando em uma maior taxa de separação. Todavia, valores elevados requerem compressores de alta potência ou bombas de vácuo no lado do permeado, o que eleva os custos operacionais e o consumo de energia (ROUSSEAU, 1987). Ademais, o aumento excessivo da compressão pode acarretar danos mecânicos à membrana e elevação dos custos de manutenção. Em busca de um balanceamento na escolha, a literatura sugere que uma combinação de razão de pressão moderada com uma membrana de alta seletividade é capaz de proporcionar uma separação de alta pureza e recuperação de produto (BAKER, 2000).

$$\emptyset = \frac{P_{feed}}{P_{perm}} \quad (2.4.3)$$

Com relação ao índice de corte, θ , Equação 2.4.4, este representa a fração do gás de alimentação que permeia a membrana, sendo um indicador direto de eficiência. Quando elevado, implica em maior recuperação do componente permeável, mas também pode levar a uma diminuição no gradiente de concentração, reduzindo, assim, a seletividade efetiva do sistema. Conforme a literatura, a otimização deste índice é essencial para a minimização do consumo de energia e da área de membrana necessária, especialmente em sistemas multicomponentes, onde a distribuição do fluxo precisa ser cuidadosamente ajustada para evitar competição excessiva entre os componentes da mistura gasosa (QI; HENSON, 2000).

$$\theta = \frac{F_{perm}}{F_{feed}} \quad (2.4.4)$$

em que F_{perm} e F_{feed} são, respectivamente, as vazões das correntes de permeado e alimentação.

No caso da polarização de concentração, esta ocorre quando os componentes mais permeáveis se acumulam na superfície da membrana, reduzindo o gradiente de concentração e, consequentemente, a taxa de separação. Esse fenômeno é mais pronunciado em altas taxas de fluxo ou quando o sistema opera com gases condensáveis (WELLER; STEINER, 1950). Dentre os métodos mitigadores, tem-se o uso de espaçadores para promover turbulência no fluxo e o ajuste do regime de operação, visando evitar altas densidade de fluxo local. Em sistemas

industriais, o controle eficaz da polarização é fundamental para garantir a estabilidade do processo e prolongar a vida útil da membrana (FENG; IVORY, 2000).

Por fim, a competição entre os componentes da mistura gasosa pela permeação na membrana é outro fator de impacto. Gases condensáveis, como o CO₂ e vapor de água, podem ocupar os locais ativos na membrana, reduzindo a permeabilidade de outros gases e alterando a seletividade do sistema (BAKER, 2002). A fim de minimizar tais interações, diferentes estratégias podem ser adotadas, como o desenvolvimento de materiais de membrana resistentes à plastificação e à adsorção competitiva, a modificação de condições operacionais, como temperatura e pressão, o uso de pré-tratamento para remoção de gases condensáveis, e a aplicação de membranas híbridas que combinam características de polímeros e materiais inorgânicos. Estas abordagens têm sido documentadas na literatura, com estudos destacando a eficácia dessas estratégias na melhoria da estabilidade e eficiência do sistema (KOROS; MAHAJAN, 2000; BAKER, 2002; BERNARDO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2002).

2.5 HISTÓRICO DA MODELAGEM DE MÓDULOS DE MEMBRANA

A modelagem matemática de módulos de membrana para separação de gases teve seu início formal em 1950, através dos estudos de Weller e Steiner, cujas bases para a descrição teórica da permeação gasosa foram estabelecidas. Desde então, houve significativos avanços neste campo, com a introdução cada vez maior de modelos mais sofisticados capazes de representar sistemas complexos. Nos primeiros estudos, as membranas eram tratadas como barreiras uniformes e isotrópicas, sem considerar efeitos como queda de pressão, polarização de concentração ou interações entre componentes. No entanto, à medida que o interesse industrial neste tipo de separação cresceu, a necessidade de modelos mais robustos levou ao desenvolvimento de abordagens mais representativas.

Durante as décadas de 1980 e 1990, a modelagem matemática começou a se diversificar com a introdução de diferentes configurações geométricas e novas proposições para a solução das equações diferenciais que governam o transporte de gases. Pan (1983) foi um dos primeiros a desenvolver um modelo para mistura gasosa binária que considerava a queda de pressão no lado do permeado, permitindo a aplicação para membranas de fibra oca e espiraladas. Este modelo foi validado experimentalmente em plantas piloto para recuperação de hélio a partir do gás natural. Essa abordagem inicial, embora restrita a sistemas binários, serviu como referência para estudos posteriores que incorporaram maior complexidade ao processo.

Em 1985, Chern *et al.* propuseram a inclusão da dependência da permeabilidade com a concentração na modelagem, por meio da aplicação da teoria de sorção de modo duplo (*dual-*

mode sorption) e modelos de transporte avançados. Diferentemente dos modelos anteriores, que assumiam uma permeabilidade constante para cada componente, este trabalho demonstrou que a concorrência entre gases pela superfície da membrana poderia influenciar significativamente o desempenho do separador. Além disso, os autores analisaram como variáveis, tais como geometria da membrana, pressão de alimentação e composição do fluxo, afetam a performance do processo. Apesar de não ter sido validado experimentalmente, forneceu uma compreensão da influência de efeitos não lineares na permeação.

Nos anos 1990, ocorreu a apresentação de modelos para sistemas multicomponentes. Li *et al.* (1990) desenvolveram a teoria para misturas compostas por três ou mais gases, analisando os padrões de fluxo co-corrente, contracorrente e fluxo cruzado e demonstrando como o estágio de corte e a razão de pressão afetam a separação. No entanto, o modelo apresentava como limitação a suposição de que não havia queda de pressão ao longo da membrana, o que posteriormente foi corrigido. Nesse período, Kovvali *et al.* (1994) propuseram um modelo simplificado para permeadores contracorrente, assumindo que a relação entre as composições das correntes de entrada e de permeado é linear. Essa aproximação é capaz de reduzir significativamente o esforço computacional sem comprometer a precisão dos resultados.

Um dos pioneiros na introdução de uma abordagem baseada em estágios foram Coker *et al.* (1998), com a transformação de equações diferenciais do balanço de massa em um conjunto de equações algébricas não lineares. Esse método permitiu a simulação de diferentes padrões de fluxo dentro do módulo, incluindo o uso de purga no lado do permeado para melhorar a eficiência da separação. Um dos principais méritos dessa metodologia foi a flexibilidade de aplicação a tipos de membranas e geometrias diversos, além de permitir facilmente a incorporação de efeitos não ideais no modelo. Entretanto, a solução do sistema se mostra sensível ao chute inicial, o que pode levar a discrepâncias em certos casos.

Nos anos 2000, os avanços computacionais possibilitaram o desenvolvimento de modelos numéricos mais robustos, como o apresentado por Wang *et al.* (2002), que estudou a separação de CO₂/CH₄ em membranas de fibra oca. Esse estudo incorporou efeitos antes negligenciados, como influência da pressão dentro das fibras, comportamento não ideal da mistura gasosa e polarização de concentração. A inclusão desses fatores tornou o modelo mais realista, permitindo melhor previsão de desempenho da separação sob diferentes condições operacionais. Os resultados mostraram que a permeância do CO₂ em misturas reais diferia daquela obtida em testes de gás puro devido à concorrência por sítios de adsorção e ao efeito de plastificação do polímero que constitui a membrana.

Outro avanço notório foi feito por Marriott *et al.* (2001), que desenvolveram um modelo baseado em balanços de massa, momento e energia, utilizando o método de colocação ortogonal para resolver as equações diferenciais. Em contraste com modelos anteriores, que trabalhavam com permeância ou permeabilidade, este estudo focou em solubilidade e difusividade dos gases dentro da membrana. Embora seja mais preciso, a obtenção dessas propriedades aumenta o grau de complexidade do modelo, cuja aplicação fica limitada a casos em que elas são conhecidas.

Em 2005, Takaba e Nakao aplicaram técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) para modelar módulos de membrana capilares utilizados na extração de hidrogênio de misturas H₂/CO no processo de reforma a vapor. Esse estudo contribuiu com a compreensão dos perfis de fluxo e transporte dentro dos módulos, apesar de não ter sido validado experimentalmente. Já Katoh *et al.* (2011) propuseram um modelo para analisar o comportamento dinâmico de módulos visando a separação multicomponente. A configuração adotada foi de tanques em série para representar o fluxo não ideal no permeado e no retido, usando método de relaxação para resolução das equações diferenciais.

De forma geral, a modelagem de membranas não porosas para separação gasosa parte do pressuposto de que o transporte é unidimensional, em regime estacionário (*steady-state*), com escoamento do tipo *plug-flow* (sem mistura axial), e ausência de reações químicas. Essas hipóteses simplificadoras são comuns na literatura e permitem a dedução de equações diferenciais para o balanço de massa, a partir das quais se pode simular o comportamento das correntes retida e permeada ao longo da membrana (KOROS; FLEMING, 1993; BAKER, 2012).

Modelos mais robustos podem incluir resistências adicionais à transferência de massa nas camadas limites adjacentes à membrana, como é o caso da resistência de película. Este modelo, proposto por Henis e Tripodi (1981), incorpora os efeitos da polarização de concentração em módulos de membrana por meio da adição de uma resistência externa ao transporte de massa. Esse fenômeno, caracterizado pelo acúmulo do componente menos permeável junto à superfície da membrana, reduz o gradiente de concentração efetivo e, consequentemente, a taxa de permeação. A consideração desse efeito é particularmente relevante em sistemas com baixo número de Reynolds, como módulos de fibras ocas ou espiralados, ou em processos que operam com gases de alta permeabilidade, nos quais a resistência da fase externa se torna comparável ou superior à resistência da própria membrana. A incorporação dessa resistência permite uma predição mais fiel do desempenho do módulo em condições reais de operação, sobretudo em misturas multicomponentes com características difusivas muito distintas (HENIS; TRIPODI, 1981).

Além da evolução da modelagem matemática dos modelos de separação, há também a integração destes em simuladores de processos comerciais. Dentre os desenvolvimentos mais recentes, há a integração com o Aspen Plus, permitindo uma análise mais abrangente do desempenho da separação quando acoplada a outros processos industriais, possibilitando a otimização de parâmetros operacionais. No entanto, o software ainda não dispõe de uma unidade de separação para o processo de permeação gasosa, dependendo de sua prévia modelagem para ser aplicado para fins simulacionais.

2.6 MODELOS DE FLUXOS ATRAVÉS DA MEMBRANA

Possuir a compreensão a respeito dos mecanismos de transporte é imprescindível para a correta modelagem, simulação e otimização de processos de separação. A escolha adequada do modelo depende da morfologia da membrana, da fase de operação e da escala de porosidade. Dentre os mecanismos mais relevantes estão a solução-difusão e a difusão de Knudsen. Cada um possui características particulares quanto à seletividade, força motriz e dependência das propriedades físico-químicas dos componentes.

2.6.1 Modelo de solução-difusão

Em membranas poliméricas densas, cujo diâmetro médio dos poros é inferior a 2 nm, o modelo de solução-difusão é amplamente empregado para descrever o regime de transporte. Ele pressupõe três etapas consecutivas: dissolução do componente da mistura na superfície da membrana do lado de maior pressão (alimentação), difusão do componente dissolvido através da matriz polimérica da membrana, impulsiona por um gradiente de potencial químico, e dessorção na interface com o lado de menor pressão (permeado) (BAKER, 2024).

São assumidas as hipóteses de que a membrana, além de não porosa, é homogênea e isotrópica, operando em regime permanente, com escoamento do tipo *plug-flow* e transporte unidimensional. Pressupõe-se ainda que os gases do processo são ideais, sem a ocorrência de reações químicas e que as etapas de sorção e dessorção ocorrem instantaneamente nas interfaces da membrana. Além disso, a permeabilidade é assumida como constante e os efeitos de polarização de concentração são desconsiderados (BAKER, 2024).

Nesse sentido, o fluxo de permeação do gás através da membrana é descrito pela Lei de Fick, conforme a Equação 2.6.1.1. Para o caso de permeação gasosa, a concentração pode ser expressa em termos de solubilidade e pressão parcial, obtendo a Equação 2.6.1.2. O produto $D_i S_i$ é denominado permeabilidade do componente i , obtendo a Equação 2.4.1 resultante.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.6.1.1)$$

$$J_i = \frac{D_i S_i}{\delta} \cdot (P_{feed,i} - P_{perm,i}) \quad (2.6.1.2)$$

em que S_i é a solubilidade e D_i é o coeficiente de difusão, ambos do componente i.

O desempenho depende de variáveis físico-químicas e operacionais que afetam diretamente os mecanismos de sorção e difusão. Aumentos de temperatura elevam a energia cinética das moléculas e reduzem as barreiras difusivas, promovendo maior difusividade, conforme descrito pela equação de Arrhenius (GEANKOPLIS, 2003). Em contrapartida, a solubilidade tende a diminuir com esse aumento, já que a sorção de gases em polímeros geralmente é um processo exotérmico, sensível à temperatura segundo a equação de Van't Hoff (GEANKOPLIS, 2003). O resultado é uma permeabilidade que pode aumentar, diminuir ou manter-se estável com a elevação térmica, dependendo do balanço entre as energias de ativação de difusão e de sorção, o que deve ser avaliado caso a caso (BAKER, 2024; KOROS; FLEMING, 1993).

A pressão parcial dos componentes também exerce sua influência. Embora o modelo clássico assuma permeabilidades constantes e independentes da pressão, essa hipótese só é válida sob condições moderadas. Em pressões elevadas, especialmente para gases condensáveis como o CO₂, a solubilidade no polímero pode exibir comportamento não linear devido à saturação dos sítios de sorção, o que pode comprometer a linearidade da resposta do sistema. Além disso, a queda de pressão ao longo do comprimento da membrana, especialmente no lado do retido, modifica os gradientes locais de pressão parcial, provocando, portanto, alteração da força motriz de transporte. Esse fenômeno se torna mais relevante em módulos longos ou em condições operacionais de alta pressão, exigindo uma modelagem que conte a discretização espacial, a fim de captar adequadamente o comportamento do sistema (RODRIGUES *et al.*, 2019).

Outro parâmetro capaz de afetar a performance do modelo é a espessura da membrana, uma vez que aparece diretamente no denominador da equação que define o fluxo de permeação. Membranas mais finas reduzem a resistência ao transporte difusivo e aumentam o fluxo molar para um mesmo gradiente de pressão parcial. No entanto, há um limite prático: espessuras muito reduzidas comprometem a integridade mecânica da membrana e aumentam a suscetibilidade a

efeitos indesejados, como a polarização de concentração e a formação de caminhos preferenciais de fluxo (BAKER, 2024).

Adicionalmente, a natureza molecular dos gases envolvidos também influencia no transporte. Gases menores e mais condensáveis tendem a ser preferencialmente transportados, desde que não haja competição sorptiva excessiva ou saturação dos sítios ativos do polímero (BAKER, 2024; KOROS; FLEMING, 1993). De mesmo modo influencia o material da membrana. Polímeros com cadeias rígidas e elevada densidade de empacotamento molecular, como as poliimidas, limitam o livre movimento de moléculas maiores, favorecendo a seletividade cinética. Já matrizes com alta mobilidade segmentar tendem a proporcionar maiores permeabilidades totais, embora com menor seletividade, pois facilitam a difusão indiscriminada de múltiplos componentes (BAKER, 2024).

2.6.2 Difusão de Knudsen

É descrita para o regime de transporte gasoso em membranas porosas, no qual o caminho livre médio das moléculas é significativamente maior que o raio dos poros. Essa condição ocorre tipicamente em pressões baixas ou em materiais com poros muito estreitos, geralmente da ordem de 2 a 50 nm. Nessas circunstâncias, o transporte não é controlado por colisões intermoleculares, mas pelas colisões entre as moléculas do gás e as paredes dos poros (BAKER, 2024).

De forma geral, o número de Knudsen é definido como a razão entre o caminho livre médio e o raio dos poros. Um número maior do que 1 indica que a frequência de colisões com a parede é muito maior que a de colisões entre moléculas. Essa condição leva a um mecanismo de difusão livre de interação molecular, onde o movimento das espécies é determinado por suas massas moleculares e pela geometria do canal poroso (BAKER, 2024).

Uma característica relevante desse regime é que a difusividade de Knudsen, $D_{K,i}$, representada pela Equação 2.6.2.1, depende exclusivamente da temperatura, T , e da massa molar do componente i , M_i , sendo inversamente proporcional à raiz quadrada de M_i . Assim, gases mais leves permeiam mais rapidamente do que gases mais pesados.

$$D_{K,i} = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.6.2.1)$$

em que R é a constante dos gases ideais e r_p o raio dos poros da membrana.

Além disso, a seletividade entre dois gases pode ser dada pela Equação 2.6.2.2. Nota-se que esse comportamento é exclusivamente físico e não seletivo quimicamente, tornando esse regime limitado em aplicações que exigem alto desempenho separativo, como purificação de hidrogênio ou captura seletiva de CO₂. Entretanto, ele pode ser útil em pré-tratamentos, *venting* ou processos em que a seletividade baseada em massa molecular seja suficiente (BAKER, 2024).

$$\alpha_{i,j}^K = \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} \quad (2.6.2.2)$$

em que $\alpha_{i,j}^K$ é a seletividade entre os gases i e j no regime de Knudsen.

