



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIAQUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIAQUÍMICA**



MEMBRANAS NA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Yuri Akegawa Martins Arruda

Uberlândia – MG

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



MEMBRANAS NA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Yuri Akegawa Martins Arruda

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
PROJETO DE GRADUAÇÃO DE DANIELA APARECIDA SANTOS APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 06/12/2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora –FEQUI/UFU

Prof.^a Dra. Vicelma Luiz Cardoso
FEQUI/UFU

Doutoranda: Stella Rodrigues Ferreira Lima Ribeiro
PPGEQ/FEQUI/UFU

Mestranda: Caroline Lacerda de Moura Silva
PPGEQ/FEQUI/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, Romilson e Maria Eunice por me proporcionarem esta oportunidade, por estarem sempre presentes me apoiando.

Ao meu irmão Romilson, por todo apoio, paciência, motivação e união.

À minha orientadora, Prof. (a) Dra. Miria, pela orientação e direcionamento no desenvolvimento deste trabalho.

À banca examinadora, pelos conselhos, análise e críticas construtivas.

E por fim, aos meus amigos e professores pelos momentos alegres durante todo o período de graduação em Engenharia Química.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	4
3 – ASPECTOS MATERIAIS DAS MEMBRANAS	7
3.1 – Membranas poliméricas.....	7
3.2 – Membranas Inorgânicas.....	9
3.3 – Membranas de Matriz Mista.....	9
3.4 – Transporte Facilitado.....	10
4 - ASPECTOS DE ENGENHARIA.....	11
4.1 – Processos de Separação por Membrana.....	12
4.2 – Processos Híbridos de Separação por Membrana.....	14
4 - CONCLUSÃO	18
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das três principais rotas de captura e separação de CO ₂	2
Figura 2 - Esquema representativo do processo de absorção	3
Figura 3 - Ilustração da separação por membrana.....	4
Figura 4 - Figura representativa do da permeação gasosa por membranas porosas.....	5
Figura 5 - Figura representativa do contato não dispersivo via micro poros	6
Figura 6 - Representação da dissolução-difusão	8
Figura 7 - Representação do transporte facilitado por um solvente amina	10
Figura 8 - Módulo de membrana comercializado.....	11
Figura 9 - Separação por membrana em um estágio	12
Figura 10 - Separação por membrana em 4 estágios.....	14
Figura 11 - Algumas combinações de processos híbridos	15
Figura 12 - Arranjos em série e em paralelo do processo de absorção mais membrana.....	16
Figura 13 - Comparação entre os três processos diferentes	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Membranas utilizadas na pós-combustão e por contato não dispersivo.....	6
Tabela 2 - Permeabilidade e seletividade de algumas membranas poliméricas.	8
Tabela 3 - Permeabilidade e seletividade de algumas membranas inorgânicas.	9
Tabela 4 - Permeabilidade e seletividade de algumas membranas de matriz mista.	9
Tabela 5 - Características dos módulos de membrana.	11
Tabela 6 - Redução na eficiência energética da usina com separação e captura de CO ₂ com MEA.	13
Tabela 7 - Comparação entre as três configurações para recuperação de 95% e concentração de 98%.	14
Tabela 8 - Performance de diferentes processos híbridos com membrana.....	15
Tabela 9 - Estimativa de custos para os três processos.	17

RESUMO

O excesso de emissão de dióxido de carbono na atmosfera é uma preocupação mundial, causando graves danos ambientais. A queima de combustíveis fósseis para geração de energia é um dos maiores contribuidores desse problema. Devido à crescente demanda por energia, é estimado que a queima de combustíveis fósseis continuará aumentando, devido ao seu baixo custo e disponibilidade. A captura e separação de dióxido de carbono nas usinas são processos promissores para minimizar a emissão desse gás, entretanto, os processos implementados atualmente possuem grande penalidade de energia. A separação por membrana possui potencial de redução no consumo energético do processo. O presente trabalho teve como objetivo entender as propriedades das membranas; as diferentes possibilidades de aplicação na captura e separação de CO₂ e sua competitividade.

Palavras-chave: Membrana; Separação; CO₂.

ABSTRACT

The excess emission of carbon dioxide into the atmosphere is a worldwide concern, causing serious environmental damage. The burning of fossil fuels for power generation is one of the major contributors to this problem. Due to the increasing demand for energy, it is estimated that the burning of fossil fuels will continue to increase, due to its low cost and availability. The capture and separation of carbon dioxide are promising processes to minimize CO₂ emission. However, currently implemented processes has great energy penalty, and membrane separation process has potential to reduce energy consumption. Understanding the properties of the membranes; the different possibilities of application in the capture and separation of CO₂ and its competitiveness are this work's objectives.

Key-words: Membrane; Separation; CO₂.

1 - INTRODUÇÃO

Com a intensificação da emissão de dióxido de carbono (CO_2) pelas ações antropológicas, as mudanças climáticas vêm gerando preocupações mundialmente. Dentre as várias atividades antropológicas emissoras de CO_2 , a queima de combustíveis fósseis é considerada a principal fonte de emissão. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), os combustíveis fósseis fornecem cerca de 80% da energia demandada globalmente (SONG et al., 2018; VERMA et al., 2017).

As previsões são de que a demanda por energia continuará crescendo, uma vez que seu consumo está relacionado ao crescimento populacional e econômico. Considerando ainda que as usinas de queima de combustíveis fósseis são responsáveis pela emissão de 30% de CO_2 na atmosfera, o baixo custo desses combustíveis, como o carvão por exemplo, ainda será uma das matérias primas mais consumidas, mundialmente, para a geração de energia elétrica (LUIS et al., 2012).

A melhor alternativa seria substituir toda a matriz energética por fontes renováveis de energia, eliminando a queima de combustíveis fósseis. Porém, esse é um processo lento. (SONG et al., 2018).

Nesse cenário, é necessário o desenvolvimento não somente de energias renováveis, mas também de novas tecnologias para reduzir a emissão de CO_2 pelas usinas termelétricas.

A captura e armazenamento do dióxido de carbono é um processo promissor para amenizar as concentrações desse gás na atmosfera. Embora promissora, a implementação dessa tecnologia deve ser adaptada a depender da origem do dióxido de carbono e características da planta já existente. De forma geral, a atuação da captura de CO_2 pode ser classificada em três principais configurações: i) pós-combustão; ii) pré-combustão; e iii) oxidação, esquematizados na Figura 1 (LUIS et al., 2012).

A pós-combustão, geralmente utilizada nas termelétricas, busca separar e capturar o dióxido de carbono após queimar o combustível. A corrente de gases liberada por essa queima apresenta pressão de 1 bar, baixa concentração de CO_2 , alta concentração de nitrogênio (N_2) e grande volume. Existe a presença de outros compostos, como por exemplo, água (H_2O), oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x), porém em baixas concentrações, tornando a principal separação entre CO_2 e N_2 (SANTOS; RONCONI, 2013).

