

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

VÂNIA MARIA TRENTIN

**APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS**

**CAXIAS DO SUL
2017**

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

VÂNIA MARIA TRENTIN

**APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito parcial para a obtenção de grau de mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Orientador Prof. Dr. Lademir Luiz Beal

**CAXIAS DO SUL
2017**

T795a Trentin, Vânia Maria

Aplicação da Tecnologia de Membranas Poliméricas para Purificação de Biogás / Vânia Maria Trentin. – 2017.

97 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, 2017.

Orientação: Lademir Luiz Beal.

1. Alternativas energéticas. 2. Purificação de Biogás. 3. Membranas Poliméricas. I. Beal, Lademir Luiz, orient. II. Título.

VÂNIA MARIA TRENTIN

**APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito para a obtenção de grau de mestre em Engenharia e Ciências Ambientais. Orientador Prof. Dr. Lademir Luiz Beal.

Caxias do Sul, 27 de outubro de 2017.

Banca Examinadora:

Prof^o. Dr. Lademir Luiz Beal
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof^o. Dr. Geraldo Antônio Reichert
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof^o. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda
Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS)

Dedico essa dissertação aos meus pais Selmo e Maria, por sempre me apoiarem em minhas escolhas. Ao meu namorado Daniel e aos queridos amigos que estiveram comigo ao longo de minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me concedido tantas oportunidades e por ter colocado tantas pessoas boas em meu caminho.

A minha família, que sempre apoiou em meus estudos e ao meu namorado, Daniel Rossato Pedroni, por sempre se preocupar com o desenvolvimento desta pesquisa, compreender minhas ausências, e trazer alegrias nos dias de preocupação.

Ao meu orientador Dr. Lademir Luiz Beal, obrigada por ter me confiado e dado esta a oportunidade de desenvolver o mestrado, foste o mediador de um sonho, o qual não teria realizado sem a sua ajuda.

A empresa Petrobrás, por ter confiado a Universidade de Caxias do Sul este projeto, de forma a evoluir em conhecimento e também oportunizando a formação de profissionais. As empresas Sulgás, Ecocitrus na pessoa do Sr. Albari Azevedo, Marcelo e Evandro, por disporem do espaço, equipamentos e tempo, contribuindo com o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM), através da Prof^ª. Dra. Mara Zeni Andrade, que disponibilizou o Laboratório para a realização dos ensaios, além de contribuir com seu conhecimento sempre que necessário. A querida Joce Duarte, toda a minha gratidão, pelo tempo que você sempre disponibilizou para me ajudar, pelo conhecimento que nunca hesitou em dividir, pelos conselhos e por me ajudar sempre nas adversidades encontradas. Eu não teria chegado até aqui sem a sua ajuda.

Às minhas estimadas colegas de mestrado Cassiane, Camila, Vanessa, Letícia, aos bolsistas do Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM) que sempre me ajudaram, Fernando Missiaggia, Gabriela Polo, Daniela Cecatto, Thays Varela, Isa Zambom, Daiane Lodi, Henrique Giroto, sem vocês não teria conseguido. Muito Obrigada!

A Eng^ª Juliane Azevedo, obrigada por ser essa pessoa incrível que Deus me permitiu conhecer. Obrigada pela dedicação e pelas vezes que abriu mão de teu almoço e intervalo para me ajudar nos ensaios. Pelos momentos de descontração e por todo apoio que me deste. Obrigada ao Sr. Ilásio e Sra. Maria Inês Azevedo pela calorosa acolhida quando precisei de vocês.

Às minhas queridas amigas Juliana Bettiol, Mariele Pedroso e Carem Miotto, por compreenderem minha ausência, pelo companheirismo, paciência e por me ajudarem sempre! A todos aqueles que, de uma forma ou outra contribuíram com suas experiências, conhecimento ou apenas com sua amizade para que eu chegasse a mais essa etapa.