O desempenho de membranas que operam nesse regime depende fortemente do raio dos poros e da temperatura. À medida que o raio aumenta, aproxima-se o regime de difusão molecular (Fickiana), no qual as colisões intermoleculares passam a dominar. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, o movimento molecular é intensificado, aumentando a taxa de colisões com a parede e o fluxo no regime de Knudsen. Outro fator que impacta a performance é a tortuosidade da estrutura porosa, afetando negativamente a permeação ao aumentar o caminho efetivo percorrido pelas moléculas. Em membranas com estrutura altamente desordenada ou com colos de gargalo, a tortuosidade pode limitar severamente o desempenho, mesmo em condições ideais de raio de poro e temperatura (BAKER, 2024).

2.7 ASPEN PLUS

O Aspen Plus é um dos simuladores de processos mais conhecidos e empregados na indústria para modelagem, simulação e otimização de processos químicos. Desenvolvido pela AspenTech, o software permite a construção de fluxogramas de processos com diferentes graus de complexidade, realizando balanços de massa e energia, e resolvendo equações termodinâmicas para prever o comportamento das correntes envolvidas.

No entanto, o software não possui, em sua biblioteca padrão, um bloco específico para a modelagem de unidades de separação por membranas. Para contornar essa limitação, é comum o uso do *Aspen Custom Modeler*, uma ferramenta da mesma suíte voltada para o desenvolvimento de modelos personalizados baseados em equações diferenciais e algébricas, com flexibilidade para representar sistemas complexos não disponíveis na base do simulador tradicional.

2.7.1 Aspen Custom Modeler

O ACM permite o desenvolvimento de unidades de operação baseadas na formulação matemática dos fenômenos envolvidos, oferecendo flexibilidade para representar desde sistemas simplificados até modelos complexos de transporte. Por meio dessa ferramenta, é possível construir módulos de membranas utilizando diferentes abordagens fenomenológicas, tais como o mecanismo de solução-difusão, a influência da polarização de concentração, variações de pressão ao longo do módulo, escoamento em contracorrente e a dependência não linear das propriedades de transporte em função da concentração ou da pressão parcial dos componentes. Além da capacidade de desenvolver um módulo específico, é possível integrá-lo diretamente ao ambiente de simulação do Aspen Plus, tornando-o disponível a ser acoplado em qualquer fluxograma de processo de interesse.

2.7.2 Revisão de trabalhos na literatura aplicados à permeação gasosa

Diversos trabalhos exploraram a implementação de modelos de permeação no ambiente do Aspen Plus, seja por módulos customizados via ACM ou por integração de rotinas externas em FORTRAN ou MATLAB, evidenciando que é possível construir modelos que sejam representativos de processos industriais.

Rautenbach *et al.* (1996) desenvolveram módulos personalizados integrados ao Aspen Plus para simular processos de separação por membranas, incluindo permeação gasosa, pervaporação e osmose reversa. A implementação foi realizada por meio de sub-rotinas escritas em FORTRAN, conectadas como *user models*, permitindo a inserção de unidades de membrana em fluxogramas de processos híbridos com recirculações internas. Os modelos utilizados basearam-se no mecanismo de solução-difusão para permeação gasosa e osmose reversa, enquanto a pervaporação foi representada por uma abordagem empírica calibrada a partir de dados experimentais. A metodologia foi aplicada a diversos casos, como recuperação de vapores orgânicos em tanques, separação de misturas orgânicas por osmose reversa e combinação de pervaporação com destilação para decomposição de azeótropos.

Chowdhury (2011) propôs a modelagem de processos de captura de CO₂ provenientes de gases de combustão industriais utilizando membranas de fibra oca. A abordagem baseou-se no modelo de Pan (1986) para escoamento contracorrente com queda de pressão ao longo das fibras, resolvido numericamente por meio de subrotinas em FORTRAN integradas ao Aspen Plus. A pesquisa teve como foco a avaliação da recuperação de CO₂ em correntes provenientes de uma usina térmica, destacando a influência de variáveis operacionais sobre o desempenho

do processo. Com as simulações, foi possível de prever os perfis axiais de concentração e pressão nas fibras e estimar a performance de separação para diferentes geometrias modulares e condições de operação.

Rodrigues (2009) desenvolveu três modelos de simulação baseados no mecanismo de solução-difusão, utilizando o ACM como ambiente de implementação. Dois desses modelos incorporaram discretização axial ao longo do comprimento do módulo, um para membranas tubulares e outro para fibras oca, permitindo representar variações espaciais de pressão e concentração. Esses modelos apresentaram melhor aderência aos dados experimentais disponíveis para a separação de CH₄ e CO₂, em comparação com o modelo simplificado que considera médias longitudinais.

De mesmo modo, Kozlova *et al.* (2019) construíram um modelo unidimensional, também baseado no mecanismo de solução-difusão, para simular separação gasosa por membranas através do ACM integrado ao Aspen Plus. O modelo foi validado em dois estudos de caso: separação ternária H₂O/EtOH/N₂ em módulo do tipo placa e quadro e separação binária N₂/CH₄ em módulo discoidal. Os resultados mostraram boa concordância com dados experimentais, com desvios inferiores a 10% para a maioria das condições operacionais, com discrepâncias ocorrendo em baixas vazões, atribuídas à ausência de mistura axial no modelo.

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve o arcabouço metodológico empregado no desenvolvimento, simulação e validação de um modelo computacional para a separação de uma mistura gasosa multicomponente por meio de uma membrana polimérica. A abordagem metodológica foi estruturada para garantir a robustez, a reproduzibilidade e a relevância industrial dos resultados, conectando os princípios fundamentais de transporte de massa com a aplicação prática em um simulador de processos comercial. O ambiente de simulação utilizado foi o Aspen Plus V14, e a implementação do modelo de membrana foi realizada através da ferramenta ACM.

3.1 ESTRUTURA GERAL DO PROCESSO

O processo em estudo consiste em um único estágio de separação de gases, no qual uma corrente de alimentação de gás natural, contendo CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈, é direcionada a um módulo de membrana. O objetivo do sistema é separar seletivamente o CO₂ dos demais hidrocarbonetos, gerando duas correntes de produto: um permeado, enriquecido do componente mais permeável (CO₂), e um retido, enriquecido nos componentes menos permeáveis (CH₄, C₂H₆ e C₃H₈).

A modelagem matemática do módulo foi fundamentada no mecanismo de solução-difusão, que é o modelo mais empregado na representação do transporte de gases através de membranas poliméricas densas e não porosas (BAKER, 2012; MULDER, 1991). De acordo com este modelo, o processo de permeação ocorre em três etapas sequenciais: sorção das moléculas de gás na superfície da membrana no lado de alta pressão, difusão das moléculas através da matriz polimérica sob um gradiente de concentração e, por último, dessorção das moléculas na superfície da membrana no lado de baixa pressão.

Para a formulação matemática e implementação computacional do modelo, foram estabelecidas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Assume-se que o processo opera em regime permanente, onde não há acúmulo de massa ou energia e as variáveis de processo (vazões, composições, pressões, temperaturas) não variam com o tempo;
- Escoamento do tipo perfeitamente misturado;
- A temperatura do sistema é considerada constante ao longo de todo o módulo e em todas as correntes. Efeitos de aquecimento ou resfriamento devido à expansão ou compressão dos gases (efeito Joule-Thomson) são considerados desprezíveis;

- As misturas gasosas nos lados de alimentação, permeado e retido são tratadas como gases ideais. Esta é uma aproximação razoável para muitos sistemas de separação de gases onde as pressões não são extremamente elevadas e as interações intermoleculares são secundárias.
- A perda de carga ao longo dos canais de escoamento nos lados de alimentação e permeado é considerada nula. Portanto, a pressão em cada lado da membrana é uniforme em toda a sua extensão;
- Assume-se que a etapa limitante para o transporte de massa é a difusão através da camada seletiva da membrana. Efeitos de resistência na camada limite (polarização por concentração) são considerados negligíveis. Esta é uma hipótese válida para muitos processos de separação de gases, onde a difusividade na fase gasosa é ordens de grandeza maior que na fase polimérica (BAKER, 2012).
- A membrana é tratada como um meio homogêneo e isotrópico, com espessura da camada seletiva uniforme.

Essas premissas são amplamente utilizadas na literatura para a modelagem fundamental de módulos de membrana, pois permitem a obtenção de um modelo representativo e robusto sem introduzir uma complexidade computacional excessiva em análises preliminares (FENG; IVORY, 2000; PAUL; YAMPOL'SKII, 1994).

3.2 REPRESENTAÇÃO DO MÓDULO DE MEMBRANA

Com base nas premissas estabelecidas, o comportamento do módulo pode ser descrito por um conjunto de equações algébricas que representam os balanços de massa e as leis de transporte.

O balanço de massa global para o sistema é dado pela Equação 3.2.1.

$$F_{feed} = F_{retentate} + F_{permeate} \quad (3.2.1)$$

em que $F_{retentate}$ corresponde à vazão da corrente de retido.

Para cada componente i da mistura, o balanço de massa é expresso pela Equação 3.2.2.

$$z_{feed,i} \cdot F_{feed} = z_{retentate,i} \cdot F_{retentate} + z_{permeate,i} \cdot F_{permeate} \quad (3.2.2)$$

em que $z_{feed,i}$, $z_{retentate,i}$ e $z_{permeate,i}$ são, respectivamente, as frações molares do componente i nas correntes de alimentação, retido e permeado.

O fluxo molar de um componente i através da membrana é regido pela lei de Fick, que relaciona o fluxo à força motriz, ou seja, à diferença de pressão parcial entre os lados de alimentação e permeado, dado pela Equação 2.4.1.

As pressões parciais são calculadas utilizando a lei de Dalton, assumindo comportamento de gás ideal, representadas pelas Equações 3.2.4, 3.2.5 e 3.2.6 para os respectivos lados de alimentação, permeado e retido.

$$P_{feed,i} = z_{feed,i} \cdot P_{feed} \quad (3.2.4)$$

$$P_{permeate,i} = z_{permeate,i} \cdot P_{permeate} \quad (3.2.5)$$

$$P_{retentate,i} = z_{retentate,i} \cdot P_{retentate} \quad (3.2.6)$$

em que $P_{retentate,i}$ e $P_{retentate}$ são, respectivamente, as pressões parcial do componente i e total na corrente de retido.

A pressão total do permeado está relacionada ao somatório das pressões individuais dos componentes, representada pela Equação 3.2.7.

$$P_{permeate} = \sum_{i=1}^4 P_{permeate,i} \quad (3.2.7)$$

Por fim, a fração molar de um componente i no lado permeado é obtida pela relação entre seu respectivo fluxo molar, área de permeação, A , e vazão molar total do permeado, segundo a Equação 3.2.8.

$$z_{permeate,i} = \frac{J_i \cdot A}{F_{permeate}} \quad (3.2.8)$$

Este conjunto de equações forma a base do modelo matemático implementado computacionalmente para simular o processo de separação. O simulador de processos Aspen Plus V14 foi a plataforma escolhida para este estudo. Como a sua biblioteca de modelos padrão não inclui uma unidade de operação para separação de gases por membranas, foi necessário construir um modelo customizado (*user-defined unit*) através do ACM, que é totalmente integrada ao ambiente Aspen Plus.

O primeiro passo consistiu na configuração do ambiente de propriedades no Aspen Plus. Foram inseridos os quatro componentes da mistura: CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈. Em consonância com a hipótese de comportamento de gás ideal, o pacote de propriedades termodinâmico (*Base Method*) selecionado foi o IDEAL. A escolha deste pacote garante que as propriedades de

fugacidade e entalpia das correntes sejam calculadas com base na lei dos gases ideais, o que é consistente com as premissas do modelo de transporte. Este arquivo de propriedades foi salvo e posteriormente importado para o ambiente do ACM, garantindo consistência entre as plataformas.

No ACM, foi criado um novo modelo de unidade denominado "*MembraneModule*". O código deste modelo foi escrito para incorporar as equações 3.2.1 a 3.2.8. A estrutura do código definiu as portas de entrada e saída do bloco: uma entrada de material para a alimentação (*Inlet*) e duas saídas de material para o retido (*Retentate*) e o permeado (*Permeate*). O código foi escrito em *Visual Basic for Applications* (VBA) e pode ser consultado abaixo, sendo compilado, a fim de verificar a consistência sintática e matemática.

```

Model MembraneModule
// Variaveis e Parametros
L as Length (Description:"Espessura da membrana (m)");
A as Area (Description:"Area de permeacao (m2)");
J(ComponentList) as Flux_Mol (Description:"Fluxo molar atraves
da membrana (mol/m2.s)");
Pp(ComponentList) as Pressure (Description:"Pressao no
permeado (Pa)");
Pf(ComponentList) as Pressure (Description:"Pressao na
alimentacao (Pa)");
Pr(ComponentList) as Pressure (Description:"Pressao no
retentado (Pa)");
K(ComponentList) as Notype (Description:"Permeabilidade
(mol/m.s.Pa)");
// Ports
Inlet as Input MoleFractionPort;
Retentate as Output MoleFractionPort;
Permeate as Output MoleFractionPort;
// Equacoes
GlobalMass: Inlet.F = Retentate.F + Permeate.F;
PermeatePressureBal: Permeate.P = sigma (foreach (comp in
ComponentList) Pp(comp));
For comp in ComponentList Do

```

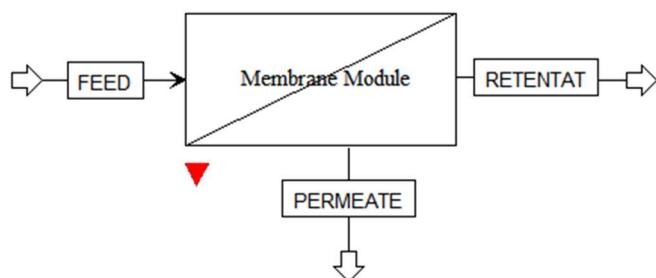
```

ComponentBalance: Inlet.F*Inlet.z(comp) =
Retentate.F*Retentate.z(comp) + Permeate.F*Permeate.z(comp);
Flux: J(comp) = K(comp) * (Pf(comp)-Pp(comp)) / L;
PermeateMolarFraction: Permeate.z(comp) =
J(comp) * A / Permeate.F;
PartialPressure: Pp(comp) = Permeate.z(comp) * Permeate.P;
FeedPressure: Pf(comp) = Inlet.z(comp) * Inlet.P;
RetentatePressure: Pr(comp) = Retentate.z(comp) * Retentate.P;
EndFor
End

```

Após a compilação bem-sucedida, o modelo foi exportado para o Aspen Plus em um arquivo de instalação .atmlz, sendo registrado na biblioteca de modelos. Assim, o bloco de membrana customizado foi disponibilizado na paleta de modelos (*Model Palette*) para ser inserido em fluxogramas de simulação como qualquer outra unidade de operação padrão. Correntes materiais foram conectadas às suas respectivas portas de entrada e saída, criando a representação visual e computacional do processo de separação, conforme ilustrado na Figura 3.2.1.

Figura 3.2.1 – Representação do módulo de membrana.



Fonte: elaboração própria.

3.3 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

A simulação e validação do modelo exigiram a especificação de um conjunto de parâmetros operacionais e de propriedades intrínsecas da membrana. Os dados para validação foram obtidos de 34 casos experimentais de um processo industrial de purificação de gás natural

da Petrobras. A Tabela 3.3.1 resume as faixas operacionais que serviram como dados de entrada para as simulações, garantindo que o modelo fosse testado dentro do intervalo dessas condições.

Tabela 3.3.1 – Intervalos das condições operacionais da escala industrial.

Condição operacional	Límite inferior	Límite superior
Temperatura (°C)	39,3	80,7
Pressão na alimentação (MPa)	3,5	6,06
Pressão no retido (MPa)	3,5	6,0
Pressão no permeado (MPa)	0,8	2,7
Vazão de alimentação (mol/s)	1,02	19,23
Fração molar de CO ₂ na alimentação	0,2866	0,8948
Fração molar de CH ₄ na alimentação	0,0936	0,5945
Fração molar de C ₂ H ₆ na alimentação	0,0095	0,1076
Fração molar de C ₃ H ₈ na alimentação	0,0015	0,0141
Seletividade CO ₂ /CH ₄	2,7	44,4
Seletividade CO ₂ / C ₂ H ₆	5,5	89
Seletividade CO ₂ / C ₃ H ₈	13	467,5
Permeabilidade do CO ₂ (Barrer)	510	5127
Permeabilidade do CH ₄ (Barrer)	39	1165
Permeabilidade do C ₂ H ₆ (Barrer)	12	623
Permeabilidade do C ₃ H ₈ (Barrer)	2	326

A fração molar de CO₂ na alimentação variou amplamente, entre 28,66% e 89,48%, representando diferentes níveis de contaminação do gás natural. Essa variabilidade torna o conjunto de dados apto a avaliar o desempenho do sistema em múltiplos contextos operacionais. Os demais componentes completam a composição da mistura, com predominância do metano, que é o principal hidrocarboneto de interesse econômico.