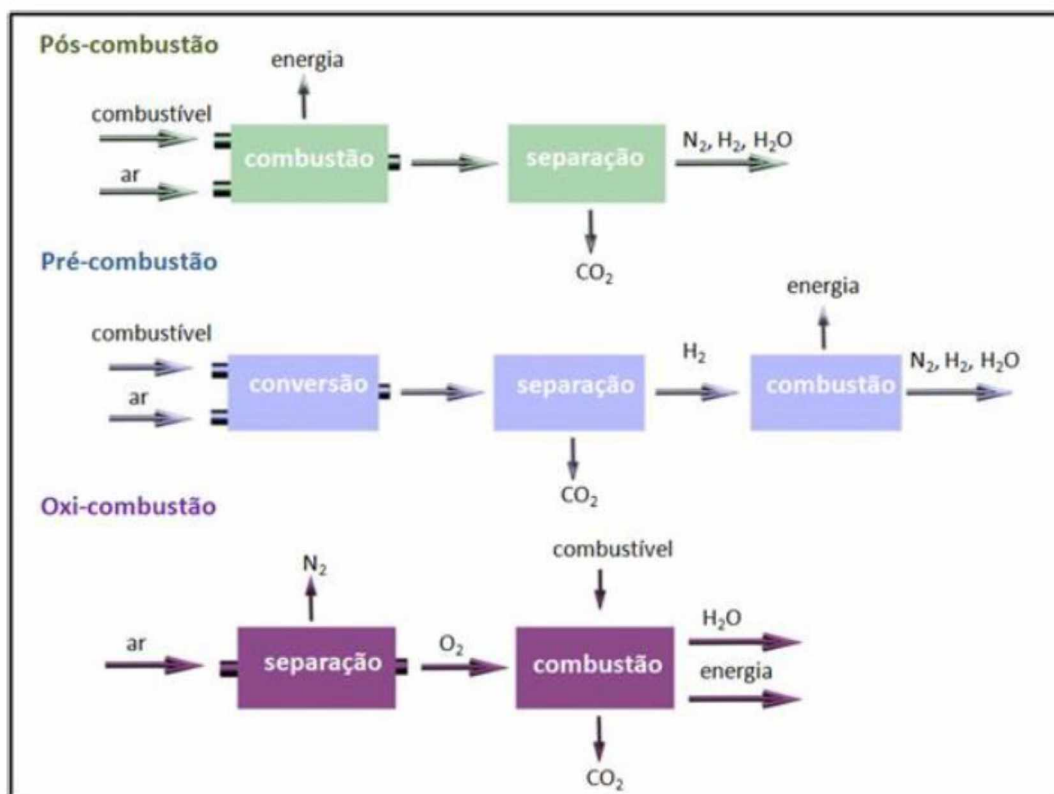
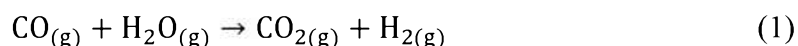


Figura 1 - Representação das três principais rotas de captura e separação de CO₂
 Fonte: SANTOS; RONCONI (2013).

Na pré-combustão, o combustível em alta pressão e temperatura é convertido em gás de síntese, que contém CO, CO₂ e H₂. O gás de síntese reage com vapor de água para formar CO₂ e H₂, conforme as reações 1 e 2. Em seguida, é realizada a separação entre dióxido de carbono e hidrogênio com a posterior queima de H₂ (SANTOS; RONCONI, 2013).



Na oxi-combustão, o combustível é queimado na presença de O₂ praticamente puro. Essa queima gera uma corrente gasosa contendo cerca de 80% de CO₂, que é facilmente separado por resfriamento e compressão. Esse processo não é amplamente utilizado devido ao alto custo de obtenção de oxigênio puro (concentração acima de 95%) (YANG et al., 2010).

Uma vez que o dióxido de carbono é separado e capturado, ele pode ser utilizado dentro de alguns setores industriais ou é simplesmente armazenado. O CO₂ no estado supercrítico possui baixa viscosidade e densidade, sendo utilizado em trocadores de calor, na extração de óleo e obtenção de metano pela injeção em camadas de carvão (ANWAR, et al., 2018; BENSON; COLE, 2008).

O dióxido de carbono pode ser armazenado nos oceanos e nos sítios geológicos. O armazenamento geológico apresenta vantagens sobre o oceânico, incluindo aspectos econômicos, acessibilidade aos sítios e menor preocupação sobre efeitos negativos causados pelo armazenamento (MANOVIC, et al., 2017).

A absorção química por solvente, um processo químico tradicional representado pela Figura 2, é constituído por duas torres, uma de absorção, onde ocorre a absorção do soluto, e outra de dessorção, onde ocorre a regeneração do solvente.

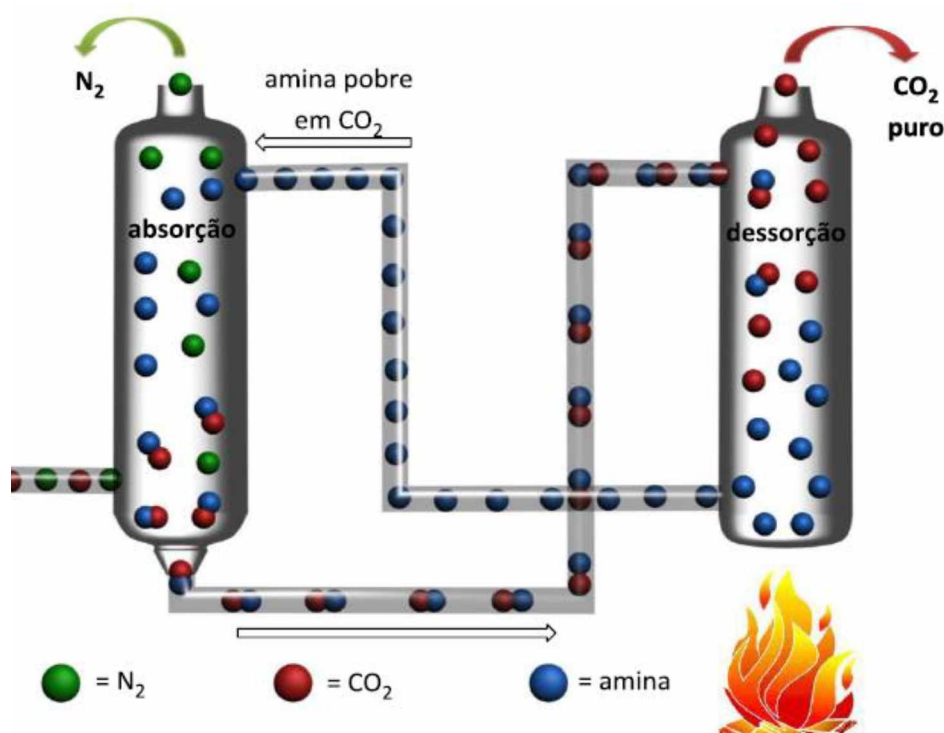


Figura 2 - Esquema representativo do processo de absorção
Fonte: SANTOS; RONCONI (2013), modificado.

A absorção do CO₂ acontece pela afinidade do gás com o solvente, sendo a metiletanolamina (MEA) o solvente mais comumente utilizado. Esse processo é utilizado pelas termelétricas na pós-combustão e apresenta alta eficiência. Porém, a sua maior desvantagem é o grande consumo energético para recuperação do solvente. Tal gasto, faz o custo de eletricidade aumentar de 50% a 90% para recuperar 90% do dióxido de carbono gerado pela queima de combustíveis fósseis. Além do gasto energético, a absorção com MEA apresenta corrosão das tubulações, degeneração, vaporização e efeitos ambientais negativos devido a toxicidade desse solvente (LUIS et al., 2012; MERKEL et al., 2010).