“A dúvida é o principio da sabedoria.”
Aristóteles

RESUMO

A elevada dependência de combustíveis fósseis para o abastecimento das necessidades energéticas mundiais vem causando inúmeros problemas ambientais, principalmente relacionados às mudanças climáticas, devido à crescente emissão de gases poluentes ao meio ambiente. Nesse contexto, surge a necessidade emergente de busca por fontes de energia renováveis para atender a demanda mundial. O biogás, proveniente da digestão anaeróbia de biomassa, torna-se uma alternativa promissora em relação às energias não renováveis existentes. No entanto, para que o biogás possa ser aproveitado na forma de energia e calor, se faz necessário sua purificação, a fim de remover as impurezas e aumentar sua eficiência. A introdução no mercado industrial de tecnologias de separação de gases, mais especificamente, do uso de membranas, é um dos meios de melhorar os processos de geração de energia alternativa que podem ser utilizadas posteriormente, com o mínimo impacto ao ecossistema natural, no qual o ser humano encontra-se inserido. Nesse contexto, no presente trabalho, foi realizada a caracterização de membranas poliméricas comerciais por meio de diferentes métodos de análise, a fim de se conhecer as propriedades morfológicas do material para aplicação em processos de purificação de gases. Foram realizados ensaios de permeação em escala laboratorial e em escala industrial, utilizando membranas comerciais de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e, de Polisulfona (PSf) desenvolvidas pelo Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais (UCS), a fim de avaliar a permeabilidade e a capacidade seletiva das membranas para a finalidade desejada. Para os ensaios em escala laboratorial, foram utilizados gases puros e misturas padrão de CO₂ e CH₄. Em planta industrial, foi utilizado biogás pré-tratado de digestão anaeróbia de produtos alimentícios. As membranas foram caracterizadas por Tg, DSC, FTIR, MEV e, quanto a permeabilidade e seletividade. As análises da membrana comercial (PDMS) mostrou que a camada suporte é composta de poliéster e não de Polisulfona conforme especificação do fabricante. A membrana PSf 10'E apresentou a maior permeabilidade ao CH₄ puro (122,8 Barrer) enquanto a PSf 20'E apresentou maior permeabilidade para CO₂ puro (307,0 Barrer). A membrana de PDMS destacou-se com a maior permeabilidade, com variação de 3164 a 12065 Barrer. Os ensaios de permeação utilizando membranas de PDMS apresentaram os melhores resultados na separação de gases (melhor seletividade) a 6,0 kgf.cm⁻² em laboratório, onde foi obtido foi de 9,7 mols de CO₂ e de 0,10 mols de CH₄ no permeado para a mistura padrão 70%CH₄ e 30% CO₂. Em escala industrial, não foi possível obter resultados devido a presença de H₂S na alimentação, bem como de sujidades, que provocaram o fenômeno de *fouling*, além da oxidação dos materiais poliméricos e ruptura da membrana de PDMS.

Palavras-chaves: Alternativas energéticas. Purificação de biogás. Membranas poliméricas.

ABSTRACT

The high dependence on fossil fuels to supply the world's energy needs is causing serious environmental problems which are mainly related to climate change, due to the increased greenhouse gas emissions. In this context, the need to pursue emerging renewable energy sources to meet the existing demand arises. The biogas generated from the anaerobic digestion of biomass emerges as a promising alternative to the current non-renewable energy sources. However, so that the biogas can be used as energy and heat its purification becomes necessary in order to remove the impurities and to increase its efficiency for use. The establishment of gas separation technologies on the industrial market, specially the membranes processes, can be one way to improve the alternative energy generation processes. This energy can be used later with minimum impact to the natural ecosystem, where the human being is inserted. Given the background, in this work the characterization of polymeric commercial membranes was performed. Different analytical methods were used in order to know the morphological properties of the polymeric material for the use in gas purification processes. Gas permeation experiments were conducted using in laboratory and industrial scale permeation tests using commercial membranes of poly (dimethylsiloxane) (PDMS) and Polysulfone developed by the Laboratory of Research in Materials Chemistry (UCS) in order to evaluate permeability and selectivity of the membranes for the desired purpose. For laboratory scale tests, pure gases and standard mixtures of CO₂ and CH₄ were used. In an industrial plant, raw biogas of anaerobic digestion were used. The membranes were characterized by TGA, DSC, FTIR and MEV and as to permeability and selectivity. Commercial membrane analysis (PDMS) showed that the backing layer is composed of polyester and not Polysulfone as specified by the manufacturer. PSf 10'E membrane presented the highest permeability to pure CH₄ (122.8 Barrer), while PSf 20'E showed the highest permeability to pure CO₂ (307,0 Barrer). The PDMS membrane was highlighted with a higher permeability, ranging from 3.164 to 12.065 Barrer. The permeability tests using PDMS membranes showed the best results in the gas separation (better selectivity) at 6.0 kgf.cm⁻² in laboratory scale, where it obtained 9.7 mols of CO₂ and 0.10 mols of CH₄ in the permeated for analysis with standard gas mixture 70% CH₄ and 30% CO₂. In the industrial scale, it was not possible to obtain results due to the presence of H₂S in the feed as well dirt, which caused the fouling phenomenon, besides the oxidation of the polymeric materials and rupture of the PDMS membrane.