As condições de temperatura e pressão também foram obtidas diretamente dos dados experimentais. A temperatura não foi mantida constante ao longo dos casos, apresentando valores entre 39,3 °C e 80,7 °C. Esta faixa está dentro dos limites operacionais seguros para membranas poliméricas, que podem apresentar degradação térmica ou plastificação acima de 100 °C (BAKER, 2012). Em termos de pressão, a corrente de alimentação variou entre 3,5 MPa e 6,06 MPa, a corrente do retido manteve-se na mesma faixa, enquanto a pressão do permeado oscilou entre 0,8 MPa e 2,7 MPa.

Já a vazão molar da alimentação compreendeu valores entre 1,02 a 19,23 mol/s, enquanto a seletividade apresentou uma faixa de 2,7 a 44,4 para CO₂/CH₄, 5,5 a 89 para CO₂/C₂H₆ e 13 a 467,5 para CO₂/C₃H₈, estando dentro do previsto para membranas poliméricas comerciais (BAKER, 2012; PAUL; YAMPOL'SKII, 1994). No caso das permeabilidades dos componentes, a do CO₂ variou de 510 a 5127 Barrer, enquanto as dos demais componentes situaram-se em faixa menores e específicas, sendo o C₃H₈ o componente menos permeável, sustentando a natureza dos gases quanto às características específicas da membrana.

3.4 ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÃO

Uma vez o código implementado no ACM, foi feita a satisfação dos graus de liberdade com a definição das variáveis fixas, de valor conhecido, e as variáveis livres, a serem calculadas. Ao todo, são 26 equações e 39 variáveis, sendo 26 desconhecidas. Dessa forma, foi necessário especificar 13 variáveis, cujos valores foram definidos a partir dos dados experimentais para cada simulação.

Considerando que a espessura típica de membranas poliméricas densas varia entre 50 e 150 µm (XIE *et al.*, 2019), adotou-se, para fins de validação do modelo, um valor médio fixo de 100 µm. Essa escolha deve-se à ausência de informações específicas fornecidas pela empresa quanto à espessura da membrana utilizada. Por outro lado, as permeabilidades dos componentes foram disponibilizadas individualmente para cada caso de simulação, sendo, portanto, tratadas como parâmetros de entrada fixos e previamente especificados em cada execução do modelo. Além dessas variáveis, também foram fixados, para todas as simulações, os valores de pressão nas três correntes do sistema (alimentação, permeado e retido), a vazão da alimentação e a fração molar dos componentes na corrente de entrada.

Assim, o fluxo de trabalho para verificação do modelo consistiu em uma simulação individual para cada um dos 34 dados experimentais. Para cada caso, as variáveis fixadas foram definidas no ambiente ACM, satisfazendo os 13 graus de liberdade do sistema, enquanto as demais foram mantidas como variáveis livres, conforme mostrado na Tabela 3.4.1.

Tabela 3.4.1 – Variáveis fixas e livres.

Variável	Descrição	Status
Inlet.F	Vazão molar da alimentação	Fixed
Inlet.P	Pressão da alimentação	Fixed
Inlet.z("CARBO-01")	Fração molar de CO ₂ na alimentação	Fixed

Inlet.z("ETHAN-01")	Fração molar de C ₂ H ₆ na alimentação	Fixed
Inlet.z("METHA-01")	Fração molar de CH ₄ na alimentação	Fixed
Inlet.z("PROPA-01")	Fração molar de C ₃ H ₈ na alimentação	Fixed
J("CARBO-01")	Fluxo molar de CO ₂	Free
J("ETHAN-01")	Fluxo molar de C ₂ H ₆	Free
J("METHA-01")	Fluxo molar de CH ₄	Free
J("PROPA-01")	Fluxo molar de C ₃ H ₈	Free
K("CARBO-01")	Permeabilidade do CO ₂	Fixed
K("ETHAN-01")	Permeabilidade do C ₂ H ₆	Fixed
K("METHA-01")	Permeabilidade do CH ₄	Fixed
K("PROPA-01")	Permeabilidade do C ₃ H ₈	Fixed
L	Espessura da membrana	Fixed
Permeate.F	Vazão molar do permeado	Free
Permeate.P	Pressão do permeado	Fixed
Permeate.z("CARBO-01")	Fração molar de CO ₂ no permeado	Free
Permeate.z("ETHAN-01")	Fração molar de C ₂ H ₆ no permeado	Free
Permeate.z("METHA-01")	Fração molar de CH ₄ no permeado	Free
Permeate.z("PROPA-01")	Fração molar de C ₃ H ₈ no permeado	Free
Pf("CARBO-01")	Pressão parcial de CO ₂ na alimentação	Free
Pf("ETHAN-01")	Pressão parcial de C ₂ H ₆ na alimentação	Free
Pf("METHA-01")	Pressão parcial de CH ₄ na alimentação	Free
Pf("PROPA-01")	Pressão parcial de C ₃ H ₈ na alimentação	Free
Pp("CARBO-01")	Pressão parcial de CO ₂ no permeado	Free
Pp("ETHAN-01")	Pressão parcial de C ₂ H ₆ no permeado	Free
Pp("METHA-01")	Pressão parcial de CH ₄ no permeado	Free
Pp("PROPA-01")	Pressão parcial de C ₃ H ₈ no permeado	Free
Pr("CARBO-01")	Pressão parcial de CO ₂ no retido	Free
Pr("ETHAN-01")	Pressão parcial de C ₂ H ₆ no retido	Free
Pr("METHA-01")	Pressão parcial de CH ₄ no retido	Free
Pr("PROPA-01")	Pressão parcial de C ₃ H ₈ no retido	Free
Retentate.F	Vazão molar do retido	Free
Retentate.P	Pressão do retido	Fixed
Retentate.z("CARBO-01")	Fração molar de CO ₂ no retido	Free

Retentate.z("ETHAN-01")	Fração molar de C ₂ H ₆ no retido	Free
Retentate.z("METHA-01")	Fração molar de CH ₄ no retido	Free
Retentate.z("PROPA-01")	Fração molar de C ₃ H ₈ no retido	Free

O solver empregado no ACM foi o NL2SOL, padrão da ferramenta, que é um algoritmo adaptado para resolução de problemas de mínimos quadrados não lineares, desenvolvido por John E. Dennis Jr., David M. Gay e Roy E. Welsch (1981). Sua adoção foi motivada por combinar métodos de Newton e quasi-Newton, o que torna a convergência mais eficaz e robusta mesmo para sistemas com múltiplas variáveis interdependentes, que é uma característica comum de módulos de separação por membranas (WANG *et al.*, 2018).

3.5 JUSTIFICATIVA TÉCNICA

A fundamentação técnica dos parâmetros utilizados neste estudo visa assegurar que as condições de simulação representem o comportamento de sistemas reais de separação de gases por membranas poliméricas. A definição das variáveis fixas e dos valores empregados na modelagem foi baseada tanto nos dados experimentais fornecidos pela Petrobras quanto em referências consolidadas da literatura científica, garantindo coerência entre o modelo computacional e a prática industrial.

As permeabilidades adotadas no modelo foram fornecidas diretamente nos dados experimentais para cada um dos 34 casos analisados, correspondendo aos quatro componentes presentes na mistura de alimentação: CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈. Esses valores foram inseridos como parâmetros de entrada e apresentaram variabilidade compatível com os valores típicos relatados para membranas poliméricas densas. De acordo com Baker (2012), a permeabilidade do CO₂ pode variar de 2,7 Barrer em polímeros vítreos, como poliimida PMDA-ODA, até 3800 Barrer em elastômeros, como borracha de silicone. Em outros trabalhos, foram documentadas permeabilidades acima de 6000 Barrer, mostrando a vasta faixa de variação possível para o material (JEAZET *et al.*, 2012; ZOU *et al.*, 2007). Já para o CH₄, os valores reportados na literatura variam entre 0,0,6 e 1188 Barrer, dependendo do tipo de polímero e de sua morfologia (BAKER, 2012). Dessa forma, os dados experimentais estão compatíveis com a faixa reportada na literatura, abrangendo a faixa de 510 a 5127 Barrer para o CO₂ e 39 a 1165 para o CH₄.

A seletividade da membrana, definida como a razão entre as permeabilidades do CO₂ e do CH₄, foi calculada a partir dos dados experimentais e apresentou valores entre 2,7 e 44. Esse intervalo encontra respaldo na literatura (BAKER, 2012), que indica seletividades de 3,2 para

borracha de silicone, 27,3 para PET, 22 para polisulfona e até 46 para PMDA-ODA. Essa amplitude reflete a diversidade de materiais e mecanismos envolvidos, sugerindo que os valores simulados representam adequadamente tanto sistemas de alta produtividade (alta permeabilidade e seletividade baixa, como ocorre em elastômeros) quanto sistemas otimizados para pureza (alta seletividade e menor permeabilidade, característicos de polímeros vítreos). Dessa forma, a faixa observada nos dados experimentais está de acordo com os limites físico-químicos descritos para materiais comerciais e pesquisados na literatura.

A espessura da membrana foi fixada em 100 μm para todos os casos de simulação, uma vez que tal informação não foi fornecida nos dados experimentais. Essa escolha baseia-se em revisões da literatura (ROBESON, 1999; QIAO *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2019), que apontam espessuras típicas entre 50 μm e 150 μm para a camada seletiva de membranas densas aplicadas à separação de gases. A adoção de um valor médio garante representatividade física sem introduzir viés sistemático nos cálculos de transporte de massa ao considerar valores extremos do intervalo.

A formulação matemática adotada, baseada no mecanismo de solução-difusão, é amplamente aceita como modelo teórico para representação do transporte de gases através de membranas não porosas (BAKER, 2012; BISOI *et al.*, 2017; FENG; IVORY, 2000; PAUL; YAMPOL'SKII, 1994; WIJMANS; BAKER, 1995). A consistência do modelo foi reforçada pela implementação no ACM e pela escolha do solver NL2SOL, cuja eficiência e robustez em problemas de mínimos quadrados não lineares é atestada por aplicações similares na literatura (VADILLO *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da metodologia de simulação descrita no Capítulo 3. A análise está dividida em duas etapas principais: primeiramente, a validação do modelo de membrana customizado, comparando os resultados da simulação com os dados experimentais de escala industrial. Em seguida, uma vez validado, o modelo é utilizado para realizar uma análise de sensibilidade paramétrica, investigando a influência de variáveis operacionais e de projeto no desempenho da separação. Por fim, são discutidas as limitações inerentes ao modelo desenvolvido e apresentada uma conclusão parcial dos resultados.

4.1 DESCRIÇÃO DOS CASOS ESTUDADOS

O objetivo primário desta etapa foi validar a capacidade do modelo solução-difusão implementado prever com acurácia o comportamento de um módulo de membrana em operação industrial. Para tal, a estratégia adotada foi a simulação de 34 casos de estudo distintos, cada um representando um ponto operacional real e único, conforme os dados fornecidos pela Petrobras.

Para cada um dos casos, foram fixadas no simulador as variáveis de processo: vazão molar de alimentação, fração molar de alimentação e pressões de alimentação, retido e permeado. Também parâmetros da membrana foram definidos, como permeabilidade de cada componente e a espessura da camada seletiva. A alternância desses valores foi, portanto, reflexo do próprio conjunto de dados, compreendendo as condições operacionais e permeabilidades particulares do processo real. As variáveis calculadas, definidas como livres, foram as frações molares das correntes de permeado e retido, suas respectivas vazões e pressões parciais, além do fluxo de permeado por componente. O objetivo foi verificar se o modelo, baseado em um único estágio, conseguiria prever corretamente os resultados das frações molares de permeado para todo o espectro de condições.

4.2 ANÁLISE DE RESULTADOS DE VALIDAÇÃO

A validação foi realizada comparando a composição da corrente de permeado calculada pelo modelo, $z_{sim,i}$, com os valores medidos experimentalmente, $z_{exp,i}$. Considerando a confidencialidade dos dados brutos, os resultados são apresentados de forma agregada, com análise estatística dos erros percentuais médios para cada componente da mistura. A

comparação entre as frações molares simuladas, $z_{sim,i}$, e experimentais no permeado, $z_{exp,i}$, foi quantificada através do erro percentual relativo ($\epsilon\%$), definido pela Equação 4.2.1.

$$\epsilon\% = \left| \frac{z_{sim,i} - z_{exp,i}}{z_{exp,i}} \right| \cdot 100 \quad (4.2.1)$$

A Tabela 4.2.1 apresenta os principais parâmetros estatísticos dos erros para cada componente, sendo eles: valor médio, desvio padrão, erro mínimo e erro máximo.

Tabela 4.2.1 – Estatística dos erros percentuais entre simulação e experimento.

Componente	Erro Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Mínimo (%)	Erro Máximo (%)
CH ₄	0,43	0,56	10e-3	2,22
CO ₂	0,20	0,25	10e-3	0,81
C ₂ H ₆	0,52	0,66	10e-3	2,13
C ₃ H ₈	0,25	1,49	10e-3	8,67

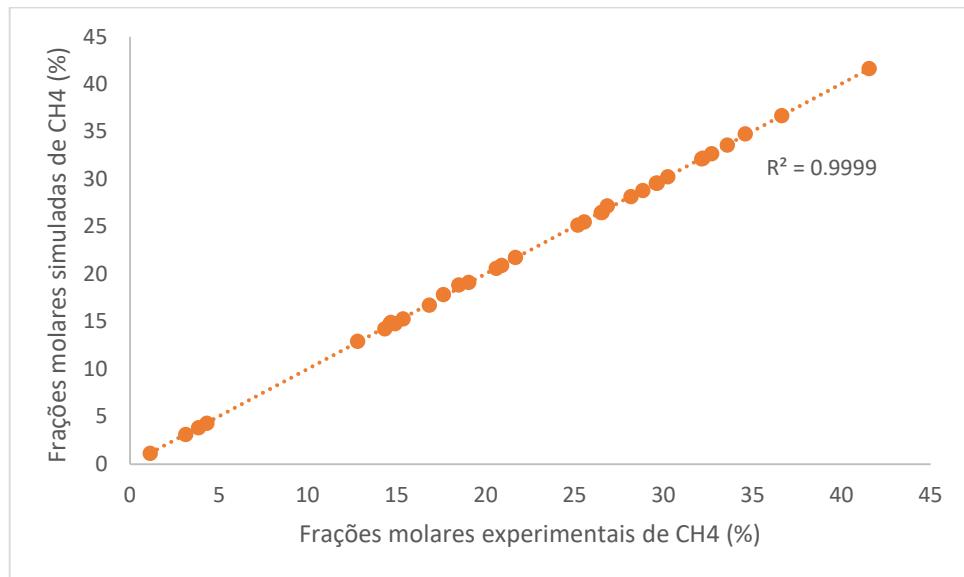
A Tabela 4.2.2 apresenta um conjunto exemplo extraído dos resultados para cinco casos representativos, com o cálculo do erro percentual relativo médio para os componentes, $\epsilon_m\%$, evidenciando a precisão do modelo.

Tabela 4.2.2 – Comparativo entre resultados experimentais e simulados para as frações molares no permeado (extrato de casos).

Caso	z_{exp,CO_2}	z_{exp,CH_4}	z_{exp,C_2H_6}	z_{exp,C_3H_8}	z_{sim,CO_2}	z_{sim,CH_4}	z_{sim,C_2H_6}	z_{sim,C_3H_8}	$\epsilon_m\%$
1	0,8407	0,1465	0,0069	0,0001	0,8438	0,1492	0,00685	0,0001	0,73
8	0,8600	0,1278	0,0068	0,0001	0,8639	0,1291	0,0069	0,0001	0,74
16	0,6808	0,2963	0,0216	0,0012	0,6813	0,2957	0,0217	0,0012	0,18
26	0,7110	0,2648	0,0225	0,0017	0,7109	0,2648	0,0223	0,0017	0,22
32	0,8199	0,1681	0,0113	0,0007	0,8206	0,1674	0,0113	0,0007	0,12

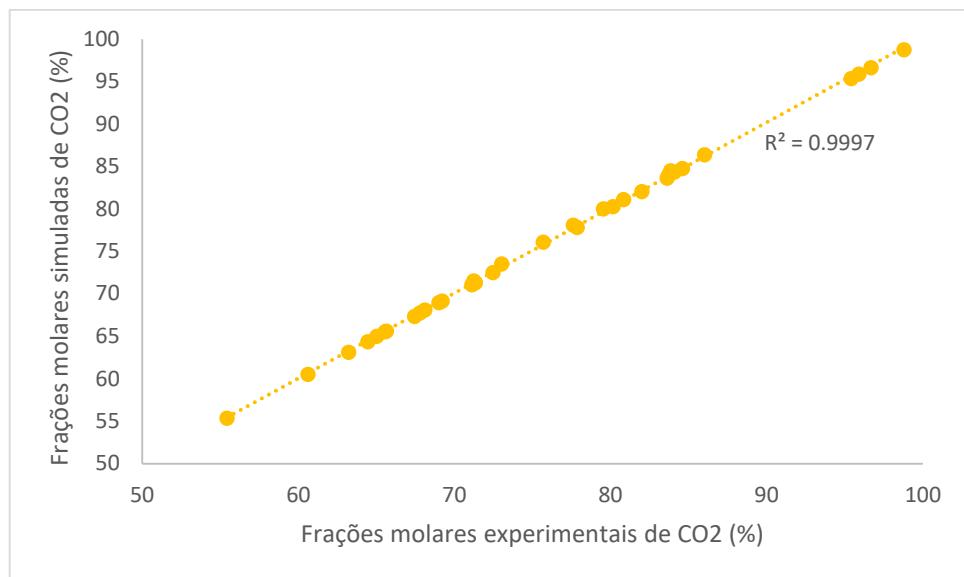
Para uma análise visual da performance global do modelo, as Figuras 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4 apresentam os gráficos de dispersão para os 34 casos, comparando as frações molares dos componentes simuladas e experimentais. Os dados foram coletados no Aspen Plus e exportados para uma planilha Excel, onde foram plotados os gráficos.