A separação por membrana é uma tecnologia que vem sendo bastante utilizada em várias indústrias e setores, sendo uma das melhores alternativas de separação quando o produto final não precisa apresentar alto grau de pureza. Porém, a aplicação dessa tecnologia

para separar CO_2 ainda é nova, porque o produto final precisa apresentar alta concentração (acima de 90%). No entanto, com as suas características, propriedades intrínsecas e diferentes combinações de membranas e processos, a tecnologia apresenta grande potencial para reduzir custos e melhorar a eficiência para separação de CO_2 . Algumas das principais vantagens da membrana são: i) facilidade de operação, ii) flexibilidade, iii) escalabilidade iv) baixo investimento de capital, v) reduzido peso e área ocupada e vi) baixo impacto ambiental (ARAÚJO et al., 2009; MARKEL et al., 2010; SREEDHAR et al., 2017; SONG et al., 2018; YANG et al., 2010).

Logo, o presente texto tem como **objetivo geral** realizar uma revisão bibliográfica sobre a aplicação das membranas na separação e captura de dióxido de carbono originado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis pelas usinas termelétricas. O **objetivo específico** é estudar sobre: i) os diferentes tipos de membranas e suas características e ii) as configurações de aplicação com potenciais de redução de custo na captura e separação de CO_2 .

2 –SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A separação por membrana, ilustrada na Figura 3, é um processo de separação física, onde uma corrente gasosa de alimentação contendo duas ou mais substâncias é separado por uma barreira semipermeável, originando duas correntes, uma de materiais retidos e outra das substâncias permeadas (YANG et al., 2010).

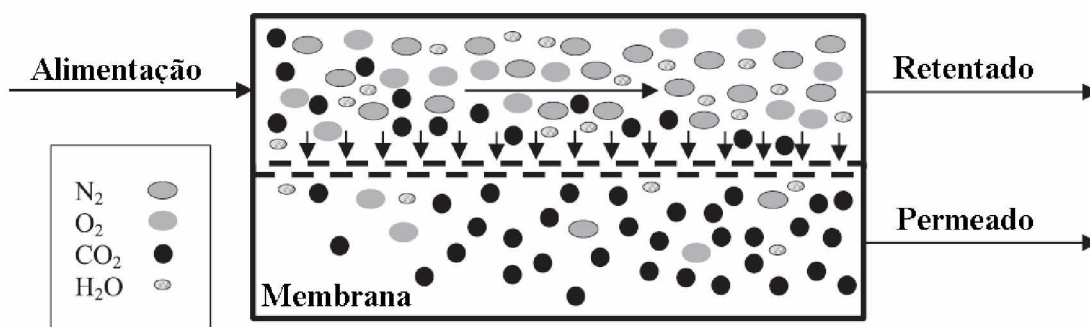


Figura 3 - Ilustração da separação por membrana
Fonte: KHALIPOUR (2015), modificado.

A separação depende das habilidades de difusão, solubilidade, absorção e adsorção de diferentes gases em diferentes materiais. O design apropriado da membrana é de extrema importância, uma vez que as propriedades da membrana, seletividade, permeabilidade,

porosidade e tamanho dos poros, por exemplo, vão mudar e, conseqüentemente, alterar a eficiência do processo (SREEDHAR et al., 2017).

Na permeação gasosa, a membrana é responsável pela separação. Sendo assim, a eficiência do processo tem relação direta com as propriedades da membrana, estrutura, espessura e configuração do módulo de operação. (LUIS et al., 2012).

A força motriz nessa separação é a diferença de pressão parcial existente entre os dois lados da membrana, sendo mais comumente utilizado na pré-combustão. Caso a membrana seja um filme denso, um bloco polimérico, o transporte segue o modelo solução-difusão. Sendo porosa, moléculas com diâmetro menor que os poros da membrana conseguem permear por ela, conforme a Figura 4 (KHALILPOUR et al., 2015).

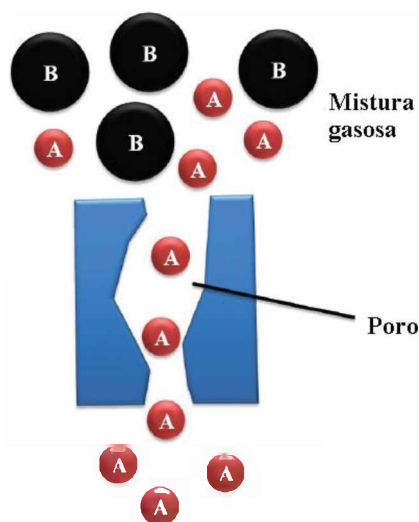


Figura 4 - Figura representativa do da permeação gasosa por membranas porosas
Fonte: JI; ZHAO (2017), modificado.

A separação pode ser também por contato não dispersivo via microporos. Nesse mecanismo de separação, representado pela Figura 5, a membrana atua como uma barreira, separando o processo em duas fases e aumentando a área de contato, sendo aplicado geralmente na pós-combustão por apresentar vantagens sobre a coluna de absorção convencional. Essa configuração pode ser considerada também como um processo híbrido integrado, ou seja, é a combinação e junção dos processos de separação por absorção e por membrana, conhecida como contactor de membrana (SREEDHAR et al., 2017).

Ao inserir a membrana entre a corrente gasosa e a corrente líquida, problemas que ocorrem nas colunas de absorção convencionais como, inundação da coluna e gotejamento do solvente, são resolvidos. Devido a flexibilidade da membrana, aumento de área e separação em duas correntes independentes feito por ela, há redução nos custos e a operação fica mais simples (LUIS et al., 2012).

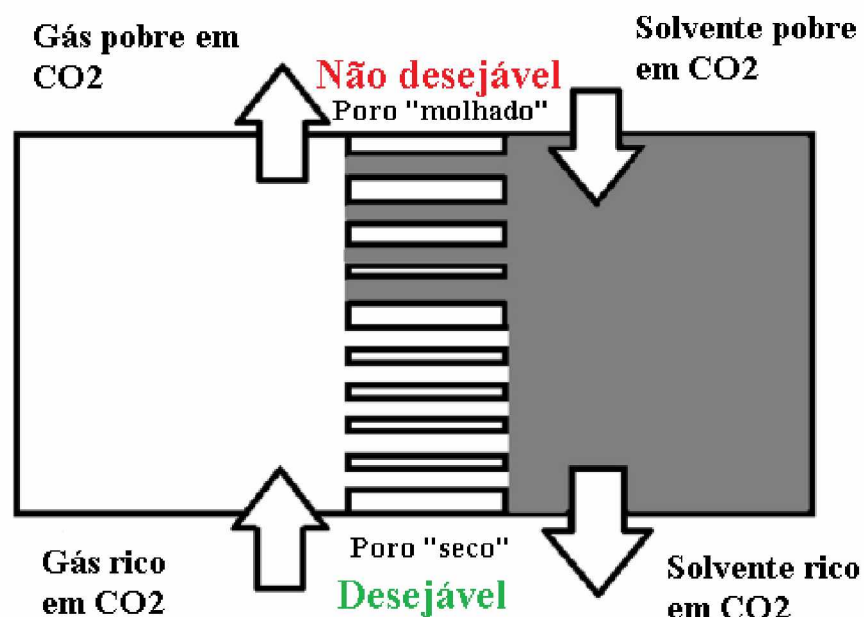


Figura 5 - Figura representativa do contato não dispersivo via micro poros
 Fonte: KHALILPOUR et al. (2015), modificado.

Nessa configuração, o solvente será responsável pela seletividade e, por isso, o MEA é amplamente utilizado. Porém, uma vez que a transferência de massa ocorre nos poros da membrana, a morfologia da membrana, tamanho dos poros e porosidades são variáveis fundamentais para se conseguir atingir boa eficiência no processo. Caso os poros estejam preenchidos com o líquido, a resistência à transferência de massa cresce consideravelmente, por isso, membranas hidrofóbicas e polimérica, conforme a Tabela 1, são utilizadas com frequência. Outro aspecto importante é selecionar a membrana cujo matéria apresenta resistência contra o solvente envolvido no processo. (KHALILPOUR et al., 2015; LUIS et al., 2012; SREEDHAR et al., 2017).