Keywords: Energy alternatives. Biogas purification. Polymeric membrane.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C	graus celsius
Å	Angstrom
A	Área da membrana (cm ²);
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
D	Coefficiente de difusão do gás no polímero, termo cinético (cm ² .s ⁻¹);
Di	Coefficiente de difusibilidade (cm ² .s ⁻¹);
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
e	Espessura da camada da membrana (cm);
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GN	Gás Natural
GNV	Gás Natural Veicular
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
J _i	Fluxo do componente “i” (cm ³ .cm ⁻² .s ⁻¹);
l	Espessura da membrana (cm);
LATAM	Laboratório de Tecnologias Ambientais
LPQM	Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais
m/v	massa por volume
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MT CO ₂ - eq	Milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente
Mtep	Mega tep (10 ⁻⁶ toneladas equivalentes de petróleo)
MW	Megawatt
MWh	Megawatt-hora
N ₂ O	Óxido Nitroso
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₃	Amônia
nm	nanômetro
Nm ³	Normal metro cúbico

O ₂	Oxigênio
p	pressão (Kgf. cm ⁻²)
P	coeficiente de permeabilidade (Barrer).
p ₁	pressão parcial de “i” entre o lado de maior pressão do módulo de membrana (atm);
p ₂	pressão parcial de “i” no lado de menor pressão do módulo de membrana (atm);
PDMS	poli (dimetilsiloxano)
Pi	coeficiente de permeabilidade “i” através de membranas densas (Barrer) sendo:
ppm	partes por milhão
PSf	Polisulfona
S	coeficiente de sorção do gás, termo termodinâmico (cm ⁻³ . cm ⁻³ . atm ⁻¹ - CNTP);
Si	coeficiente de solubilidade (cm ⁻³ .cm ⁻³ .atm ⁻¹ - CNTP).
SO ₂	Sulfeto de hidrogênio
t	tempo (s);
tep	tonelada equivalente de petróleo
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão (<i>melting temperature</i>)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
V	volume (cm ³);
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis (<i>volatile Organic Compounds</i>)
Vol.	volume
ΔP	diferença de pressão na alimentação e na saída do gás (cmHg).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oferta interna de energia elétrica por fonte no Brasil no ano de 2016	23
Figura 2 - Transformação de biomassa em fontes de energia e de calor.....	26
Figura 3 - Sequência metabólica da digestão anaeróbia.....	27
Figura 4 - Processo de purificação de gases antes da sua injeção na rede de gás	31
Figura 5 – Transporte em membranas porosas e densas	36
Figura 6 - Representação da seção transversal das diferentes morfologias de membranas	36
Figura 7 – <i>Fouling</i> em membranas poliméricas.....	38
Figura 8 - Esquema representando a separação de gases por membranas	39
Figura 9- Fórmula estrutural do Poli (dimetil siloxano).....	41
Figura 10 - Estrutura molecular do poliéster.....	41
Figura 11 - Estrutura molecular da Polissulfona.....	41
Figura 12 – Modelos de Transporte para membranas porosas	43
Figura 13 - Modelos de Transporte para membranas densas	43
Figura 14 – Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas.....	48
Figura 15 - Amostras da membrana acopladas ao MEV Mira 3	50
Figura 16 - Sistema de permeação de gases.....	51
Figura 17 – <i>Fouling</i> na membrana de PSf 10'E. Magnificação de 4,0x.	87
Figura 18 – <i>Fouling</i> e fratura na membrana de PDMS.....	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Especificações do Biometano	29
Quadro 2 - Materiais que compõe membranas para separação de gases.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia e gás de aterro	28
Tabela 2 -Valores de permeabilidade e seletividade encontrados na literatura.....	46

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. CENÁRIO ENERGÉTICO NO BRASIL	22
3.2. PRODUÇÃO DE ETANOL.....	24
3.3. DIGESTÃO ANAERÓBIA E GERAÇÃO DE BIOGÁS.....	25
3.4. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE GASES.....	30
3.5. TECNOLOGIA POR MEMBRANAS.....	32
3.6. MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	34
3.6.1. Morfologia de membranas.....	35
3.6.2. Preparo de membranas poliméricas por inversão de fases.....	37
3.6.3. Limitações nas membranas poliméricas.....	37
3.7. SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS.....	39
3.7.1. Mecanismos de transporte de gases	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. MATERIAIS	47
4.2. MÉTODOS.....	48
4.2.1. Preparo das membranas de polisulfona	48
4.2.2. Caracterização das membranas	48
4.2.3. Espectroscopia de infravermelho – FTIR	49
4.2.4. Análise termogravimétrica (Tg).....	49
4.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
4.2.6. Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	49
4.2.7. Ensaio de permeação de gases.....	50
4.2.8. Ensaio de permeação em escala industrial	52
4.2.9. Microscópio óptico.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. ARTIGOS SUBMETIDOS	53
5.2. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL.....	86