Figura 4.2.1 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de CH₄ no permeado.



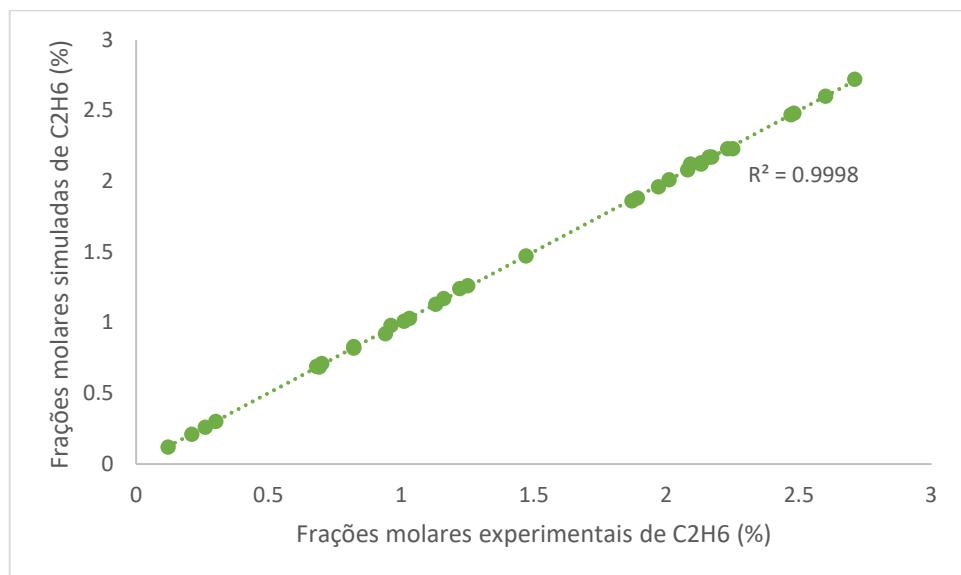
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.2 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de CO₂ no permeado.



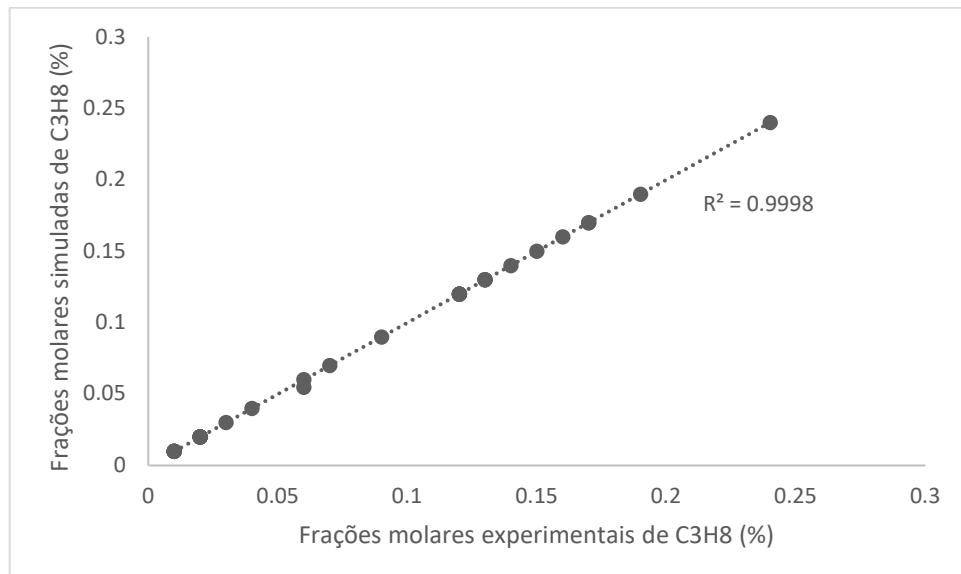
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.3 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de C₂H₆ no permeado.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.4 – Dispersão entre os valores simulados e experimentais da fração molar de C₃H₈ no permeado.



Fonte: elaboração própria.

A análise geral dos resultados revela um erro percentual médio inferior a 0,6% para todos os componentes. O coeficiente de determinação, obtido a partir do gráfico de paridade para o CO₂, foi de 0,9997. Esse valor, extremamente próximo de 1, indica que o modelo de solução-difusão proposto, mesmo com suas hipóteses simplificadoras, foi capaz de capturar com alta fidelidade a relação entre as variáveis operacionais e o desempenho da separação. O

sucesso na simulação sugere que, para a faixa de condições estudada, os fenômenos de transporte são predominantemente governados pela diferença de pressão parcial, e que efeitos de segunda ordem, como queda de pressão e polarização por concentração, tiveram uma influência secundária ou foram implicitamente compensados pelos dados de permeabilidade fornecidos para cada ponto.

4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Com o objetivo de avaliar a influência dos principais parâmetros operacionais e de projeto sobre o desempenho do módulo de membrana, foi realizada uma análise de sensibilidade por meio de simulações paramétricas sistemáticas. Os parâmetros investigados incluíram a razão de pressão, a fração molar dos componentes na alimentação e a espessura da membrana, cujos intervalos de variação estão apresentados na Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.3 – Intervalo de variação dos parâmetros utilizados na análise de sensibilidade.

Razão de pressão	Espessura da membrana (μm)	Fração molar de CO_2 na alimentação	Fração molar de CH_4 na alimentação	Fração molar de C_2H_6 na alimentação	Fração molar de C_3H_8 na alimentação
2	50	0,2	0,65	0,14	0,01
3	60	0,3	0,59	0,09	0,02
4	70	0,55	0,4	0,045	0,005
5	80	0,75	0,217	0,03	0,003
-	90	0,9	0,085	0,013	0,002
-	100	-	-	-	-

Para garantir consistência nas comparações, foram mantidos constantes, em todas as simulações, a vazão molar de alimentação, a pressão do lado do permeado e os valores de permeabilidade dos componentes, além de considerar negligível a queda de pressão no retido. Esses parâmetros foram fixados com base em médias obtidas a partir dos dados experimentais disponíveis, cujos valores podem ser conferidos na Tabela 4.2.4. Ademais, para cada caso, adotaram-se como referência as condições intermediárias entre os níveis avaliados: razão de pressão igual a 4, espessura da membrana de 100 μm e composição da alimentação fixada em

0,55 para o CO₂, 0,4 para o CH₄, 0,045 para o C₂H₆ e 0,005 para o C₃H₈, exceto quando uma dessas variáveis é objeto de análise.

Tabela 4.2.4 – Parâmetros fixos adotados nas simulações da análise de sensibilidade.

Condição operacional e de projeto	Valor definido
Vazão de alimentação (mol/s)	10
Área de permeação (m ²)	15
Pressão no permeado (MPa)	1
Permeabilidade do CO ₂ (Barrer)	2562
Permeabilidade do CH ₄ (Barrer)	382
Permeabilidade do C ₂ H ₆ (Barrer)	172
Permeabilidade do C ₃ H ₈ (Barrer)	70

Com base nas combinações dos parâmetros definidos na Tabela 4.2.3 e as condições da Tabela 4.2.4, foram construídos 20 diferentes cenários simulados com o objetivo de avaliar o impacto isolado de cada variável operacional sobre o desempenho do módulo de membrana. A Tabela 4.2.5 apresenta as condições operacionais e de projeto adotadas em cada caso simulado, com variação sistemática de um único parâmetro por vez, mantendo os demais constantes. Essa abordagem permite isolar o efeito individual da espessura da membrana, da razão de pressão e da fração molar de alimentação sobre as variáveis de saída do modelo.

Tabela 4.2.5 – Condições operacionais dos casos simulados na análise de sensibilidade.

Caso	Razão de pressão	Espessura da membrana (μm)	Pressão de alimentação (Mpa)	Z_{feed,CO_2}	Z_{feed,CH_4}	Z_{feed,C_2H_6}	Z_{feed,C_3H_8}
1	4	50	4	0,55	0,4	0,045	0,005
2	4	60	4	0,55	0,4	0,045	0,005
3	4	70	4	0,55	0,4	0,045	0,005
4	4	80	4	0,55	0,4	0,045	0,005
5	4	90	4	0,55	0,4	0,045	0,005
6	4	100	4	0,55	0,4	0,045	0,005
7	4	110	4	0,55	0,4	0,045	0,005

8	4	120	4	0,55	0,4	0,045	0,005
9	4	130	4	0,55	0,4	0,045	0,005
10	4	140	4	0,55	0,4	0,045	0,005
11	4	150	4	0,55	0,4	0,045	0,005
12	2	100	2	0,55	0,4	0,045	0,005
13	3	100	3	0,55	0,4	0,045	0,005
14	4	100	4	0,55	0,4	0,045	0,005
15	5	100	5	0,55	0,4	0,045	0,005
16	4	100	4	0,2	0,65	0,14	0,01
17	4	100	4	0,3	0,59	0,09	0,02
18	4	100	4	0,55	0,4	0,045	0,005
19	4	100	4	0,75	0,217	0,03	0,003
20	4	100	4	0,9	0,085	0,013	0,002

Na sequência, as Tabela 4.2.6 a 4.2.9 reúnem os principais resultados obtidos para cada tipo de análise, fornecendo uma visão quantitativa da sensibilidade do sistema às condições impostas.

Tabela 4.2.6 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da espessura sobre o fluxo de permeado.

Caso	Espessura da membrana (μm)	J_{CO_2}	J_{CH_4}	$J_{C_2H_6}$	$J_{C_3H_8}$
1	50	2,32E-2	3,80E-3	2,00E-4	9,05E-6
2	60	1,93E-2	3,16E-3	1,67E-4	7,54E-6
3	70	1,66E-2	2,71E-3	1,43E-4	6,46E-6
4	80	1,45E-2	2,37E-3	1,25E-4	5,65E-6
5	90	1,29E-2	2,11E-3	1,11E-4	5,03E-6
6	100	1,16E-2	1,90E-3	1,00E-4	4,52E-6
7	110	1,05E-2	1,72E-3	9,10E-5	4,11E-6
8	120	9,66E-3	1,58E-3	8,34E-5	3,77E-6
9	130	8,91E-3	1,46E-3	7,70E-5	3,48E-6
10	140	8,28E-3	1,36E-3	7,15E-5	3,23E-6
11	150	7,72E-3	1,26E-3	6,68E-5	3,02E-6

Tabela 4.2.7 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da razão de pressão sobre o fluxo de permeado.

Caso	Razão de pressão	J_{CO_2}	J_{CH_4}	$J_{C_2H_6}$	$J_{C_3H_8}$
12	2	2,80E-3	7,64E-4	4,50E-5	2,16E-6
13	3	7,04E-3	1,35E-3	7,33E-5	3,36E-6
14	4	1,16E-2	1,90E-3	1,00E-4	4,52E-6
15	5	1,62E-2	2,43E-3	1,27E-4	5,68E-6

Tabela 4.2.8 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da razão de pressão sobre a composição do permeado.

Caso	Razão de pressão	z_{perm,CO_2}	z_{perm,CH_4}	z_{perm,C_2H_6}	z_{perm,C_3H_8}
12	2	7,76E-1	2,11E-1	1,25E-2	6,19E-4
13	3	8,33E-1	1,58E-1	8,66E-3	4,09E-44
14	4	8,54E-1	1,38E-1	7,37E-3	3,43E-4
15	5	8,65E-1	1,28E-1	6,73E-3	3,12E-4

Tabela 4.2.9 – Resultados obtidos nas simulações paramétricas para a análise da variação da composição da alimentação sobre o fluxo de permeado.

Caso	z_{feed,CO_2}	z_{feed,CH_4}	z_{feed,C_2H_6}	z_{feed,C_3H_8}	J_{CO_2}	J_{CH_4}	$J_{C_2H_6}$	$J_{C_3H_8}$
16	0,2	0,65	0,14	0,01	2,28E-3	2,73E-3	2,94E-4	9,07E-6
17	0,3	0,59	0,09	0,02	4,85E-3	2,59E-3	1,93E-4	1,83E-5
18	0,55	0,4	0,045	0,005	1,16E-2	1,87E-3	9,96E-5	4,64E-6
19	0,75	0,217	0,03	0,003	1,77E-2	1,04E-3	6,72E-5	2,80E-6
20	0,9	0,085	0,013	0,002	2,25E-2	4,12E-4	2,93E-5	1,87E-6

Com base nos resultados obtidos, foram elaborados gráficos para analisar visualmente o impacto das variáveis sobre o desempenho da membrana. De modo geral, conforme a teoria da separação por membranas baseada no mecanismo de solução-difusão, a permeabilidade de um gás é o produto do seu coeficiente de difusão e de sua solubilidade no material polimérico (MULDER, 1991). Gases como o CO₂, que apresentam elevada solubilidade devido à sua natureza condensável e elevada polarizabilidade, tendem a atravessar as membranas com maior facilidade do que gases menos solúveis, como CH₄ (BAKER, 2004; KOROS; MAHAJAN, 2000).

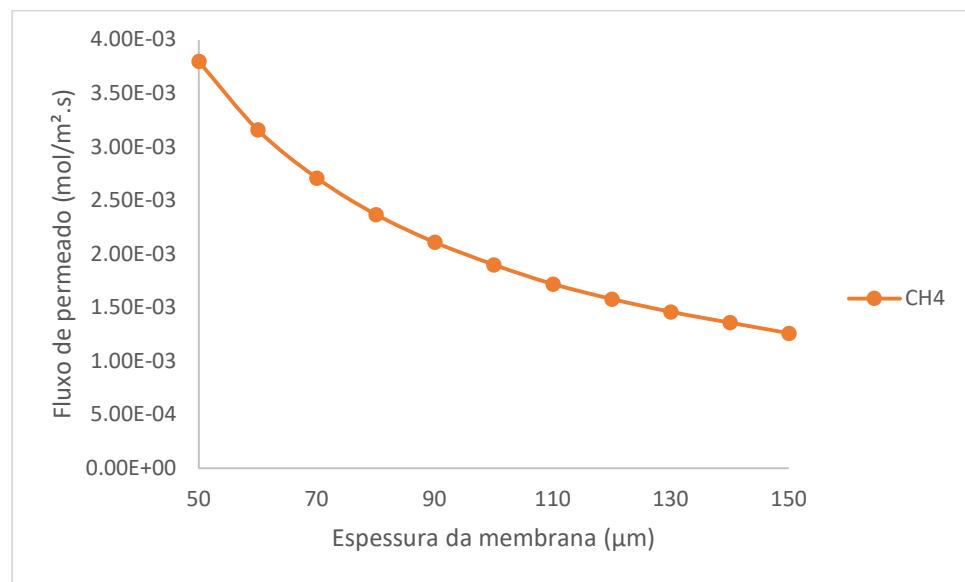
Assim, o comportamento esperado segundo a teoria, para cada componente, seria:

- CO₂: elevada permeabilidade e elevada concentração no permeado, tendo o aumento de concentração na alimentação um favorecedor à transferência através da membrana;
- CH₄: baixa permeabilidade devido à baixa solubilidade em polímeros e maior tamanho molecular relativo, apresentando baixas concentrações no permeado em comparação ao CO₂;
- C₂H₆ e C₃H₈: embora hidrocarbonetos maiores apresentem maior solubilidade em razão de sua maior condensabilidade e interação de van der Waals com a matriz polimérica (KOROS; MAHAJAN, 2000), sua difusividade é significativamente menor por conta do maior tamanho molecular e maior volume livre ocupado (PAUL; YAMPOL'SKII, 1994), resultando em permeabilidades inferiores às do CH₄.

Essas tendências, previstas teoricamente, são corroboradas pela literatura para membranas poliméricas densas aplicadas na separação de misturas envolvendo gás natural e CO₂. (FENG; IVORY, 2000; PAUL; YAMPOL'SKII, 1994).

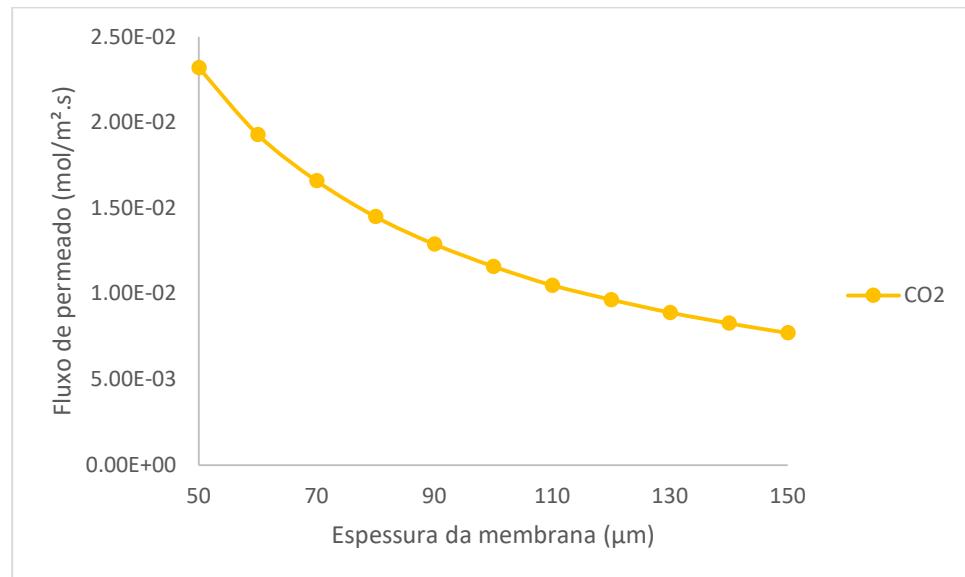
Desse modo, nas Figuras 4.2.5 a 4.2.8, observa-se que o aumento da espessura provoca a diminuição do fluxo molar de permeado para todos os componentes.