Tabela 1 - Membranas utilizadas na pós-combustão e por contato não dispersivo.

Material	Referência
Polipropileno	(WANG et al., 2013)
polivinilideno fluorado	(ZHANG et al., 2008)
politetrafluoretileno	(SCHOLLES et al., 2013)

Fonte: KHALILPOUR et al., 2015

A análise e desenvolvimento de processos de separação por membrana podem ser divididos em duas grandes áreas: design de materiais e engenharia de processos. A primeira, de forma geral, é a ciência responsável pela síntese da membrana, que vai proporcionar as propriedades intrínsecas, os mecanismos de separação e estrutura interna da membrana. Já a

segunda grande área, é responsável pelos aspectos de engenharia do processo de separação, ou seja, determinação das condições ótimas de operação da unidade com análise econômica de viabilidade (BELAISSAOUI; FAVRE, 2014).

3 – ASPECTOS MATERIAIS DAS MEMBRANAS

Para uma dada separação, é desejado que a membrana combine dois fatores importantes: alta seletividade e alta taxa de permeação. A seletividade indica a capacidade de separação de um componente sobre o outro, e quanto maior a seletividade, maior será a eficiência do processo, reduzindo os custos operacionais para atingir o grau de separação desejado, idealmente em um único estágio. A permeação é o fluxo de transporte do material pela membrana, sendo possível reduzir a área da membrana necessária para a separação com o aumento da taxa de permeação (BELAISSAOUI; FAVRE, 2014).

Tanto a seletividade quanto a taxa de permeação são funções do material que constitui a membrana (porosidade, tamanho dos poros, afinidade com outras moléculas, resistência mecânica e térmica, etc.) e das condições de operação (temperatura, pressão, concentração das substâncias, etc.) A permeação é geralmente expressa em GPU (unidade de permeação gasosa) (ARAÚJO et al., 2009).

As membranas podem ser classificadas com base em diferentes aspectos: quanto ao material, morfologia, estrutura, carga elétrica, entre outros. Porém, é possível dividir as membranas em dois grandes grupos: densas e porosas. Membranas densas, geralmente poliméricas, são aquelas em que o mecanismo de transporte é do tipo dissolução e difusão, enquanto que nas membranas porosas, o transporte é dentro dos poros (ARAÚJO et al., 2009 apud AMARAL 2009).

3.1 – Membranas poliméricas

Membranas poliméricas geralmente possuem o mecanismo de transporte do tipo dissolução-difusão, representado pela Figura 6, e apresentam um custo relativamente baixo. Geralmente não são utilizadas para a separação em pré-combustão, pois altas temperaturas e pressão podem degradar a estrutura da molécula. Mesmo aplicando na pós-combustão, é desejável que possua estruturas estáveis, tanto fisicamente quanto quimicamente, uma vez que, além de CO₂ e N₂, outros gases estão presentes na corrente, havendo a possibilidade de modificações da estrutura polimérica (ZHAI; RUBIN, 2013).

O mecanismo de transporte, esquematizado na Figura 6, ocorre em três etapas. De forma simplificada, a primeira etapa é a absorção pela membrana, que ocorre pela diferença da capacidade de absorção ou pela diferença de solubilidade, assim, a molécula A é absorvida ou difunde para dentro da membrana, enquanto a molécula B não. A segunda etapa é a difusão, ocorrendo pela diferença de concentração entre os dois meios separados pela membrana. Finalmente, o componente A é transportado para o outro meio à baixa pressão. (ISMAIL, 2005).

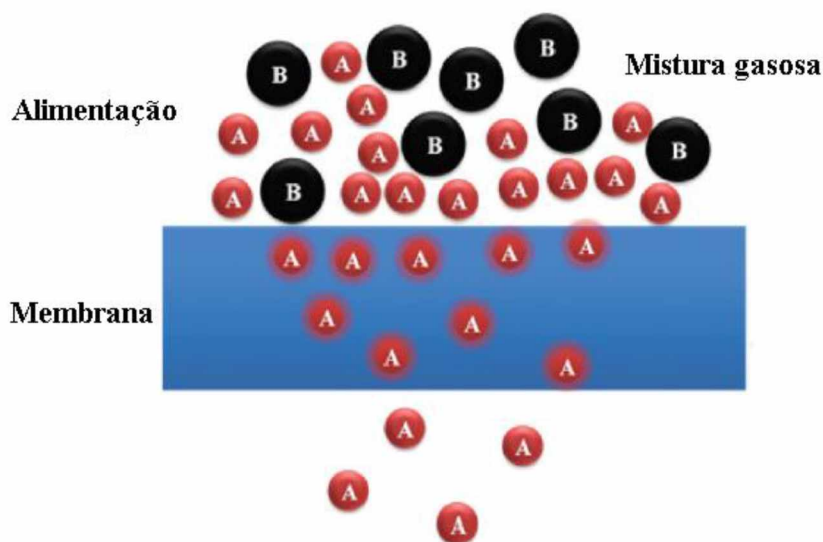


Figura 6 - Representação da dissolução-difusão
Fonte: JI; ZHAO (2017), modificado.

Além disso, há uma relação de “perde-e-ganha” entre a seletividade e permeabilidade bem notável, ou seja, quanto maior a permeabilidade, menor será a seletividade da membrana polimérica. (ZHAI; RUBIN, 2013 apud FREEMAN, 1999).

A Tabela 2 apresenta a seletividade e permeabilidade de algumas membranas poliméricas, onde é possível notar a relação inversamente proporcional das duas propriedades da membrana.

Tabela 2 - Permeabilidade e seletividade de algumas membranas poliméricas.

Material	Permeabilidade ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$)	Seletividade CO_2/N_2
Poliimida	735	43
Polisulfona	450	31
Polietersulfona	665	24,7
Poliacrilonitrila com polietilenoglicol	91	27,9

Fonte: YANG (2010).

3.2 –Membranas Inorgânicas

Membranas inorgânicas, apresentando maiores resistências química e física em relação às poliméricas, são mais adequadas para a separação em pré-combustão. Membranas de cerâmica possuem excelentes estabilidades mecânica, térmica e química. Outros materiais que compõe essa categoria são membranas de carbono, alumina e zeólitas. (SREEDHAR et al., 2017).

Na tabela 3, são apresentas algumas membranas inorgânicas

Tabela 3 - Permeabilidade e seletividade de algumas membranas inorgânicas.

Material	Permeação (mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)	Seletividade H ₂ /CO ₂	Referência
Sílica (Si400)	2.01×10^{-6}	7	(de VOS; VERWEIJ, 1998)
Sílica (hidrofóbica)	1.51×10^{-6}	6	(GIESSLER; JORDAN; COSTA et al., 2003)
Sílica em zircônio	1.34×10^{-6}	4	(YOSHIOKA; NAKANISHI; TSURU et al., 2001)
Sílica com Co	5.00×10^{-9}	1000	(BATTERSBY; TASAKI; SMART et al., 2009)
Sílica com Co e Pd	6.00×10^{-6}	200	(BALLINGER; MOTUZAS; SMART et al., 2014)

Fonte: JI; ZHAO (2017).