6. CONCLUSÕES.....	89
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	91
8. REFERENCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

Os efeitos das mudanças climáticas vêm ganhando maior atenção por parte da sociedade, órgãos governamentais e organizações, uma vez que de acordo com estudos encontrados na literatura, as temperaturas globais podem aumentar entre 1,4 e 5,8 °C até 2100, caso não sejam aplicadas políticas eficazes com relação a essas mudanças.

O incremento da temperatura global é resultado dos elevados níveis de emissões atmosféricas, os quais vêm causando diversos efeitos negativos sobre todo sistema terrestre como o derretimento das geleiras, a elevação dos níveis de água dos oceanos, a perda de biodiversidade, redução da produtividade de culturas agrícolas, acentuação de fenômenos meteorológicos, entre outros.

Uma das principais causas dessas alterações globais dá-se pelo elevado uso de combustíveis fósseis como o gás natural, gasolina, óleo diesel entre outros que, desde a Revolução Industrial iniciada no século XVIII, tem contribuído expressivamente para emissão de gases na atmosfera, intensificação do efeito estufa e o aquecimento global.

A partir dessa problemática, é primordial buscar novas alternativas que venham atender o mercado energético, com o menor impacto ambiental e maior eficiência possível.

Nesse contexto, as energias renováveis vêm a contribuir de forma única para o desenvolvimento ambiental, econômico e social, por se tratarem de fontes energéticas limpas, seguras e inesgotáveis. Assim, energias renováveis são aquelas que oferecem o menor risco ao meio ambiente e elevada eficiência, como àquelas geradas a partir de energia solar, eólica, geotérmica, das marés e ondas, resíduos e biomassa.

Dentre as fontes citadas, a utilização de resíduos resultante de processos de fabricação de açúcar e etanol, a vinhaça, torna-se uma alternativa bastante promissora, devido ao seu potencial energético quando submetido à digestão anaeróbia, a qual se obtém como subproduto o biogás. Além disso, atualmente, esses resíduos são descartados muitas vezes de forma inadequada diretamente em solo agrícola, podendo ocasionar, devido a sua elevada carga orgânica e excesso de nutrientes, a acidificação do solo, e contaminação dos recursos hídricos. A partir do tratamento desses resíduos pela digestão anaeróbia, esse material diminui seu potencial poluidor podendo ser disposto na agricultura sem comprometer o ambiente e ainda pode ser fonte de energia para abastecimento de veículos automotores, gás natural em redes de distribuição e outras finalidades energéticas.

O biogás bruto contém além do metano, gás de interesse, uma série de outras impurezas, como sulfeto de hidrogênio, vapor de água, dióxido de carbono entre outros compostos que podem comprometer o processo de combustão. Assim, para que o biogás gerado possa ser efetivamente utilizado como gás natural e combustível, é necessário que este seja purificado de forma a eliminar impurezas, obtendo como produto final um gás a maior concentração de metano puro, denominado biometano.

A Resolução ANP nº 08/2015, estabelece as especificações para o biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris, onde é exigida uma concentração mínima de 96,5% mol de metano para uso veicular, residencial e industrial.

A Resolução ANP nº 685/2017 por sua vez, estabelece as especificações do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto, onde é exigida uma concentração mínima de 90,0% mol de metano para os mesmos fins em todo o território nacional.