Figura 4.2.5 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o CH₄.



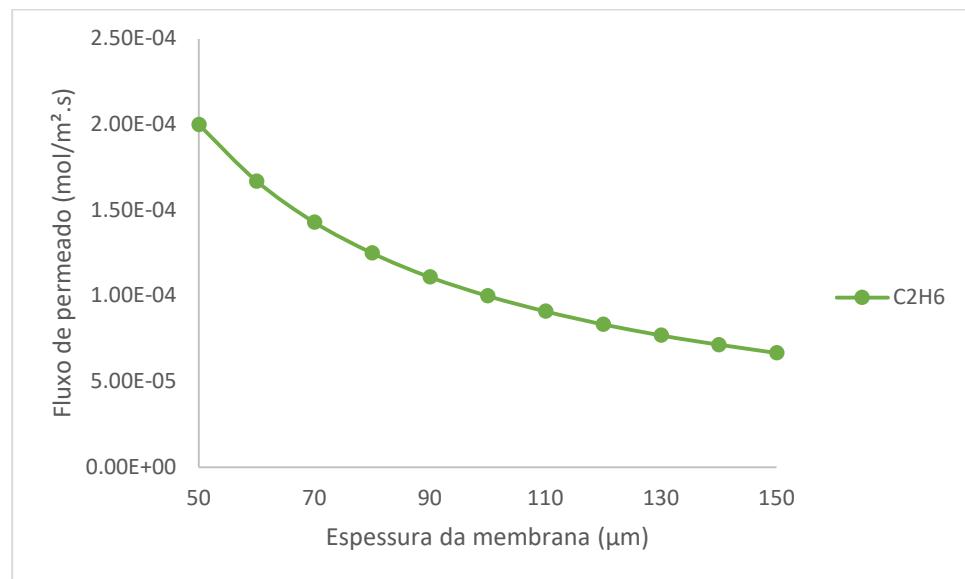
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.6 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o CO₂.



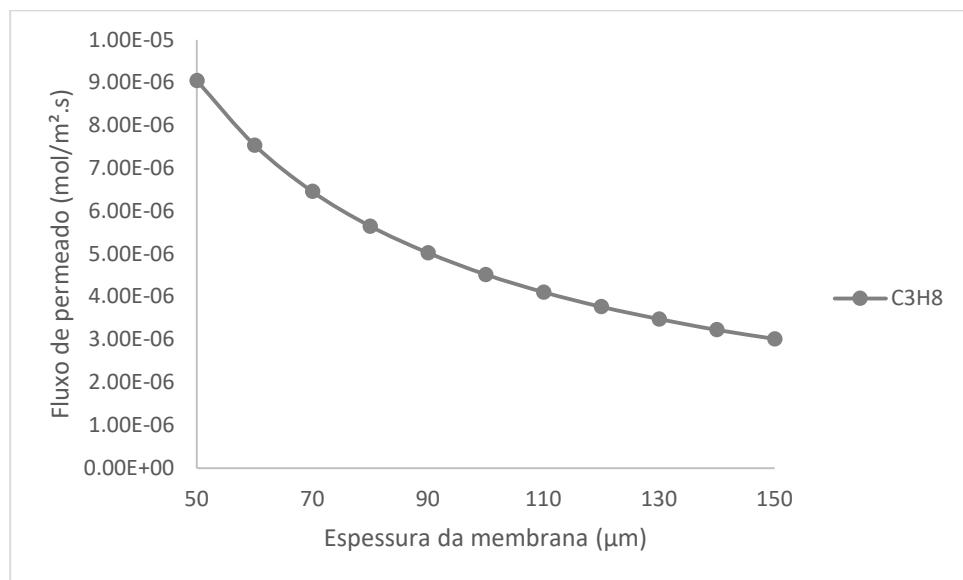
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.7 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o C₂H₆.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.8 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da espessura da membrana para o C₃H₈.

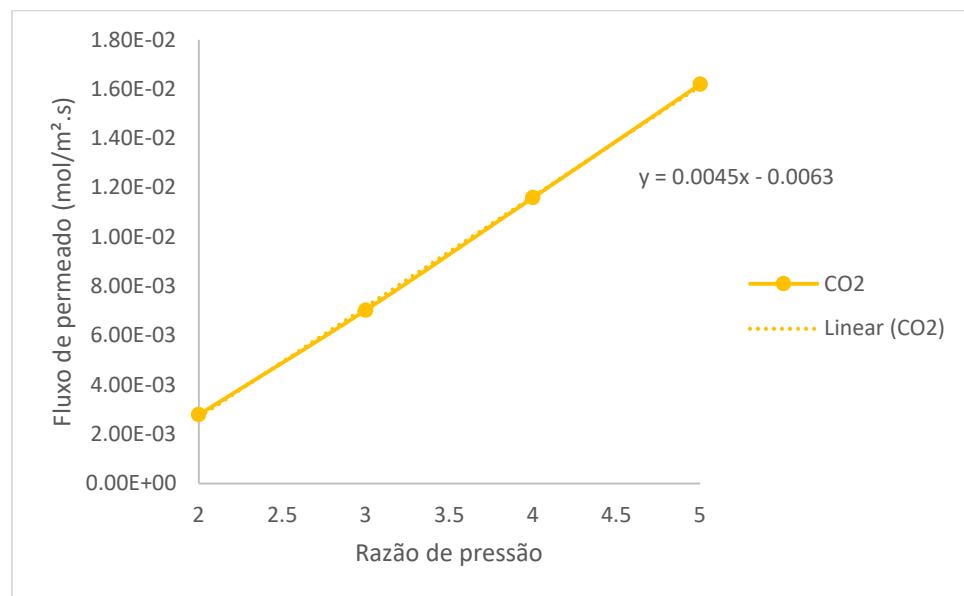


Fonte: elaboração própria.

Esse comportamento é coerente com o modelo de solução-difusão, cuja equação expressa o fluxo como inversamente proporcional à espessura. À medida que a espessura aumenta, todos os componentes apresentaram redução progressiva do fluxo, com perfil de decaimento semelhantes entre si. Esse resultado indica que, dentro da faixa analisada, e considerando a permeabilidade constante para cada componente em cada simulação realizada, o impacto da espessura se expressa de forma praticamente proporcional sobre todos os gases, mantendo a ordem relativa de magnitudes entre os fluxos, mas com declives similares nos perfis, o que coaduna com o esperado segundo a literatura com base nas condições adotadas (BAKER, 2024; KOROS; FLEMING, 1993).

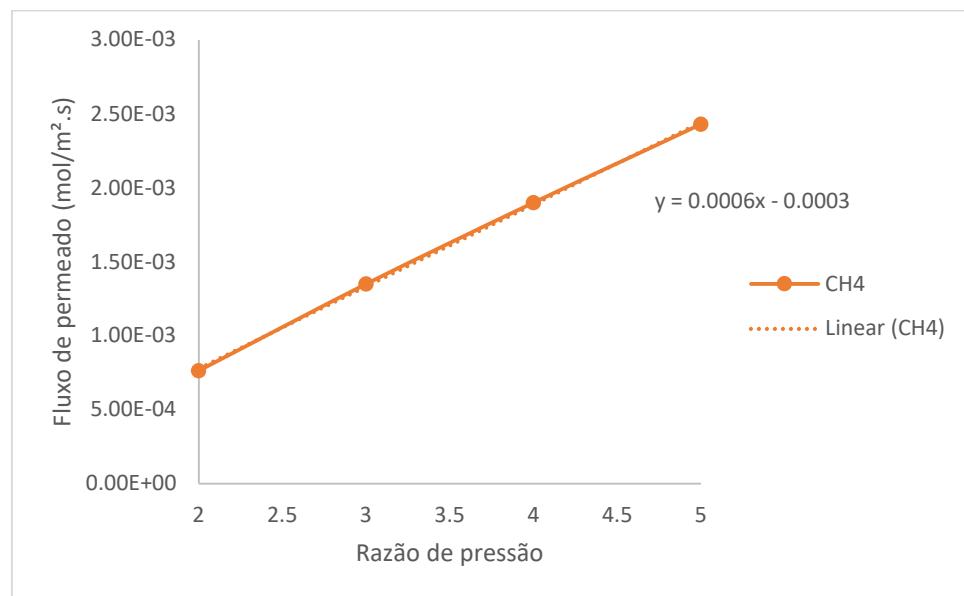
Os gráficos das Figuras 4.2.9 a 4.2.12 apresentam o aumento do fluxo molar de permeado como consequência do aumento da razão de pressão, de forma que a reta possui maior inclinação no componente de maior permeabilidade, como pode-se verificar pelo coeficiente angular do ajuste linear. Essa tendência é prevista pelo modelo, uma vez que a diferença de pressão parcial entre a alimentação e o permeado define a força motriz do processo (BAKER, 2024). Além disso, observa-se que o perfil de resposta dos fluxos é linear para os componentes, enfatizando a coerência com base na relação proporcional entre fluxo e gradiente de pressão segundo a Equação (2.4.1).

Figura 4.2.9 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o CO₂.



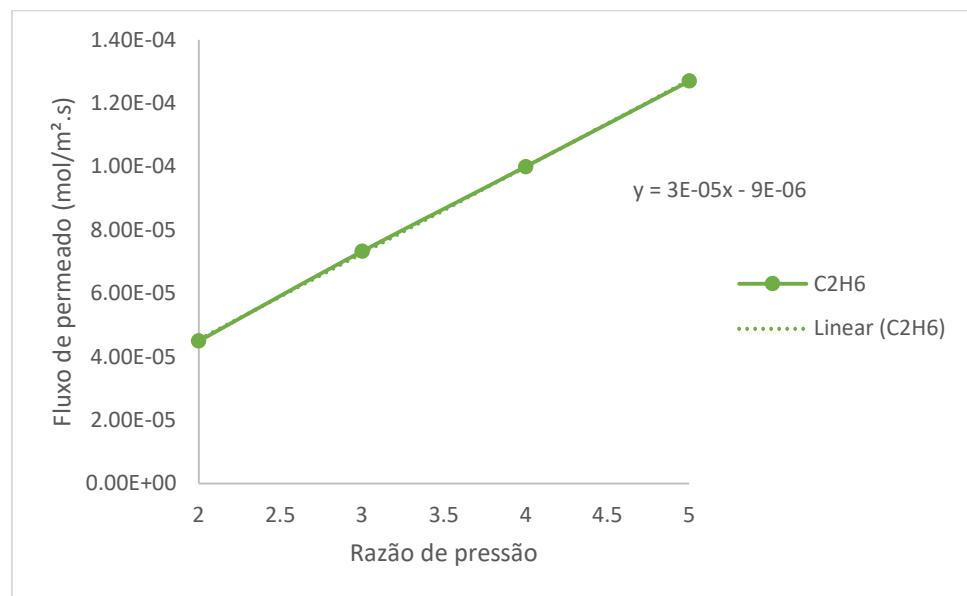
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.10 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o CH₄.



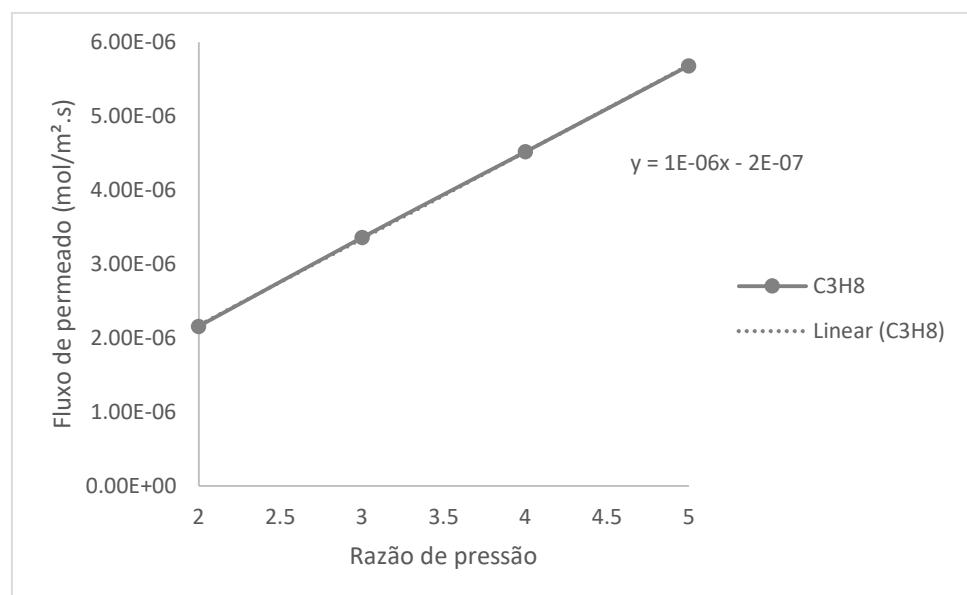
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.11 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o C₂H₆.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.12 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da razão de pressão para o C₃H₈.

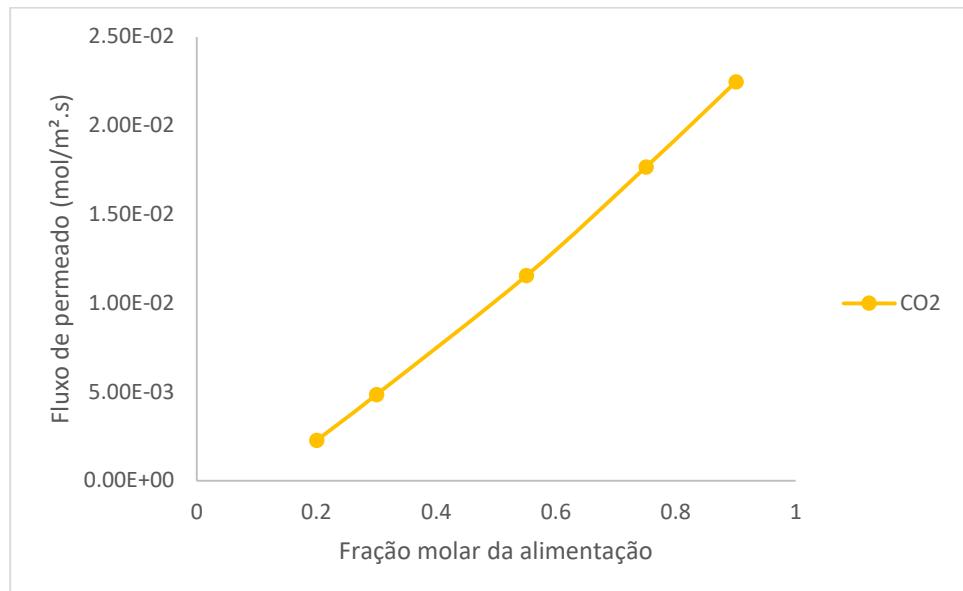


Fonte: elaboração própria.

Nas Figuras 4.2.13 a 4.2.16, é possível analisar a influência da composição de alimentação sobre o fluxo de permeado. As retas crescentes apresentadas são justificadas pela relação que a pressão parcial tem sobre o fluxo, cujo aumento provoca a elevação do gradiente de pressão, responsável pelo transporte de massa. Esse comportamento está em consonância

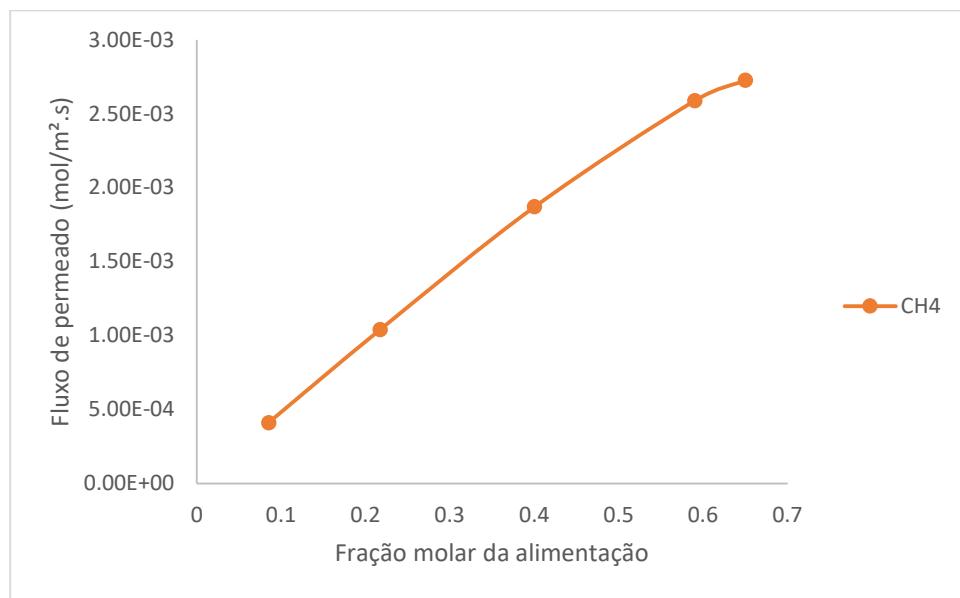
com o observado por Rodrigues (2009), que verificou aumento expressivo do fluxo de CO₂ com elevação de sua fração molar em alimentação em simulações usando o ACM. A forte resposta para CO₂ e em menor escala para os demais reforça, mais uma vez, o impacto da permeabilidade na inclinação das retas observadas. Além disso, nota-se que o CH₄ apresentou uma elevação acentuada até frações em torno de 0,6, mas com indícios de estabilização a partir desse ponto, o que pode estar relacionado à competição por sítios de permeação, reduzindo o gradiente efetivo. Já os componentes mais pesados, embora também tenham tido aumentos lineares, mantiveram fluxos muito baixos, novamente em decorrência de sua baixa difusividade na matriz polimérica utilizada.