3.3 –Membranas de Matriz Mista

As membranas de matrizes mistas são constituídas por materiais orgânicos e inorgânicos. Elas apresentam as vantagens dos dois materiais, ou seja, menor custo das membranas poliméricas e maior estabilidade química e física das membranas inorgânicas, desempenhando um papel fundamental na melhoria da eficiência do processo de separação (SREEDHAR et al., 2017).

A Tabela 4 apresenta algumas membranas de matriz mista com suas seletividades e permeabilidade/permeação.

Tabela 4 - Permeabilidade e seletividade de algumas membranas de matriz mista.

Material	Permeabilidade/permeação	Seletividade CO ₂ /N ₂	Referência
PEBAX®-Sílica (90:10)	154 (a)	72	(KIM; LEE, 2001)
PEBAX®-Sílica (81:19)	205 (a)	118	(KIM; LEE, 2001)
PEBAX®-Sílica (73:27)	277 (a)	79	(KIM; LEE, 2001)
Acetato de polivinila + zeólita 4A	2.4 (b)	30.7	(HASSE; KULKARNI; CORBIN, 2003)
Acetato de polivinila + zeólita KFI	4.9 (b)	53.6	(HASSE; KULKARNI; CORBIN, 2003)

Fonte: JI; ZHAO (2017); BELAISSAOUI; FAVRE (2014).

(a):Unidade em GPU.

(b):Unidade em Barrer.

3.4 – Transporte Facilitado

O transporte facilitado é baseado na reação reversa e seletiva entre um agente facilitador e o componente que deseja ser separado, facilitando o seu transporte pela membrana. Esse agente pode ser fixo, ligado quimicamente com a parte polimérica da membrana, ou móvel, podendo se difundir livremente pela membrana. Com a escolha de um líquido que apresente boa afinidade com o CO_2 , essa configuração melhora tanto a seletividade quanto a permeabilidade do sistema. O dióxido de carbono reage reversamente com o líquido, permeando a membrana e sendo liberado do outro lado (BELAÏSSAOUI; FAVRE, 2014; SREEDHAR et al., 2017).

Um exemplo desse mecanismo com amina está representado na Figura 7, onde o CO_2 reage para formar bicarbonato, a forma que atravessa a membrana reagindo novamente para formar CO_2 e ser liberado. Para evitar o uso de solventes tóxicos, como MEA, vem sendo feitos estudos com outros líquidos, como por exemplo, líquidos iônicos.

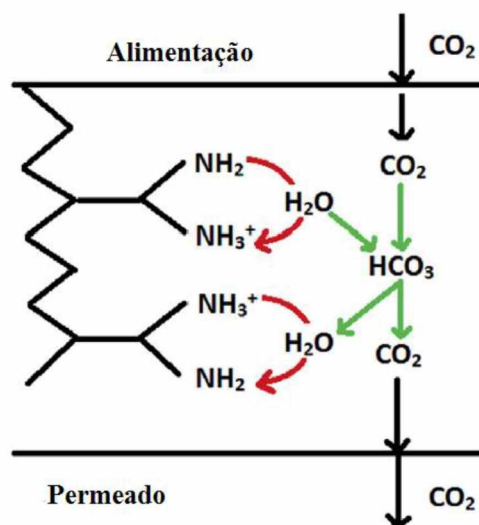


Figura 7 - Representação do transporte facilitado por um solvente amina
Fonte: KHALILPOUR et al, (2015), modificado.

Líquidos iônicos são soluções constituídas por íons, geralmente sais com ponto de fusão menor que 100°C , sendo bem ampla a combinação entre ânions e cátions (VLUGT et al., 2012).

Alguns desafios enfrentados pela imobilização dos líquidos nos poros são: problema com o arraste do líquido pela corrente, a viscosidade do líquido, e para as aminas, quanto maior é a concentração de CO_2 , menor é a eficiência da separação. Além disso, é preciso

manter a corrente úmida durante o processo, porém, isso irá exigir uma etapa adicional para remover a umidade antes de realizar o armazenamento do dióxido de carbono (BELAISSAOUI; FAVRE, 2014; LUIS et al., 2012).

4 - ASPECTOS DE ENGENHARIA

A segunda grande área dentro do desenvolvimento da tecnologia de separação por membrana está relacionada com os aspectos de operação do processo e econômico. Determinar os arranjos operacionais, equipamentos e a configuração da membrana levando em consideração a viabilidade econômica e operacional são etapas fundamentais.

Ao selecionar a membrana, ela é comercializada e implementada no processo na forma de módulo, conforme ilustrado na Figura 4.1, podendo ser classicamente dividido em: fibra oca, espiralada, ou envelope (ARAÚJO et al., 2009).



Figura 8 - Módulo de membrana comercializado
Fonte: ARAÚJO et al. (2009).

A Tabela 5 resume algumas características de cada módulo, como área, densidade, queda de pressão e faixa de custo.

Tabela 5 - Características dos módulos de membrana.

Tipo do módulo	Espiralada	Fibra oca	Envelope
Densidade (m^2/m^3)	<1000	<10000	200 - 500
Queda de pressão	Grande	Grande	Moderado
Limpeza	Difícil	Substituição ou lavagem química	Médio
Faixa de custo ($\text{€}/\text{m}^2$)	8 a 37	2 a 8	40 a 150

Fonte: ZHAO et al. (2017).

4.1 - Processos de Separação por Membrana

A separação por membrana, embora seja uma tecnologia recente sendo estudada na aplicação de captura e separação do CO_2 na pós-combustão, tem um forte potencial de redução de custos e melhoria na eficiência energética no futuro. Um desafio da aplicação das membranas na pós-combustão é a baixa concentração de dióxido de carbono na corrente gasosa após a queima, por isso várias configurações e combinações foram testadas e simuladas para conseguir um processo aceitável, apresentando recuperação e concentração final do produto, ambos, acima de 90% (ROUSSANALY; ANANTHARAMAN, 2017)

Alguns parâmetros importantes na avaliação econômica e consequente eficiência energética são: área da membrana; consumo energético do compressor e/ou bomba de vácuo; taxa de separação; grau de pureza do produto desejado.

A relação entre alguns desses parâmetros não é do tipo "ganha-ganha" ou seja, a economia ou redução de uma variável acaba penalizando outra variável. Um exemplo dessa relação é entre a taxa de separação e gasto energético. Ao buscar reduzir gastos energéticos com compressores e/ou bombas de vácuo, é inevitável o comprometimento na taxa de separação da membrana (MUSSATI et al., 2017).

O arranjo operacional mais simples é em um único estágio, apresentando um compressor na alimentação e uma turbina para recuperação energética, esquematizado na Figura 9. É possível, ainda, obter vários outros arranjos operacionais, como por exemplo, presença de reciclo, somente bomba de vácuo no permeado, compressor e bomba de vácuo, contato interno co-corrente ou contra-corrente, etc (MAAS et al., 2016).

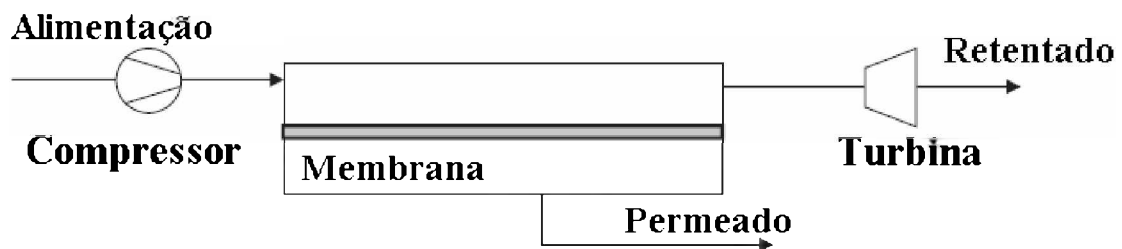


Figura 9 - Separação por membrana em um estágio
Fonte: BELAISSAOUI; FAVRE (2014), modificado.