Nesse contexto, o presente estudo trata especificamente desta etapa de purificação de biogás a biometano, pelo uso da tecnologia de membranas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é testar e avaliar a utilização de membranas poliméricas na purificação de biogás a biometano.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos têm-se:

- caracterizar a membrana polimérica comercial;
- separar o gás metano (CH_4), do dióxido de carbono (CO_2), contido no biogás;
- verificar a eficiência da membrana comercial com substrato poroso de Poliéster e recobrimento de PDMS na separação dos gases;
- determinar a eficiência de membranas de Polisulfona (PSf) desenvolvidas pelo Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul;
- avaliar a eficiência na separação dos gases e a possibilidade da utilização das membranas em aplicações industriais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento da população mundial encontra-se em rápido crescimento e com isso a necessidade de produção de mais bens e insumos para atender as necessidades humanas. De acordo com Adewole et al. (2013), com o aumento dessa demanda haverá um aumento equivalente no consumo geral de energia de aproximadamente 15 TW mensurada para uma população de 6,8 bilhões no ano de 2010, para 40 TW estimados para uma população de 9,2 bilhões de pessoas até o ano de 2050. Como consequência, ter-se-á sérios problemas relacionados aos gases de efeito estufa e as mudanças climáticas, caso não sejam tomadas medidas emergentes relacionadas à utilização de combustíveis, principalmente de origem fóssil.

De acordo com Halder, Paul e Beg (2014), a utilização de energia é fundamental para manutenção do desenvolvimento de todos os países. Nesse contexto, as fontes de energia fósseis têm sido mais utilizadas, implicando em um rápido incremento de CO₂, CH₄ e outros gases na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global. (SEBRI; BEN-SALHA, 2014).

A produção mundial de combustíveis de origem fóssil atingiu 79,0% do total das fontes de energias produzidas (NASIR et al., 2013). Por outro lado, 88,0% da demanda energética mundial é atendida pelos combustíveis fósseis, o que mostra a forte dependência desta fonte de energia a nível mundial. (AJEEJ et al., 2015).

A preocupação com o uso de combustíveis fósseis ocorre devido aos atuais níveis de emissões atmosféricas e a liberação de compostos tóxicos, que contribuem para o aquecimento global como CO₂, responsável por 76,7% do efeito estufa, seguido pelo CH₄ com 14,37%, N₂O com 7,9%, outros gases que correspondem a 1,1% de contribuição. (JINGURA; MATENGAIFA, 2009; RAO et al., 2010; SCHOLETS et al., 2010; ZUBERI; ALI, 2015). Além disso, a presença desses gases na atmosfera pode causar diversos problemas de saúde pública, como doenças respiratórias e alérgicas. O esgotamento desse recurso natural para uso como combustível, também é um fator preocupante, uma vez que as fontes de energia advindas do petróleo ainda são as mais utilizadas.

Nesse contexto, as fontes renováveis de energia desempenham um papel crucial na redução das emissões de gases de efeito estufa, tendo um papel vital fundamental na meta global de 50% de redução de CO₂ até 2050. (SEBRI; BEN-SALHA, 2014).

Dois dos componentes mais comuns a nível nacional e internacional nas políticas de mitigação para gases do efeito estufa são: uso de energias e tecnologias limpas, e uso de produtos e serviços energeticamente eficientes. (ADEWOLE et al., 2013).

Dentre as alternativas existentes, a utilização de resíduos da biomassa tem sido atraente na premissa que pode ser convertida em diferentes formas de energia como calor, vapor, eletricidade, hidrogênio, biogás, etanol e metanol.

De acordo como a Agência Nacional de Energia Elétrica (BRASIL, 2002), a biomassa pode ser considerada como todo recurso renovável que provêm de matéria orgânica, seja de origem vegetal ou animal, tendo como objetivo a produção de energia. Trata-se de uma opção econômica que requer baixo investimento de capital e que atualmente contribui com cerca de 10-14% da oferta de energia do mundo. (RAO et al., 2010). De acordo com Jingura e Mantegaifa (2009), o combustível obtido a partir da biomassa, atende 14% das necessidades de energia à nível mundial e 11,0% das necessidades energéticas do Brasil (EPE, 2016). Além disso, a utilização desse tipo de combustível a partir de resíduos de biomassa possui uma quantidade pouco significativa de enxofre, não contribuindo para a chuva ácida, e ainda, oferecendo uma redução significativa da emissão de gases que contribuem para o efeito estufa. (CAI; LIU; DENG, 2008).

A conversão de biomassa em energia resulta ainda, em uma redução significativa no volume de lodo digerido podendo ser utilizado como fertilizante em áreas rurais com menor periculosidade ao meio ambiente (RAO et al., 2010), uma vez que compostos orgânicos complexos e de elevada carga orgânica são convertidos em compostos mais simples e, portanto, mais estáveis para disposição no solo.

Além disso, a biomassa é uma fonte de energia facilmente encontrada, já que se trata de resíduos culturais existentes em grande escala no Brasil e que, atualmente, não possuem uma destinação adequada, sendo dispostos no solo muitas vezes sem controle e monitoramento. Essa disposição inadequada pode ocasionar diversos problemas ambientais, principalmente a contaminação do solo e recursos hídricos, devido à elevada carga de nutrientes presentes neste material.