Figura 4.2.13 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o CO₂.



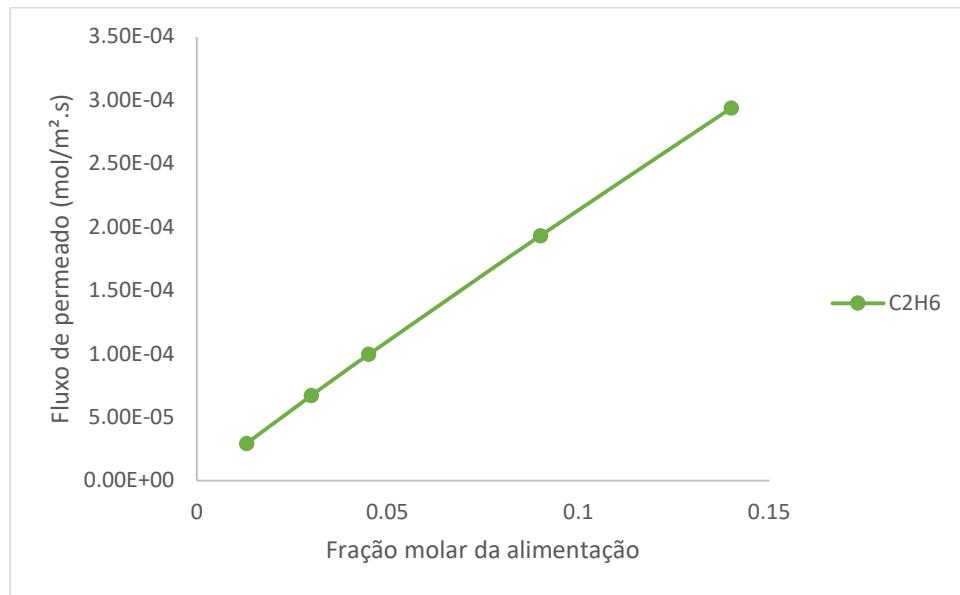
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.14 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o CH₄.



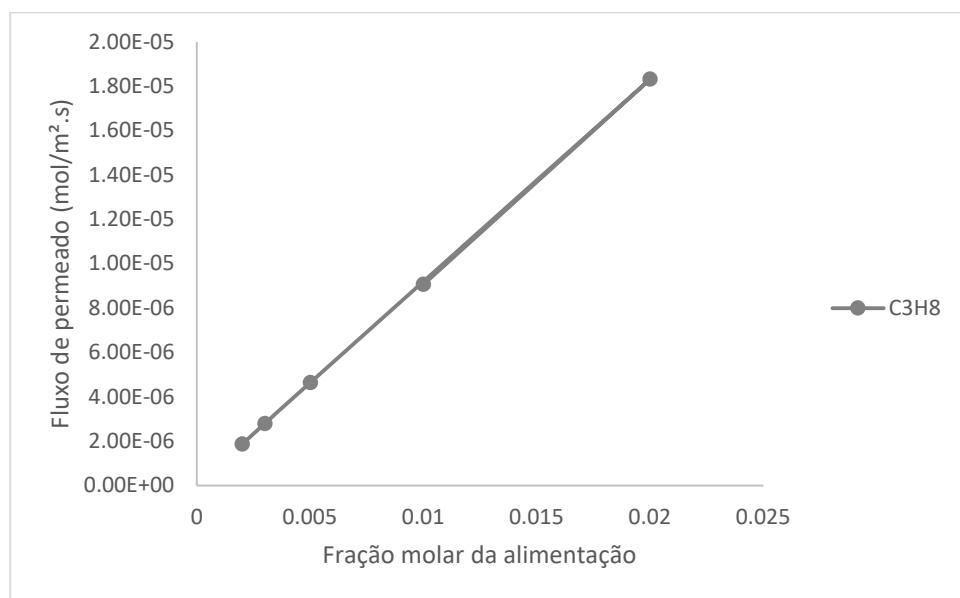
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.15 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o C₂H₆.



Fonte: elaboração própria.

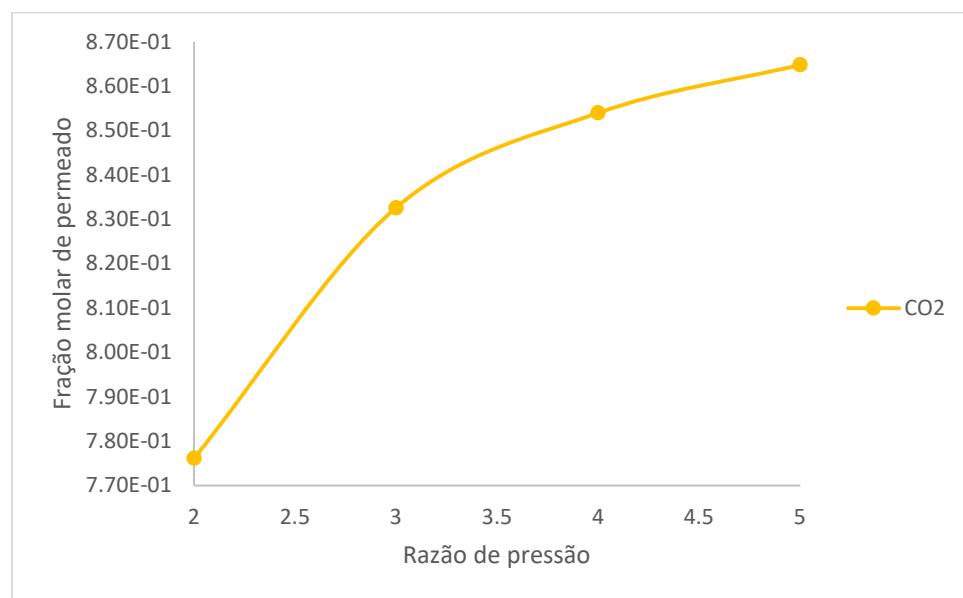
Figura 4.2.16 – Gráfico do fluxo molar de permeado em função da fração molar de alimentação para o C₃H₈.



Fonte: elaboração própria.

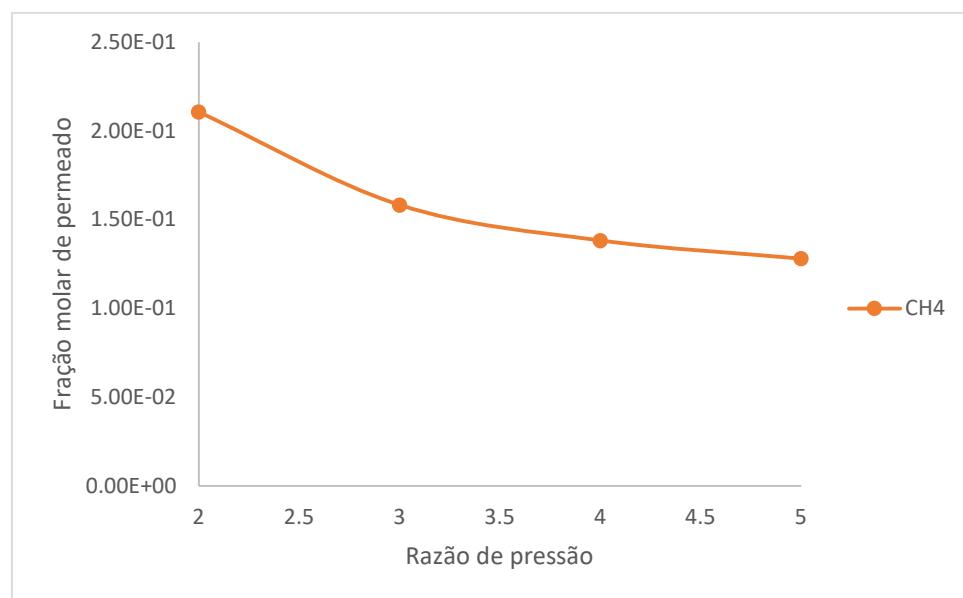
Por fim, os gráficos das Figuras 4.2.17 a 4.2.20 apresentam o efeito da razão de pressão sobre a composição molar da corrente permeada. À medida que há seu aumento, o gradiente de pressão parcial do componente mais permeável, CO₂, se intensifica, favorecendo seu transporte em relação aos demais. Isso resulta no enriquecimento progressivo desse componente na corrente permeada e na redução relativa da fração dos gases de menor permeabilidade, impactando diretamente a composição final do permeado. Assim, quanto maior for a razão de pressão maior será o gradiente químico que impulsiona a separação, favorecendo a seletividade efetiva. Razões muito baixas reduzem a força motriz e prejudicam a eficiência da separação (KOROS; MAHAJAN, 2000).

Figura 4.2.17 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o CO₂.



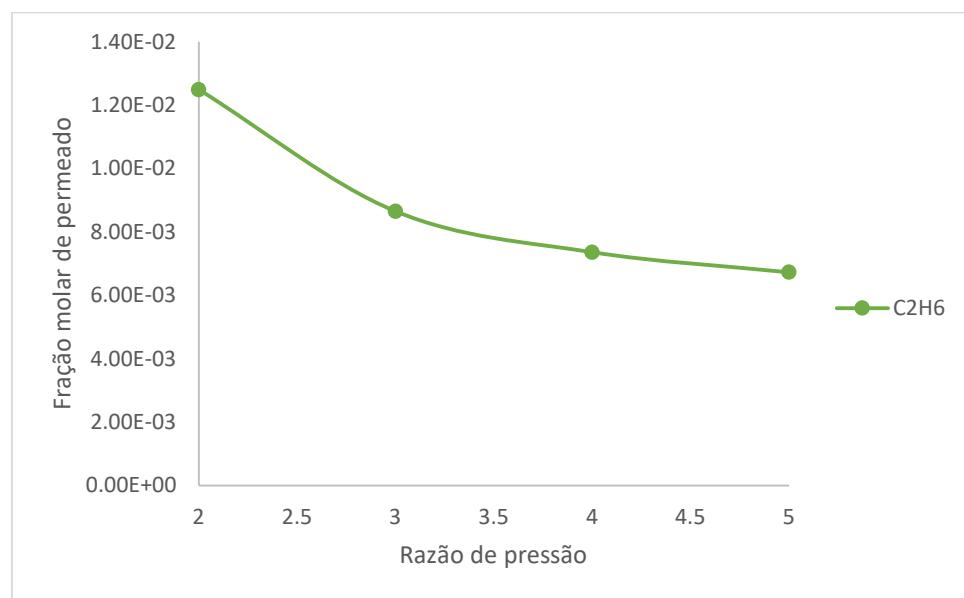
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.18 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o CH₄.



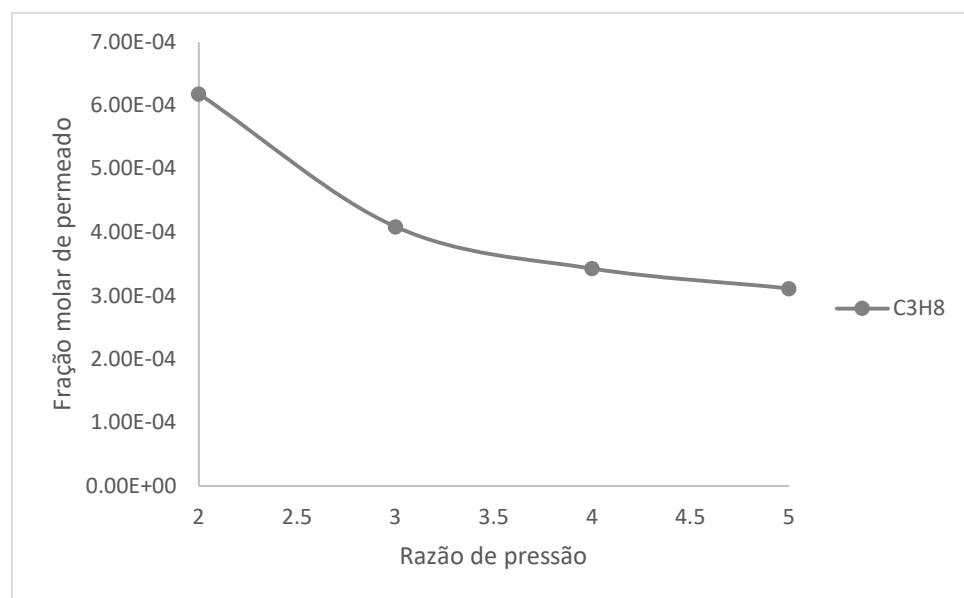
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.19 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o C₂H₆.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2.20 – Gráfico da fração molar no permeado em função da razão de pressão para o C₃H₈.



Fonte: elaboração própria.

5 CONCLUSÕES

Este capítulo sintetiza os resultados e as implicações do estudo, consolidando as principais conclusões, delineando as limitações inerentes à abordagem, destacando as contribuições do trabalho e propondo direções para pesquisas futuras no campo da modelagem de separação por membranas.

5.1 PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo validar uma modelagem para protótipos de membranas utilizadas em separações gasosas multicomponentes por meio de simulação computacional. Para isso, foi desenvolvido um modelo matemático fundamentado no mecanismo de transporte por solução-difusão e implementado no ambiente ACM, de modo a representar o comportamento de um módulo de membrana polimérica sob condições reais de operação industrial.

A modelagem foi validada com base em dados experimentais fornecidos pela Petrobras, referentes à separação de uma mistura gasosa composta por CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈. Os resultados simulados apresentaram boa aderência aos dados reais, com erros percentuais médios inferiores a 0,6% para todos os componentes e coeficientes de determinação superiores a 0,99. Essa alta acurácia decorre, principalmente, da incorporação de dados reais de permeabilidade específicos para cada componente nas condições operacionais analisadas, o que assegura a representação adequada das interações soluto-membrana.

A análise de sensibilidade permitiu identificar que o aumento da espessura da membrana impõe uma resistência difusiva significativa, reduzindo os fluxos molares de todos os componentes. Por outro lado, a elevação da razão de pressão promoveu um aumento expressivo na taxa de transferência do CO₂, destacando a eficiência do processo em enriquecer o permeado com o componente mais permeável. Observou-se também que o aumento da fração molar de CO₂ na alimentação favorece seu transporte, enquanto hidrocarbonetos maiores, como C₂H₆ e C₃H₈, apresentaram baixa permeabilidade devido à limitada difusividade, apesar de sua maior solubilidade relativa.

Os resultados demonstram que o modelo é capaz de capturar tendências esperadas a partir da teoria, fornecendo uma base confiável para análises operacionais e exploração de cenários. Além disso, o módulo construído pode ser integrado a fluxogramas de processo mais complexos no Aspen Plus, ampliando sua aplicabilidade em estudos de simulação e otimização de unidades industriais.

5.2 LIMITAÇÃO DO ESTUDO

Embora os resultados obtidos nas simulações tenham demonstrado coerência com o comportamento físico esperado e boa aderência à teoria do modelo de solução-difusão, é necessário reconhecer algumas limitações associadas tanto à formulação adotada quanto à implementação computacional do modelo.

A primeira delas reside na representação do módulo de membrana como um único estágio de separação. Essa abordagem, embora computacionalmente eficiente, não considera a variação espacial das concentrações e pressões ao longo do comprimento do módulo, desconsiderando, assim, os diferentes padrões de escoamento (contracorrente, co-corrente, cruzado) e seus respectivos impactos na força motriz local. Além disso, a premissa de regime permanente restringe a aplicação do modelo a operações estáveis, não sendo capaz de prever o comportamento dinâmico do sistema durante partidas ou flutuações operacionais de processos industriais.

Outro ponto é a consideração da permeabilidade como um parâmetro constante para cada caso simulado. Na prática, sabe-se que as propriedades de transporte em membranas poliméricas podem variar com a pressão e a concentração local de permeantes, especialmente devido a fenômenos como a plastificação do polímero induzida por gases condensáveis. A atual formulação também não contempla explicitamente os efeitos da polarização de concentração na interface membrana-fluido, um fenômeno que pode reduzir a eficiência de separação em condições de alta vazão.

Do ponto de vista da análise, a avaliação de sensibilidade foi conduzida com variação univariada dos parâmetros, o que, embora eficaz para compreender efeitos isolados, não capta possíveis interações sinérgicas ou antagônicas entre as variáveis. Uma abordagem mais completa envolveria um planejamento de experimentos com variação multivariada para mapear de forma mais robusta o espaço operacional.