Porém, devido à baixa pressão parcial de CO_2 na pós-combustão, e consequente baixa força motriz, não é possível atingir a separação e grau de pureza desejável, ambos acima de 90%. Por isso, arranjos operacionais em multiestágios estão sendo amplamente simulados e estudados. Nesse tipo de arranjo, existem ainda maiores possibilidades de localização das correntes e equipamentos, tornando um desafio encontrar uma configuração ótima para

satisfazer tanto os objetivos operacionais quanto econômicos (MUSSATI et al., 2017; ZHAO et al., 2017).

O estudo realizado por MERKEL et al. (2010), mostra que a utilização de bomba de vácuo para aumentar a força motriz apresenta consumo energético 20% menor que um compressor na alimentação. Ao circular 6% do retentado no permeado, houve uma redução de 40% da área necessária de membrana, ainda segundo os autores.

Em uma configuração multiestágio, caso sejam utilizados diferentes membranas, LEE et al. (2018) afirma que o primeiro estágio deve apresentar maior permeação por parte da membrana e, nos estágios subsequentes, maior seletividade, tornando o processo mais eficiente economicamente.

MAAS et al. (2016) realizou o estudo de um processo em dois estágios para recuperar 90% de dióxido de carbono com pureza de 95%, usando como referência a usina térmica localizada na Renânia do Norte-Vestfália, Alemanha, com geração de 600MW de energia. A membrana possui seletividade CO_2/N_2 de 50 com permeação de $3 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{hbar}$, sendo de 13,5% a concentração de CO_2 na alimentação. Com os dois estágios em série, sem reciclo, um compressor em cada alimentação e uma bomba de vácuo no permeado da primeira membrana, o autor estimou em 9,6% a perda de eficiência energética da usina, podendo ser considerado competitivo ao se comparar com processos de separação por MEA, como é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Redução na eficiência energética da usina com separação e captura de CO_2 com MEA.

Geração de energia (MW)	Separação de CO_2 (%)	Redução da eficiência energética (%)	Referência
450	90	10,5	(MASSOOD, 2007)
500	90	-	(RAO; RUBIN, 2002)
600	90	10,07	(ROEDER; KATHER, 2014)

Fonte: ZHAO et al. (2017).

MUSSATI et al (2016) realizou um estudo de otimização, com modelo adequado, cujo objetivo foi de minimizar o custo anual total da unidade de membrana, encontrando 3 configurações ótimas diferentes, com 2, 3 e 4 estágios. A primeira conclusão do autor foi de que a configuração e quantidade ótima de estágios depende fortemente da taxa de pureza do CO_2 desejado, que é dependente da taxa de recuperação. Para a pureza do CO_2 variando de 90 a 93%, a configuração ótima envolve dois estágios (membranas I e III) mais um reciclo; variando de 94 a 96%, envolve três estágios (membranas I, III e IV) mais dois reciclos e,

finalmente, para grau de pureza de 97% e 98% a presença de quatro estágios e dois ciclos é a configuração ótima. Esse esquema está sendo representado na Figura 10.

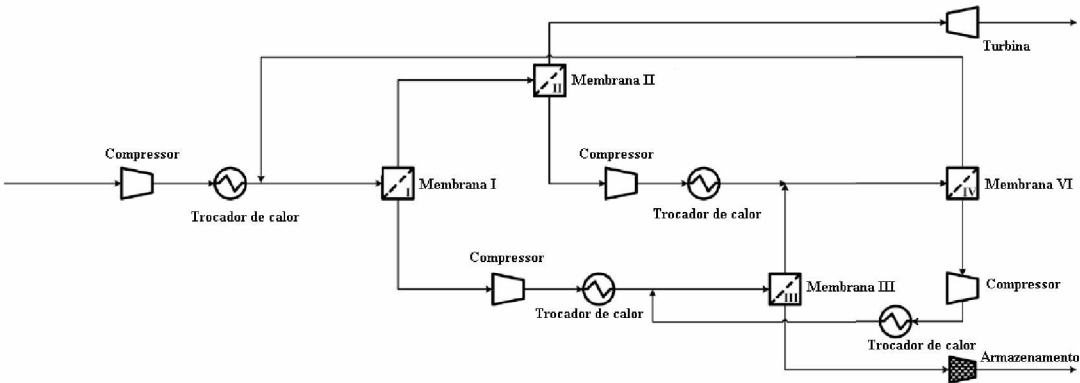


Figura 10 - Separação por membrana em 4 estágios
 Fonte: MUSSATI et al. (2016), modificado.

Tabela 7 - Comparação entre as três configurações para recuperação de 95% e concentração de 98%.

Variável	4 estágios	3 estágios	2 estágios
Custo anual total (M\$/ano)	123,54	134,22	136,93
Custo de investimento (M\$/ano)	66,99	66,61	67,56
Custo operacional total (M\$/ano)	56,55	67,61	69,37
Consumo energético (MW)	278,31	320,246	325,974
Recuperação energética pelo compressor (MW)	102,272	113,8	114,55
Área da membrana (m²)	2082164,650	1389645,09	1415254,71

Fonte: MUSSATI et al. (2016).

4.2 –Processos Híbridos de Separação por Membrana

Tradicionalmente, era utilizado somente um método na planta de separação e captura de CO₂, isto é, absorção, adsorção, criogenia ou membrana. Porém, a combinação de dois ou mais processos convencionais, chamados de processos híbridos, está chamando a atenção devido ao seu grande potencial em reduzir custos e melhorar a eficiência. Esses processos híbridos podem ser à base de absorção, adsorção, membrana ou criogenia (SONG et al., 2018).

A configuração e combinação desses processos são bem amplas e a escolha pode depender de vários fatores, como a configuração da planta atual, o tipo de separação (pré-combustão ou pós-combustão), a origem do combustível, as condições da corrente de saída, entre outros fatores. Algumas das combinações estão ilustradas na Figura 11.

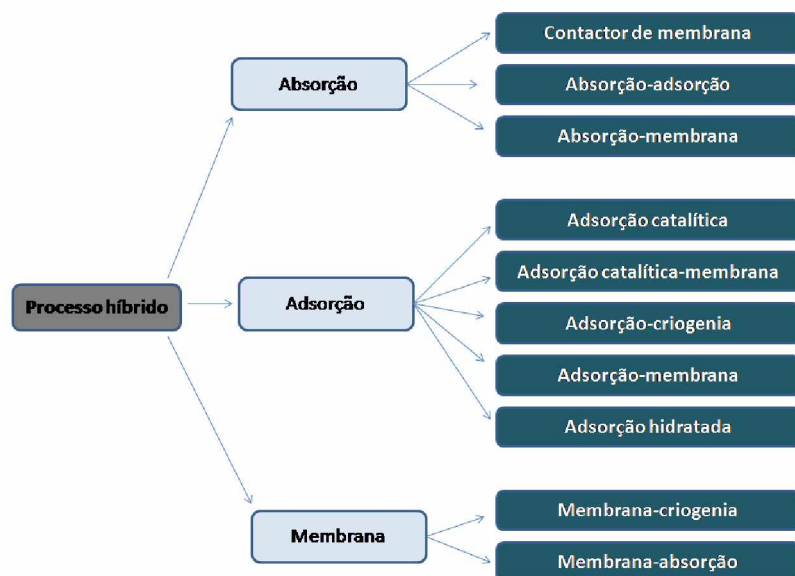


Figura 11 - Algumas combinações de processos híbridos
Fonte: SONG et al. (2018), modificado.