Estima-se que essa fonte energética possa atender até o próximo século 50,0% da demanda mundial em substituição aos combustíveis fósseis. (HALDER; PAUL; BEG, 2014).

Na Europa, a capacidade total instalada para produção de biogás cresceu de 10.000 Nm³·h⁻¹ (gás bruto) em 2001 para mais de 160.000 Nm³·h⁻¹(gás bruto) em 2011. Na Suécia, o uso de biogás purificado como combustível veicular aumentou de 20% da produção total de biogás em 2006 a cerca de 50% em 2011. No entanto, observa-se que o processo de geração e otimização do biogás a biometano é pequeno, quando comparado com a elevada demanda existente. (LI et al., 2015).

Embora promissora, a energia a partir da biomassa deve ser avaliada do ponto de vista da finalidade de uso para que se possa obter um produto final eficiente que atenda as necessidades de mercado. Assim, a natureza dos resíduos utilizados, e as condições operacionais durante a digestão anaeróbia, definirão a composição química do biogás para sua utilização e comercialização. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

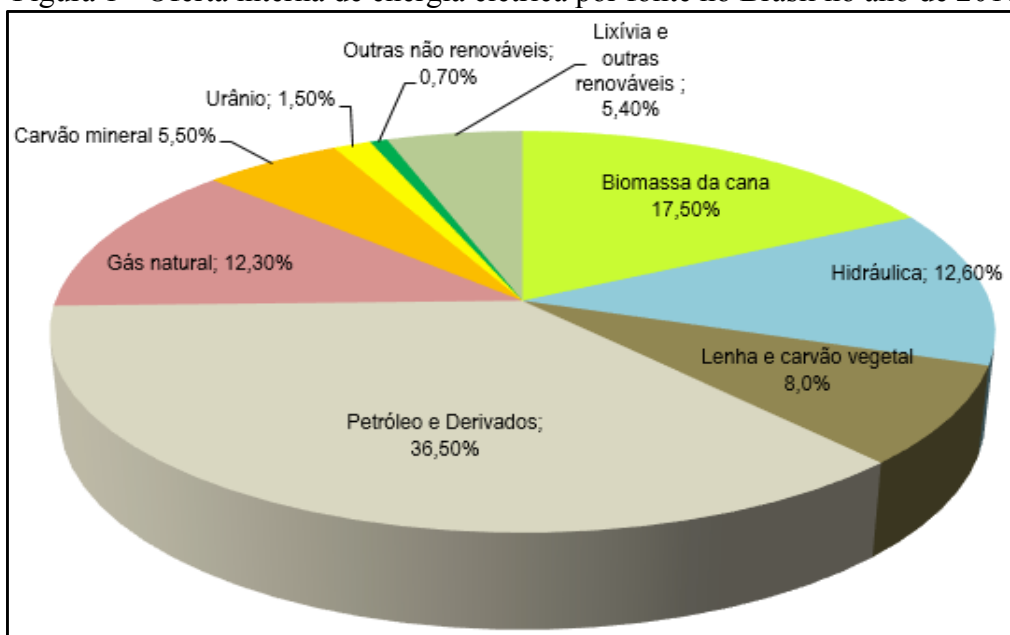
3.1. CENÁRIO ENERGÉTICO NO BRASIL

Segundo o Relatório Energético Nacional de 2017 com ano base de 2016 (EPE, 2017), a oferta total de energia demandada no país atingiu 288,3 Mtep (megatep - 10^6 toneladas equivalente de petróleo), registrando uma redução de 3,8% em relação ao ano de 2015. Esta queda foi influenciada pelo enfraquecimento da atividade econômica em que o PIB Nacional contraiu 3,6% e decaimento de 5,6% na oferta interna de petróleo e derivados, em consequência do superávit nos fluxos de exportação e importação destas fontes energéticas, somado ao recuo de 13,2% do gás natural.

Ao contrário, houve um avanço na oferta interna de energia elétrica de 4,0 TWh (0,7%) em relação a 2015, consequência do crescimento de 18,7% da importação de Itaipu. Após quatro anos de estresse hídrico, as condições hidrológicas foram favoráveis, aumentando a energia hidráulica disponibilizada, com acréscimo de 7,0% em relação ao ano anterior. (EPE, 2017).