Finalmente, a validação do modelo foi realizada comparando os resultados da simulação com um conjunto de 34 pontos operacionais distintos fornecidos pela Petrobras. Embora os dados experimentais incluíssem informações relevantes sobre a composição da alimentação e a área de permeação dos protótipos avaliados, uma limitação importante do estudo reside na ausência de especificações detalhadas sobre o tipo exato de membrana polimérica, bem como sobre a espessura da camada seletiva. Essa lacuna fez necessária a adoção um valor fixo e representativo de 100 μm para a espessura da membrana, conforme fundamentado na metodologia. Tal simplificação, embora metodologicamente justificável, impõe uma restrição

à generalização dos resultados, sobretudo em contextos onde a variabilidade estrutural da membrana possa afetar significativamente o transporte. Adicionalmente, a análise se limitou a uma comparação ponto a ponto, pois os dados não incluíam a incerteza ou o desvio estatístico associado a cada medida experimental. Futuras versões do modelo poderiam, portanto, se beneficiar não apenas de uma calibração que incorpore bandas de confiança para uma análise estatística mais rigorosa, mas também de estudos que avaliem a sensibilidade do modelo a variações nos parâmetros geométricos assumidos, como a espessura e a área da membrana.

5.3 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

Este trabalho contribui para o avanço do uso de simulação computacional na modelagem de processos de separação por membranas. A construção de um modelo fenomenológico customizado no *Aspen Custom Modeler*, validado com dados reais de campo, representa um avanço técnico que viabiliza sua utilização como ferramenta de suporte à decisão em projetos de engenharia.

A abordagem adotada permitiu avaliar, de forma sistemática, o impacto de variáveis-chave de processo sobre o desempenho da membrana, fornecendo subsídios quantitativos para a operação de sistemas de permeação gasosa. Além disso, o modelo desenvolvido é modular e adaptável, podendo ser integrado a simulações de plantas completas no Aspen Plus. O trabalho também reforça, com base em simulações e na literatura, a relevância da escolha adequada de materiais e do controle das condições operacionais na eficiência da separação por membranas poliméricas densas.

5.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade a este estudo, recomenda-se o aprimoramento do modelo com a inclusão de efeitos de polarização de concentração e a incorporação da dependência da permeabilidade com a temperatura e a concentração local dos componentes. A adoção de um modelo dinâmico permitiria avaliar o comportamento do sistema em situações transientes ou variações na carga.

Do ponto de vista computacional, a aplicação de metodologias de calibração estatística e a validação com dados experimentais mais completos, com análise de incertezas, aumentariam a robustez do modelo. Também se sugere a implementação de análises multivariadas para investigar interações entre variáveis operacionais, além do acoplamento com algoritmos de otimização para definir condições ideais de operação visando máxima eficiência e seletividade.

Por fim, recomenda-se a aplicação do modelo em estudos de integração energética e avaliação tecnoeconômica, estendendo seu uso a cenários industriais mais amplos, como captura de CO₂ em plantas de gás natural, biogás ou processos de separação híbrida com outras tecnologias.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 jun. 2008. Seção 1, p. 77. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/amp/resolucao-n-16-2008-dispoe-sobre-as-informacoes-constantes-dos-documentos-da-qualidade-e-o-envio-dos-dados-da-qualidade-dos-combustiveis-produzidos-no-territorio-nacional-ou-importados-e-da-outras-providencias>. Acesso em: 8 jan. 2025.

AHMAD, F. *et al.* **Hollow fiber membrane model for gas separation: process simulation, experimental validation and module characteristics study.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 1246-1257, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14002901>. Acesso em: 15 jan. 2024.

ALAJAN, Y. **RO water desalination units design.** ResearchGate, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/329487977_RO_water_Desalination_Units_Design. Acesso em: 15 jan. 2024.

ANINWEDE, C.; KRATKY, L. **Modeling trends in multicomponent gas membrane separation process: a review.** Journal of Engineering and Applied Science, v. 72, art. 41, 2025. Disponível em: <https://jeas.springeropen.com/articles/10.1186/s44147-025-00608-w>. Acesso em: 15 jan. 2024.

ASPEN TECHNOLOGY, INC. **Aspen Plus® v14 – Simulation Engine for Chemical Processes.** Burlington, MA: Aspen Technology, 2022. Disponível em: <https://www.aspentechn.com>. Acesso em: 11 jan. 2024.

BAKER, R. W. **Future directions of membrane gas separation technology.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, p. 1393-1411, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0108088>. Acesso em: 14 jan. 2024.

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

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications.** 3. ed. John Wiley & Sons, 2012.

BASILE, A. *et al.* **Advanced carbon dioxide (CO₂) gas separation membrane development for power plants.** In: Advanced Power Plant Materials, Design and Technology. p. 143-186, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845695156500066>. Acesso em: 26 set. 2024.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. **Membrane gas separation: a review/state of the art.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 10, p. 4638-4663, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie8019032>. Acesso em: 23 set. 2024.

BISOI, S. *et al.* **Aromatic polyamides containing trityl substituted triphenylamine: gas transport properties and molecular dynamics simulations.** Journal of Membrane Science, v. 522, p. 77-90, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816303581>. Acesso em: 24 set. 2024.

BODZEK, M.; KONIECZNY, K. **Comparison of ceramic and capillary membranes in the treatment of natural water by means of ultrafiltration and microfiltration.** Desalination, v. 119, n. 1–3, p. 191-197, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916498001507>. Acesso em: 12 mar. 2024.

CARAMELLO, T. P. **Modelagem e simulação de processos de separação de misturas gasosas multicomponentes utilizando módulos de membranas de fibra oca.** 2002. Tese (Doutorado) – 2002. Disponível em: <https://unicamp.br/anuario/2002/FEQ/FEQ-dissertacoesmestrado.html>. Acesso em: 10 jun. 2024.

CARO, J.; NOACK, M. **Zeolite membranes – recent developments and progress.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 115, n. 3, p. 215-233, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108001406>. Acesso em: 12 abr. 2024.

CHOWDHURY, M. H. M. **Simulation, Design and Optimization of Membrane Gas Separation, Chemical Absorption and Hybrid Processes for CO₂ Capture.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – University of Waterloo, Waterloo, 2011. Disponível em: https://dam-oclc.bac-lac.gc.ca/download?is_thesis=1&oclc_number=1087383713&id=051aea82-fc04-48df-839a-363bc506fff7&fileName=Chowdhury_Mohammad.pdf. Acesso em 11 abr. 2024.

CHEN, W. *et al.* **Design and optimization of a crossflow tube reactor system for hydrogen production by combining ethanol steam reforming and water gas shift reaction.** Fuel, v. 334, p. 126628, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122034524>. Acesso em: 10 fev. 2024.

CONCEICAO, M. *et al.* **Gas Separation Membrane Module Modeling: A Comprehensive Review.** Membranes, v. 13, n. 7, p. 639, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/13/7/639>. Acesso em: 11 fev. 2024.

DENNIS, J. E.; GAY, D. M.; WELSCH, R. E. **An adaptive nonlinear least-squares algorithm.** ACM Transactions on Mathematical Software, v. 7, n. 3, p. 348-368, 1981. Disponível em: <https://dl.acm.org/doi/10.1145/355958.355965>. Acesso em: 17 mar. 2024.

FAVRE, E. **The Future of Membrane Separation Processes: A Prospective Analysis.** Frontiers in Chemical Engineering, v. 4, art. 916054, 2022. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/chemical-engineering/articles/10.3389/fceng.2022.916054/full>. Acesso em: 9 mai. 2024.

FENG, X.; IVORY, J. **Development of hollow fiber membrane systems for nitrogen generation from combustion exhaust gas.** Part I. Effects of module configurations. Journal of Membrane Science, v. 176, p. 197, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800004452>. Acesso em: 13 mar. 2024.

FREEMAN, B. D. **Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes.** Macromolecules, v. 32, p. 375-380, 1999. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma9814548>. Acesso em: 18 mar. 2024.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, L. *et al.* **Membranes used in membrane distillation: preparation and characterization.** In: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2015. p. 317-359. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782422464000118>. Acesso em: 24 mar. 2024.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles: includes unit operations.** 4. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003.

GOMES, M. T. M. S.; EÇA, K. S.; VIOTTO, L. A. **Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF, v. 46, n. 6, p. 633-638, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pab/a/g9gSHJCVKQvtN5LCwXBYyPD/>. Acesso em: 24 mar. 2024.

HENIS, J. M. S.; TRIPODI, M. K. **Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach.** Journal of Membrane Science, v. 8, p. 233-246, 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800823121>. Acesso em: 12 abr. 2024.

JEAZET, H. B. T. *et al.* **Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation.** Dalton Transactions, v. 41, p. 14003-14027, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/dt/c2dt31550e>. Acesso em: 15 abr. 2024.

JIANG, L. Y. **Asymmetric membrane.** In: Encyclopedia of Membranes. Berlin; Heidelberg: Springer, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/asymmetric-membrane>. Acesso em: 17 abr. 2024.

KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. **Pushing the limits on possibilities for large-scale gas separation: which strategies?** Journal of Membrane Science, v. 175, p. 181-196, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673880000418X>. Acesso em: 12 ago. 2024.

KOZLOVA, A. A. *et al.* **Modeling membrane gas separation in the Aspen Plus environment.** Membranes and Membrane Technologies, v. 1, p. 1-5, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S2517751619010049>. Acesso em: 18 abr. 2024.

LEMANSKI, J.; LIPSCOMB, G. G. **Effect of shell-side flows on the performance of hollow fiber gas separation modules.** Journal of Membrane Science, v. 195, p. 215, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738801005610>. Acesso em: 18 abr. 2024.

MAJEWSKA-NOWAK, K.; KABSCH-KORBUTOWICZ, M.; WINNICKI, T. **Capillary membranes for separation of dye particles.** Desalination, v. 105, n. 1–2, p. 91-103, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916496000628>. Acesso em: 19 mai. 2024.

MATHEW, T. J. *et al.* **Advances in distillation: significant reductions in energy consumption and carbon dioxide emissions for crude oil separation.** Joule, v. 6, n. 11, p. 2500-2512, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435122004858>. Acesso em: 21 abr. 2024.

MATSUURA, T. **Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes.** Boca Raton: CRC Press, 1994.

MOREIRA, L. C.; BORGES, P. O. **Simulação de Processos Aplicada na Avaliação de Alternativas para Purificação do Biogás Proveniente da Biodigestão Anaeróbica da Vinhaça.** 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/15466>. Acesso em: 21 abr. 2024.

MOURATIB, R. *et al.* **Low-cost ceramic membrane made from alumina- and silica-rich water treatment sludge and its application to wastewater filtration.** Journal of the European Ceramic Society, v. 40, p. 5942-5950, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221920306051>. Acesso em: 14 mai. 2024.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991.

NOGUEIRA, G. P. **Pervaporação como alternativa na obtenção do etanol anidro.** 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/352257826_Pervaporacao_como_alternativa_na_obtencao_do_etanol_anidro. Acesso em: 15 jun. 2024.

NOVOA, A. F. *et al.* **Membrane fouling in algal separation processes: a review of influencing factors and mechanisms.** Frontiers in Chemical Engineering, v. 3, art. 687422, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/351992272_Membrane_Fouling_in_Algal_Separation_Processes_A_Review_of_Influencing_Factors_and_Mechanisms. Acesso em: 14 jul. 2024.

OSMAN, A. I. *et al.* **Membrane technology for energy saving: principles, techniques, applications, challenges, and prospects.** Advanced Energy and Sustainability Research, v. 5, n. 5, art. 2400011, 2024. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aesr.202400011>. Acesso em: 16 jul. 2024.

PAN, C. Y. **Gas separation by permeators with high flux asymmetric membranes.** AIChE Journal, v. 29, p. 546, 1983. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690290405>. Acesso em: 17 jul. 2024.

PAN, C. Y.; HABGOOD, H. W. **An analysis of the single-stage gaseous permeation process.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 13, p. 323, 1974. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/i160052a005>. Acesso em: 12 mar. 2024.

PARK, H. B. *et al.* Maximizing the right stuff: the trade-off between membrane permeability and selectivity. Science, v. 356, n. 6343, p. 1138-1148, 2017. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aab0530>. Acesso em: 11 mar. 2024.

PAUL, D. R.; YAMPOL'SKII, Y. P. **Polymeric Gas Separation Membranes**. Boca Raton: CRC Press, 1994.

PINNAU, I. **Membrane separations: membrane preparation**. In: Encyclopedia of Separation Science. [S.l.]: Academic Press, 2000. v. 3, p. 1755-1764.

QIAO, Z. A. *et al.* Polymeric molecular sieve membranes via in situ cross-linking of non-porous polymer membrane templates. Nature Communications, v. 5, p. 3705, 2014. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms4705>. Acesso em: 21 jun. 2024.

QI, R.; HENSON, M. A. **Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming**. Computers & Chemical Engineering, v. 24, p. 2719-2737, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135400006256>. Acesso em: 9 abr. 2024.

RAHIMI ALIMAGHANI, M. *et al.* Carbon molecular sieve membranes for selective CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation: experimental investigation. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 62, n. 14, p. 5231-5242, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.3c00719>. Acesso em: 16 set. 2024.

RAUTENBACH, R. *et al.* Simulation and design of membrane plants with AspenPlus. Chemical Engineering and Technology, v. 19, p. 391-397, 1996. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.270190502>. Acesso em: 14 set. 2025.

RILEY, P. L. *et al.* Spiral-wound thin-film composite membrane systems for brackish and seawater desalination by reverse osmosis. Desalination, v. 23, n. 1-3, p. 331-355, 1977.

ROBESON, L. M. **Polymer membranes for gas separation**. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 4, n. 6, p. 549-552, 1999. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1980Desal..32...13K/abstract>. Acesso em: 16 set. 2024.

ROBESON, L. M. **The upper bound revisited**. Journal of Membrane Science, v. 320, n. 1-2, p. 390-400, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808003347>. Acesso em: 16 out. 2024.

RODRIGUES, D. F. **Model development of a membrane gas permeation unit for the separation of Hydrogen and Carbon Dioxide**. 2009. 96 f. (Dissertação – Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009. Disponível em: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395139422580/tesefinal_51221.pdf. Acesso em: 13 ago. 2024.

ROSEN, M.; FARSI, A. **Desalination technologies and their working principles**. In: Sustainable Energy Technologies for Seawater Desalination. [S.l.: s.n.], 2022. v. 1, p. 45-106. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/358721882_Desalination_technologies_and_their_working_principles. Acesso em: 12 set. 2024.

ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. New York: Wiley-Interscience, 1987.

SAUD, I. H.; ALJABERI, F. Y. **The most effective techniques of industrial purification processes: a technical review**. Chimica Techno Acta, v. 10, n. 4, art. 202310403, 2023. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/373738180_The_most_effective_techniques_of_industrial_purification_processes_a_technical_review_Key_findings. Acesso em: 28 out. 2024.

SERRA, C. *et al.* **Dead-end ultrafiltration in hollow fiber modules: module design and process simulation**. Journal of Membrane Science, v. 145, n. 2, p. 159–172, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738898000751>. Acesso em: 17 jul. 2024.

SINGH, B. **Mathematical modeling and simulation of gas permeation membrane modules**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Indian Institute of Technology, New Delhi, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/339150516_Mathematical_Modeling_and_Simulation_of_Gas_Permeation_Membrane_Modules. Acesso em: 16 jun. 2024.

SINGH, D. *et al.* **Novel cylindrical cross-flow hollow fiber membrane module for direct contact membrane distillation-based desalination**. Journal of Membrane Science, v. 545, p. 312–322, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738817316423>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SINGH, R. *et al.* **Recent developments in gas separation membranes enhancing the performance of oxygen and nitrogen separation: a comprehensive review**. Gas Science and Engineering, v. 123, art. 205256, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2949908924000529>. Acesso em: 14 dez. 2024.

SUN, X. *et al.* **Pollution and cleaning of PDMS pervaporation membranes after recovering ethyl acetate from aqueous saline solutions**. Membranes, v. 12, p. 404, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/12/4/404>. Acesso em: 11 jul. 2024.

SUTRISNA, P. *et al.* **The CO₂/CH₄ separation potential of ZIF-8/polysulfone mixed matrix membranes for biogas upgradation**. International Journal of Renewable Energy Development, v. 10, n. 2, p. 213-219, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/347354002_The_CO2CH4_Separation_Potential_of_ZIF-8Polysulfone_Mixed_Matrix_Membranes_at_Elevated_Particle>Loading_for_Biogas_Upgradation_Process. Acesso em: 15 jul. 2024.

TOSTI, S.; BASILE, A. **Pd-based metallic membranes for hydrogen separation and production.** In: KOREAN MEMBRANE SOCIETY ANNUAL MEETING, 2003, [S.l.]. Proceedings... [S.l.: s.n.], 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623612403343X>. Acesso em: 12 jun. 2024.

WANG, R. *et al.* **Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures.** Chemical Engineering Science, v. 57, p. 967, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250901004353>. Acesso em: 17 jul. 2024.