Independentemente do processo, para que sejam satisfeitas as condições finais da separação, a pureza do CO₂ separado e a taxa de separação devem ser ambos de 90% (FAVRE et al., 2012).

Considerando dois parâmetros para uma primeira viabilidade do processo, recuperação de 90% e pureza do produto final de 90%, a performance de alguns processos híbridos com membrana está representada na Tabela 8. É possível observar que os processos híbridos com membrana conseguem atingir o nível de separação satisfatório do dióxido de carbono. Feita essa primeira análise da viabilidade do produto final, ainda é necessário investigar a viabilidade econômica dos processos.

Tabela 8 - Performance de diferentes processos híbridos com membrana.

Processo	Composição da corrente gasosa	Recuperação de CO ₂ (%)	Pureza do CO ₂ (%)	Referência
Contactor de membrana	13,4% CO ₂ , 71,8% N ₂ , 4,5% O ₂ , 9,5% H ₂ O	90	-	(MOULLEE et al., 2014)
Absorção-membrana	13-16% CO ₂ , 84-87% N ₂	90	97	(LI et al., 2014)
Adsorção-membrana	20% CO ₂ , 80% N ₂	90	-	(DING, LIN, ROCHELLE, 2014; FREEMAN et al., 2014)
membrana-criogenia	40% CO ₂ , 60% CH ₄	95,5	99	(SHAO et al., 2012)
baixa temperatura-membrana-criogenia	13% CO ₂ , 73,4% N ₂ , 4,6% O ₂ , 9% H ₂ O	90	95	(SCHOLES et al., 2013)
	13,5% CO ₂ , 70,1% N ₂ , 3,7% O ₂ , 11% H ₂ O	90	98	(ZHAO, PRIMABUDIA, STOLTEN, 2014)
	15% CO ₂ , 85% N ₂	90	-	(SREENIVASULU et al., 2015)

Fonte: SONG et al. (2018).

Um estágio de separação por membrana pode ser combinado em série ou em paralelo com uma unidade de absorção tradicional, ou seja, uma coluna de absorção e outra de recuperação, representados pela Figura 12. FREEMAN et al. (2014) realizou estudos com essas duas configurações, chegando a conclusão de que foi possível reduzir os custos de regeneração do solvente, com a configuração em série, e redução do tamanho da unidade de absorção pela metade, com a configuração em paralelo.

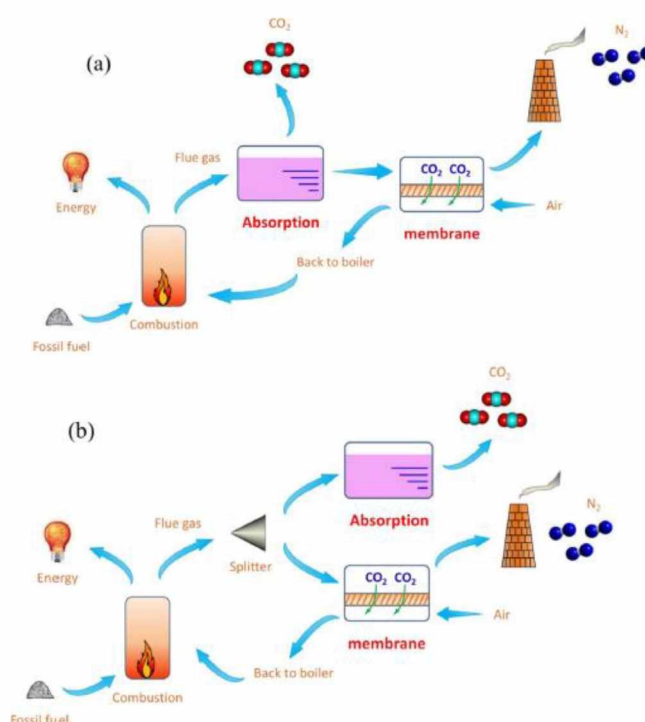


Figura 12 - Arranjos em série e em paralelo do processo de absorção mais membrana
Fonte: SONG et al.(2018), modificado.

LIU e SONG (2017) propuseram uma separação, onde a alimentação contendo o dióxido de carbono a ser capturado é resfriado antes de alimentar a membrana que, em seguida, passa por uma destilação criogênica para se obter CO₂ líquido. A figura 13 mostra a comparação que os autores fizeram entre os resultados desse modelo proposto com outros dois processos, separação por membrana em três estágios e outro híbrido, de membrana e criogenia. Os três processos possuem recuperação de 90%, porém, a partir da Figura 13 e da tabela 9, respectivamente, o modelo proposto pelos autores possui concentração final de CO₂ maior e custo de investimento menor que os outros processos. No processo híbrido, a membrana possui seletividade (CO₂/N₂) de 80 e permeação de 143 GPU, enquanto que nos três estágios de membrana, a seletividade (CO₂/N₂) é de 27 com permeação de 292 GPU.

Tabela 9 - Estimativa de custos para os três processos.

Custos (x10 ⁶ US\$)	3 estágios de membrana	Processo proposto	Membrana-criogenia
Compressores	100	100	500
Módulo de membrana	450	150	150
Trocadores de calor	-	79	14
Bombas	30	12	12
Turbinas	-	-	100
Total de investimento	580	364	799

Fonte: LIU; SONG (2017).

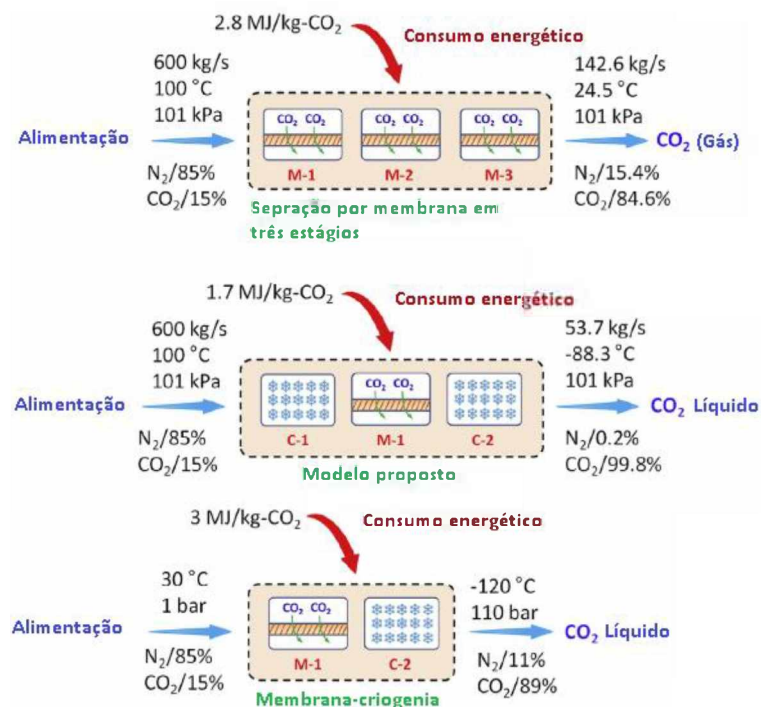


Figura 13 - Comparação entre os três processos diferentes
Fonte: LIU; SONG (2017), modificado.