O aumento da oferta hídrica, aliado à expansão da geração eólica, contribuiu para o avanço da participação de energias renováveis na matriz elétrica de 75,5% para 81,7%, com queda na geração térmica a base de derivados de petróleo e gás natural. A geração eólica teve um crescimento de 54,9% atingindo uma produção de 33,5 TWh. A potência eólica atingiu 10.124 MW, expansão de 32,6%.(EPE, 2017). Na Figura 1 a oferta energética no Brasil é apresentada.

Figura 1 - Oferta interna de energia elétrica por fonte no Brasil no ano de 2016



Fonte: Adaptado de EPE (2017).

O consumo final energético e não energético, teve decréscimo 2,2% em relação ao ano anterior. O setor industrial teve recuo de 1,1% e redução de 0,9 milhões de tep, o que ocorreu devido ao baixo desempenho da atividade industrial (variação negativa de 4,7% em relação ao ano anterior) impactou o consumo energético de quase todos os segmentos. O setor de transporte apresentou redução de 1,4 milhões de tep, provocando queda de 0,7% do consumo de óleo diesel. (EPE,2017).

De acordo com o Relatório Energético Nacional (EPE, 2017), a redução no setor energético foi de 1,5 milhões de tep. O setor também registrou uma queda de 14,8% no consumo de derivados de petróleo, devido a diminuição das atividades de refino. Em 2016, o consumo final de eletricidade registrou uma queda de 0,9%. Os setores que mais contribuíram para esta redução foram o industrial (-1,3%) seguido pelo energético (-7,7%) e comercial (-2,4%).

O total de emissões antrópicas no ano de 2016 associadas à matriz energética brasileira, atingiu 428,95 milhões de toneladas de CO₂ equivalente (Mt CO₂-eq), sendo 194,3 Mt CO₂- eq, decorrente do setor de transporte. O setor elétrico brasileiro emitiu, em média, 101,3 kg CO₂ para produzir 1 MWh, índice considerado baixo segundo o Relatório de Pesquisa Energética. (EPE,2017).

3.2. PRODUÇÃO DE ETANOL

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar começou a ser desenvolvida mais amplamente na década de 70 como resultado da crise do petróleo, o que impulsionou a busca de combustíveis alternativos. A decisão de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar foi tomada pelo governo federal em 1975, a fim de estimular a produção de álcool e sua utilização em substituição à gasolina pura, reduzindo importações de petróleo.

Em 14 de novembro de 1975 através do Decreto Federal nº 76.593 (BRASIL, 1975), foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), com o objetivo de estimular a produção do álcool, a fim de que as demandas internas e externas pudessem ser atendidas principalmente no ramo automotivo.

De acordo com esse Decreto, em seu artigo segundo, a produção do álcool oriunda da cana-de-açúcar ou de qualquer outro insumo deveria ser incentivada por meio da expansão da oferta de matérias-primas, com ênfase no aumento da produção agrícola, na modernização e ampliação das destilarias existentes e da instalação de novas unidades produtoras.

Assim, nas últimas décadas, a indústria da cana no Brasil influi no cenário energético, econômico e social do país, fazendo do Brasil um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo com cerca de 2/3 utilizados na produção do etanol. (RODRIGUES et al., 2012).

Uma das preocupações da produção de etanol pelas indústrias sucroalcooleiras trata-se da vinhaça produzida como resíduo de processo, a qual embora possa ser utilizada na fertirrigação de cultivos, sabe-se que a mesma, pode vir a causar problemas ao solo devido a sua elevada carga orgânica e as características de baixo pH, fazendo da vinhaça um dos resíduos com elevado potencial poluidor. A falta de técnicas e critérios de disposição final no solo desse resíduo fez com que os órgãos ambientais intensificassem a homologação de leis específicas a fim de restringir a aplicação de vinhaça no solo agrícola, principalmente em áreas de recarga do aquífero ou em áreas próximas a cursos de água. (CALDERANI; LOPES, 2014).

Segundo Eder, Granato e Luiz (2002), a vinhaça como resíduo industrial do setor sucroalcooleiro, tornou-se um grande problema, uma vez que para cada litro de álcool produzido, geram-se de 10 a 14 litros de vinhaça.

De acordo dados obtidos da Revista Nova Cana (2017), no período 2016/2017, a produção de etanol se manteve acima de 27,80 bilhões de litros. Desse total, 11,07 bilhões

foram de etanol anidro, utilizada na mistura com e 16,73 bilhões de litros foram de etanol hidratado.