WANG, Z. *et al.* **CO₂-Selective Membranes: How Easy Is Their Moving From Laboratory to Industrial Scale?** In: Current Trends and Future Developments on (Bio-)Membranes. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 75-102. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128136454000039>. Acesso em: 2 set. 2024.

WELLER, S.; STEINER, W. A. **Engineering aspects of separation of gases.** Chemical Engineering Progress, v. 46, p. 585, 1950. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/4391538>. Acesso em: 12 out. 2024.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. **The solution-diffusion model: a review.** Journal of Membrane Science, v. 107, n. 1-2, p. 1-21, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889500102I>. Acesso em: 17 set. 2024.

WU, H. *et al.* **Industrial-scale spiral-wound facilitated transport membrane modules for post-combustion CO₂ capture: development, investigation and optimization.** Journal of Membrane Science, v. 670, art. 121368, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738823000248>. Acesso em: 19 jul. 2024.

XIANHUI, L. *et al.* **Osmotically enhanced reverse osmosis using hollow fiber membranes.** Journal of Membrane Science, v. 638, art. 119703, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738821006499>. Acesso em: 14 set. 2024.

XIE, K. *et al.* **Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture.** Journal of Membrane Science, v. 572, p. 38-60, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881832386X>. Acesso em: 16 set. 2024.

XU, L. *et al.* **Ultraselective carbon molecular sieve membrane for hydrogen purification.** Journal of Energy Chemistry, v. 50, p. 16-24, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495620301212>. Acesso em: 12 out. 2024.

YANG, D. *et al.* **Hollow fiber contained liquid membrane pervaporation system for the removal of toxic volatile organics from wastewater.** Journal of Membrane Science, v. 103,

n. 3, p. 195–210, 1995. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889500003U>. Acesso em: 10 ago. 2024.

ZOU, J. et al. **CO₂-selective water gas shift membrane reactor for fuel cell hydrogen processing**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 46, p. 2272-2279, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0611453>. Acesso em: 6 set. 2024.

APÊNDICE A – Tutorial de construção do módulo de membrana no *Aspen Custom Modeler* (ACM)

Para a modelagem computacional do módulo de membrana desenvolvido neste trabalho, foram seguidas as seguintes etapas, de forma a tornar a construção reproduzível e o sequenciamento permitir a aplicação a diferentes cenários.

A.1 CRIAÇÃO DO ARQUIVO DE PROPRIEDADES NO ASPEN PLUS

Inicialmente, para a criação do projeto, é necessário criar um arquivo sobre as propriedades dos componentes do processo no Aspen Plus, de forma que seja lido pela ferramenta ACM. Apesar de utilizar suas propriedades na construção, o modelo criado não fica restrito a eles, podendo ser modificado de acordo com as especificidades do processo simulado no Aspen Plus.

Passos de criação:

1. Abrir o Aspen Properties, a versão utilizada foi a V14, e criar um novo arquivo;
2. Navegar até a aba Components e inserir os seguintes componentes: CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈;
3. Na aba Methods, selecionar o método termodinâmico adequado, o utilizado foi o IDEAL, devido à adoção de gás ideal na modelagem;
4. Uma vez definidos, salvar e exportar o arquivo em formato .aprbkp.

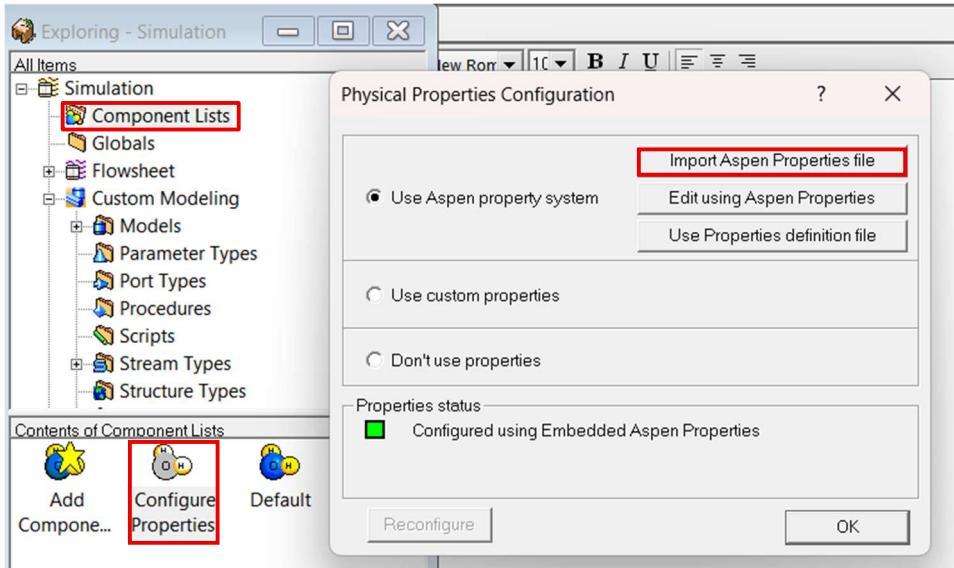
A.2 IMPORTAÇÃO DAS PROPRIEDADES NO ACM

Para garantir a consistência nos ambientes, é importado o arquivo de propriedades criado para a construção do módulo.

Passos:

1. Abrir o *Aspen Custom Modeler*;
2. Criar um novo modelo;
3. Importar o arquivo .aprbkp em: Component Lists > Configure Properties > Use Aspen property system > Import Aspen Properties file;
4. Tendo importado, o ambiente está pronto para ser usado.

Figura A.3.1 – Ilustração da importação do arquivo de propriedades do Aspen.



Fonte: elaboração própria.

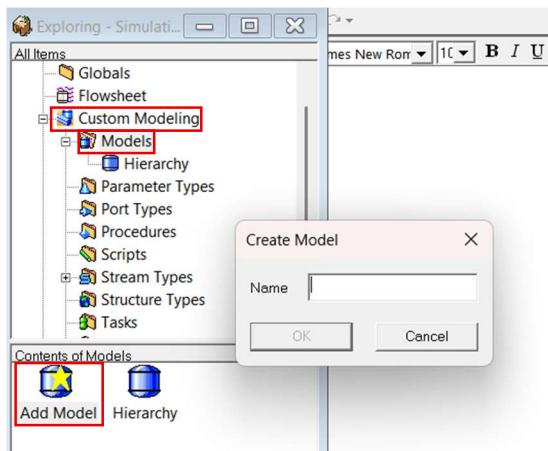
A.3 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO NO ACM

Nesta etapa, é escrito o código em VBA que representará o comportamento do módulo de separação. Todo o equacionamento usado para este trabalho pautou-se no modelo de solução-difusão desenvolvido no capítulo 3. Assim, para processos distintos, a modelagem feita deve ser adaptada para atender ao sistema considerado.

Passos:

1. Escrever o código em: Custom Modeling > Models > Add Model;
2. Colocar o nome apropriado ao modelo;
3. É aberta a janela na qual é feita a declaração das variáveis, parâmetros e equações;
4. Tendo concluído, fecha-se a janela, salva-se as modificações realizadas e clica-se com o botão direito sobre o ícone representativo do modelo, localizado na barra à esquerda, e seleciona-se Compile. Caso apareça um x vermelho sobre o modelo, há algum erro na construção do código e deve ser revisto.

Figura A.3.2 – Ilustração da criação do modelo no ACM.



Fonte: elaboração própria.

Para o modelo deste trabalho, o código desenvolvido está representado na Figura A.3.1.

Figura A.3.3 – Código construído para modelagem do módulo.

```
Model - MembraneModule
1  =Model MembraneModule
2  // Variáveis e Parâmetros
3  L as Length (Description:"Espessura da membrana (m)");
4  J(ComponentList) as Flux_Mol (Description:"Fluxo molar através da membrana (mol/m².s)");
5  Pp(ComponentList) as Pressure (Description:"Pressão no permeado (Pa");
6  Pf(ComponentList) as Pressure (Description:"Pressão na alimentação (Pa");
7  Pr(ComponentList) as Pressure (Description:"Pressão no retentado (Pa");
8  K(ComponentList) as Notype (Description:"Permeabilidade (mol.m.s.Pa)");
9
10 // Ports
11 Inlet as Input MoleFractionPort;
12 Retentate as Output MoleFractionPort;
13 Permeate as Output MoleFractionPort;
14
15 // Equações
16 GlobalMass: Inlet.F = Retentate.F + Permeate.F;
17 PermeatePressureBal: Permeate.P = sigma (foreach (comp in ComponentList) Pp(comp));
18
19 =For comp in ComponentList Do
20   ComponentBalance: Inlet.F*Inlet.z(comp) = Retentate.F*Retentate.z(comp) + Permeate.F*Permeate.z(comp);
21   Flux: J(comp) = K(comp)*(Pf(comp)-Pp(comp))/L;
22   PermeateMolarFraction: Permeate.z(comp) = J(comp)/Permeate.F;
23   PermeatePartialPressure: Pp(comp) = Permeate.z(comp)*Permeate.P;
24   FeedPartialPressure: Pf(comp) = Inlet.z(comp)*Inlet.P;
25   RetentatePartialPressure: Pr(comp) = Retentate.z(comp)*Retentate.P;
26
27 EndFor
28
29 End
30
```

Fonte: elaboração própria.

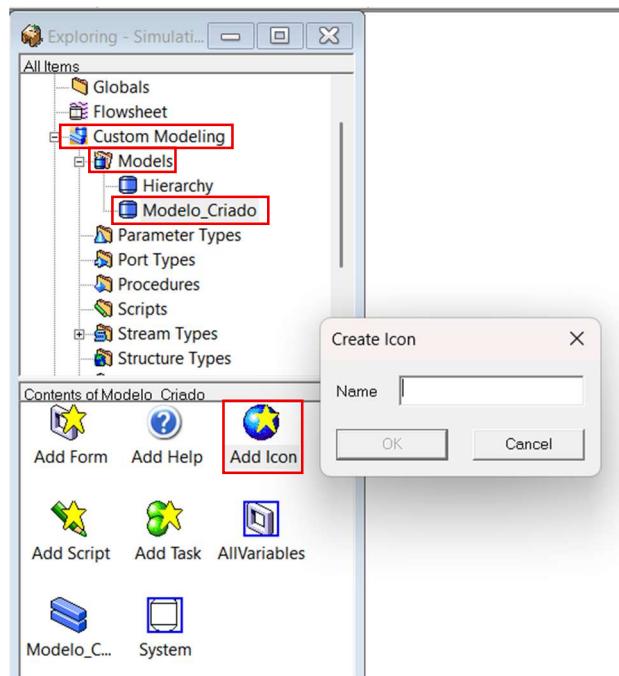
A.4 CONSTRUÇÃO DO ÍCONE GRÁFICO

Pode ser construído o ícone do equipamento que será representado no fluxograma quando adicionado no Aspen Plus. Caso não se deseje criar um ícone específico, o Aspen adota um formato padrão para o equipamento.

Passos:

1. Acessar Custom Modeling > Models > Nome_do_modelo_criado > Add Icon;
2. Nomear com o nome do equipamento e construí-lo respeitando as correntes de entrada e saída, salvando ao final do processo;
3. Pode-se adicionar o ícone na tela principal dando duplo clique e arrastando até o local desejado, soltando-o.

Figura A.3.4 – Ilustração da criação do ícone gráfico no ACM.



Fonte: elaboração própria.

A.5 VERIFICAÇÃO DOS GRAUS DE LIBERDADE

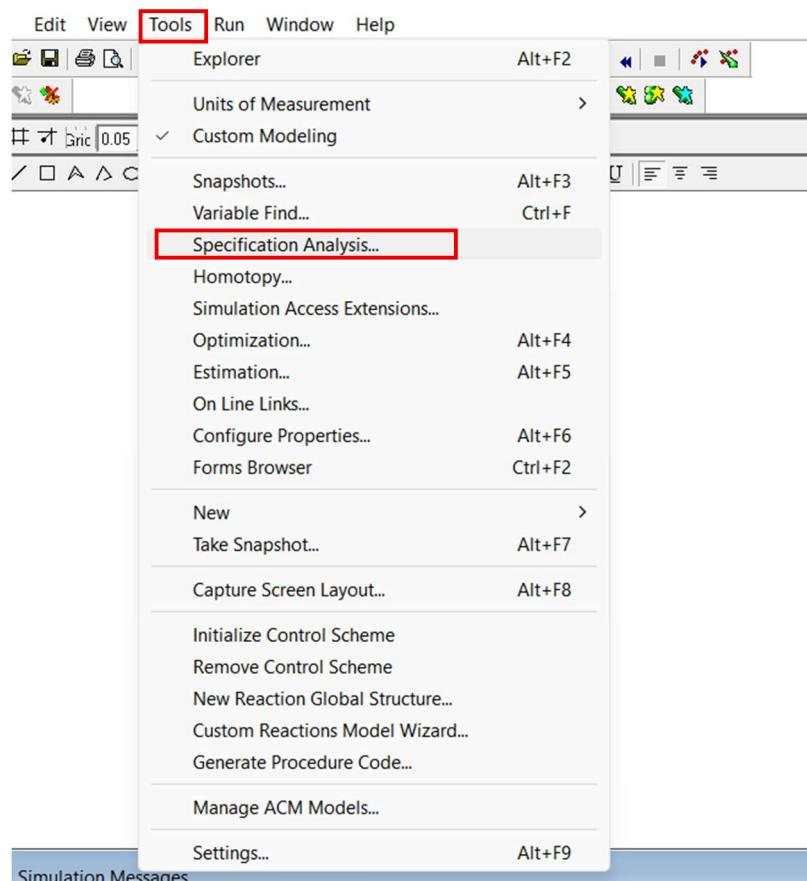
É necessário definir as variáveis fixas e livres, a fim de satisfazer os graus de liberdade do modelo.

Passos:

1. Para verificar quantas variáveis precisam ser definidas: Tools > Specification Analysis > Analyze. Também é possível verificar clicando com o botão direito sobre o ícone do equipamento e ir em Properties. Uma janela será aberta com as informações sobre os números de equações, variáveis, variáveis desconhecidas e graus de liberdade;
2. Identificado, clica-se duplamente sobre o ícone do equipamento e define-se quais variáveis serão as fixas e quais serão calculadas pelo solver. Quando o modelo tiver

seus graus de liberdade satisfeitos, aparecerá um quadro verde no final da página, indicando que o sistema está pronto para a simulação.

Figura A.3.5 – Ilustração da verificação dos graus de liberdade do modelo no ACM.



Fonte: elaboração própria.

A.6 ESCOLHA DO SOLVER

Nesta etapa, seleciona-se o solver mais apropriado que será usado para a resolução do conjunto de equações do modelo. Além disso, é possível definir parâmetros de tolerância, iterações e convergência. Neste trabalho, o solver escolhido foi o padrão da ferramenta, NL2SOL, mantendo, igualmente, as configurações padrão.

Passos:

1. Acessar na barra de ferramentas superior: Run > Solver Options;
2. Definir com base nas configurações mais apropriadas para o modelo desenvolvido.

A.7 SIMULAÇÃO NO ACM

É possível realizar simulações no próprio ACM, a fim de verificar se os resultados estão condizentes, basta clicar duplamente sobre o ícone do equipamento, definir as condições iniciais e variáveis fixas e, após, ir em Run para iniciar a simulação. É exibida uma mensagem indicando caso a simulação foi bem sucedida ou não. Os resultados podem ser vistos clicando duplamente sobre o ícone do equipamento.

A.8 EXPORTAÇÃO PARA O ASPEN PLUS

Tendo concluído as etapas de desenvolvido do equipamento, ele pode ser exportado e incorporado no Aspen Plus.

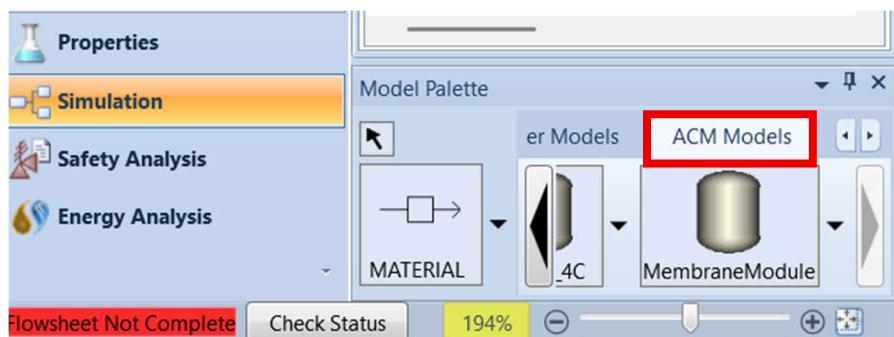
Passos:

1. Acessar Custom Modeling > Models, clica-se com o botão direito no modelo a ser exportado e, em seguida, a opção Package Model for Aspen Plus/HYSYS;
2. Salva-se o modelo no formato .atmlz;
3. Uma vez tendo feito isso e realizada a instalação no Aspen Plus, pode-se fechar o ACM.

A.9 SIMULAÇÃO NO ASPEN PLUS COM O EQUIPAMENTO CRIADO NO ACM

Com o fim da etapa de exportação, o equipamento já se encontra disponível para uso, estando localizado na biblioteca de modelos (Model Palette > ACM Models). Vale-se atentar às unidades, sempre realizando a escolha apropriada ao processo.

Figura A.3.6 – Ilustração da localização do modelo customizado no Aspen Plus.



Fonte: elaboração própria.