4 - CONCLUSÃO

Sendo sintetizada a partir de vários materiais e podendo ser aplicada de forma ampla nas operações, as membranas possuem uma aplicação bastante flexível nos processos de captura e separação de dióxido de carbono. Em comparação com a absorção por solvente, a separação e captura de CO₂ utilizando membranas ainda é uma tecnologia recente, porém apresenta um grande potencial na redução de custos, além de ser menos agressiva ao meio ambiente.

Embora exista esse potencial, as propriedades de seletividade e permeabilidade das membranas atuais ainda são baixas, impedindo sua aplicação em grande escala. Outro grande desafio são poucos estudos envolvendo simulações em condições reais de operação, ou seja, a presença de outros gases e perturbações no processo, por exemplo, podem resultar em gastos adicionais e redução da eficiência. Porém, mesmo nesse cenário, os estudos atuais são bem otimistas com relação à próxima geração de membranas, possuindo propriedades melhores com possibilidade de aplicação em condições reais de operação.

A curto prazo, os processos híbridos com membranas podem ser uma alternativa viável para redução de gasto energético e melhoria na eficiência dos processos em operação, apresentando um potencial maior que processos envolvendo exclusivamente membranas.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, R. A., Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas. **Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE** – Rio de Janeiro, 2009.
- ANWAR, M. N. et al. CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 131-144, 2018.
- ARAÚJO, Ofélia de Queiros F.; Pinto, Diego Di Domenico; Medeiros, José Luiz de. **Curso de Membranas. Módulo I: Conceitos Básicos**. CIN, 2009.
- BALLINGER, B.; MOTUZAS, J.; SMART, S., et al., Palladium cobalt binary doping of molecular sieving silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 185–191, 2014.
- BATTERSBY, S.; TASAKI, T.; SMART, S., et al., Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation. **Journal of Membrane Science**, v. 329, p. 91–98, 2009.
- BELAISSAOUI, B.; FAVRE, E. Membrane Separation Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: State of the Art and Critical Overview. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies**, v. 69, No. 6, 2014.
- BENSON, S.M.; COLE, D. R. CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. **Elements**, v. 4, p. 325, 2008.
- de VOS, R. M.; VERWEIJ, H., Improved performance of silica membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, 1998, v. 143, p. 37–51, 1998.
- DING, J.; LIN, Y. T.; ROCHELLE, G. T. Optimization of stripping concentrated piperazine over a wide range of rich loading. **Energy Procedia**, v. 63, p. 1842–1853, 2014.
- FAVRE, E. et al., Hybrid membrane cryogenic process for post-combustion CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 415, p. 424–434, 2012.
- FREEMAN, B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. **Macro molecules**, v. 32, p. 375–380, 1999.
- FREEMAN, B. et al., Hybrid membrane-absorption CO₂ capture process. **Energy Procedia**, v. 63, p. 605 – 613, 2014.
- GISSLER, S.; JORDAN, L.; COSTA, J. C. D. D., et al., Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction. **Separation and Purification Technology** 2003, v. 32, p. 255–264, 2003.
- HASSE, D.J.; KULKARNI, S.S.; CORBIN, D.R.: US2003089227. Gas separation membrane with organosilicon-treated molecular sieve (2003).

ISMAIL, A. F. et al., **Understanding the Solution-Diffusion Mechanism in Gas Separation Membrane for Engineering Students**. *Regional Conference on Engineering Education*, Dezembro, 2005, Malaysia.

JI, G.; ZHAO, M. **Membrane Separation Technology in Carbon Capture. Recent Advances in Carbon Capture and Storage**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/65723>>. Acesso em 20 Setembro de 2018.

KHALILPOUR, R. et al., Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 286–300, 2015.

KIM, J. H.; LEE, Y. M., Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 193, p. 209-225, 2001.

LEE, S.; BINNS, M.; KIM, Jin-Kuk, Automated process design and optimization of membrane-based CO₂ capture for a coal-based power plant, **Journal of Membrane Science**, v. 563, p. 820-834, 2018.

LI, S. et al. Hybrid membrane/absorption process for post-combustion CO₂ capture **Final Technical Report**, 2014.

LIU, Q.; SONG, C. et al., Reducing the energy consumption of membrane-cryogenic hybrid CO₂ capture by process optimization, **Energy**, v. 124, p. 29-39, 2017.

LUIS, P. et al. Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 419-448, 2012.

MAAS, P. et al., Energetic and economic evaluation of membrane-based carbon capture routes for power plant processes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 44, p. 124–139, 2016.

MANOVIC, V. et al. A review of developments in carbon dioxide storage. **Applied Energy**, v. 208, p. 1389-1419, 2017.

MASSOOD, R. T. J. S. Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-Fired Power Plants. **U.S. Department of Energy-National Energy Technology Laboratory**: Nov, 2007.

MERKEL, T. C.; LIN, H.; WEI, X.; BAKER, R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 359, p. 126–139, 2010.

MOULLEE, Y. L. et al., Development of a CO₂ capture process based on ammonia solvent and a dedicated composite hollow fiber membrane contactor. **Energy Procedia**, v. 63p. 651–658, 2014.

MUSSATI, S. F. et al., Optimization of multi-stage membrane systems for CO₂ capture from flue gas, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 53 p. 371–390, 2016.

- RAO, A. B.; RUBIN, E. S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 4467-75, 2002.
- ROEDER, V.; KATHER, A. Part Load Behaviour of Power Plants with a Retrofitted Post-combustion CO₂ Capture Process. **Energy Procedia**, v. 51, p. 207-16, 2014.
- ROUSSANALY, S.; ANANTHARAMAN, R., Cost-optimal CO₂ capture ratio for membrane-based capture from different CO₂ sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 618–628, 2017.
- SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em Materiais Híbrido. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, p. 112-130, 2014.
- SCHOLLES, C. A. et al., Competitive membrane—cryogenic post-combustion carbon capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 341–348, 2013.
- SHAO, P. et al., Design and economics of a hybrid membrane–temperature swing adsorption process for upgrading biogas. **Journal of Membrane Science**, v. 413, p. 17–28, 2012.
- SONG, C. et al. Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 215-231, 2018.
- SREEDHAR, I.; VAIDHISWARAN, R; KAMANI, B. M.; VENUGOPAL, A. Process and engineering trends in membrane-based carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 659–684, 2017.
- SREENIVASULU, B. et al., A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 41, p. 1324–1350, 2015.
- VERMA, M. et al. Effect of global warming on sea level rise: A modeling study. *Ecological Complexity*, v. 32, p. 99-110, 2017.
- VLUGT, T. J. H. et al., **State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids**. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 51, p. 8149–8177, 2012. Disponível em <[dx.doi.org/10.1021/ie3003705](https://doi.org/10.1021/ie3003705)> Acesso em 25 Setembro de 2018.
- WANG, Z., FANG, M. X., YAN, S. P., YU, H., WEI, C. C., LUO, Z.Y., Optimization of blended amines for CO₂ absorption in a hollow-fiber membrane contactor. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 52, p. 12170 – 12182, 2013.
- YANG, H. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14–27, 2010.
- YOSHIOKA, T.; NAKANISHI, E.; TSURU, T., et al., Experimental studies of gas permeation through microporous silica membranes. **AIChE. Journal**, v.47, p. 2052–2063, 2001.

ZHAI, H.; RUBIN, E. S. Techno-Economic Assessment of Polymer Membrane Systems for Post combustion Carbon Capture at Coal-Fired Power Plants. **Environ. Sci. Technol.**, v. 47, p. 3006–3014, 2013.

ZHANG, H.Y. et al., Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 308, p. 162 – 170, 2008.

ZHAO, L. et al., A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants, **Energy Procedia**, v. 114, p. 650 – 665, 2017.