A partir dessas informações, considerando uma geração média de 12 litros de vinhaça por litro de álcool produzido, pode-se estimar que no período de 2016/2017 foram gerados 32.400.000 m³ de vinhaça a ser destinada de forma adequada como resíduo de processo.

Com a elevada geração de resíduos de vinhaça que por sua elevada carga orgânica necessita ser estabilizada para uso em fertirrigação, os autores Moraes, Zaiat e Bonomi (2015) descrevem que a digestão anaeróbia se destaca como uma alternativa interessante para ser aplicada aos resíduos líquidos de biorrefinarias de cana oferecendo vantagens ambientais e energéticas. Do ponto de vista ambiental, essa tecnologia reduz o teor de matéria orgânica dos resíduos enquanto mantém o teor de nutrientes inorgânicos, podendo ser utilizado na fertirrigação na lavoura de cana. Em relação aos aspectos energéticos, o biogás gerado a partir do processo anaeróbio seria uma fonte de energia alternativa atraente devido ao elevado calor de combustão do metano presente no biogás.

De acordo com Baez-Smith (2006), estudos demonstram que a vinhaça, possui um elevado potencial de aproveitamento energético, já que se obtém como subproduto do processo de digestão o metano (CH₄) e outros gases, produzidos em quantidade suficiente para gerar de 3,6 a 10,6 MW de eletricidade (assumindo 90% de energia térmica).

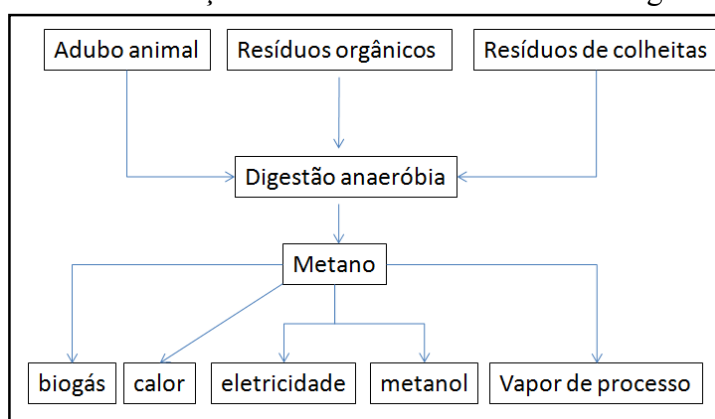
Diante dessas informações o aproveitamento do subproduto das indústrias sucroalcooleiras deve ser estudado, como mais uma alternativa energética, a ser utilizada em substituição às energias não renováveis ainda utilizadas de forma expressiva a nível mundial.

3.3. DIGESTÃO ANAERÓBIA E GERAÇÃO DE BIOGÁS

A produção de biogás através da digestão anaeróbia possui vantagens significativas em comparação com outras formas de produção de bioenergia, uma vez que possui uma elevada eficiência em termos de produção energética. Através deste processo, pode-se reduzir efetivamente as emissões de gases de efeito estufa em relação aos combustíveis fósseis pela utilização dos recursos disponíveis localmente. (AJEEJ et al., 2015).

Na Figura 2 os subprodutos que podem ser obtidos como fonte de energia e calor, através da digestão anaeróbia de diversas fontes como adubo animal, resíduos orgânicos e resíduos de colheitas diversas estão apresentados.

Figura 2 - Transformação de biomassa em fontes de energia e de calor



Fonte: Adaptado de RAO, BARAL, DEV e MUTNURI (2010).

O processo de digestão anaeróbia é o processo de estabilização da matéria orgânica em condições de ausência de oxigênio livre. Ocorre através da ação de microorganismos diversos que degradam a matéria orgânica, e podem ser divididas em cinco etapas principais. (GUNJER; ZHENDER,1983; CHERNICHARO,1997):

1ª- Hidrólise: Constitui a etapa inicial do processo, onde materiais particulados complexos (polímeros) são convertidos em compostos solúveis mais simples (menor massa molar), possibilitando a ação das bactérias fermentativas que absorvem esses compostos através de suas paredes celulares. Essa dissolução ocorre por meio de enzimas extracelulares expelidas pelas bactérias. Na hidrólise, as proteínas são convertidas em aminoácidos, os lipídeos solúveis em ácidos graxos e os carboidratos em açúcares simples.

2ª- Acidogênese: Nesta etapa, os compostos solúveis gerados na fase de hidrólise são assimilados pelas bactérias e convertidos, principalmente, em ácidos graxos voláteis (AGV). São gerados ainda em pequena quantidade álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia, sulfeto de hidrogênio e novas células bacterianas.

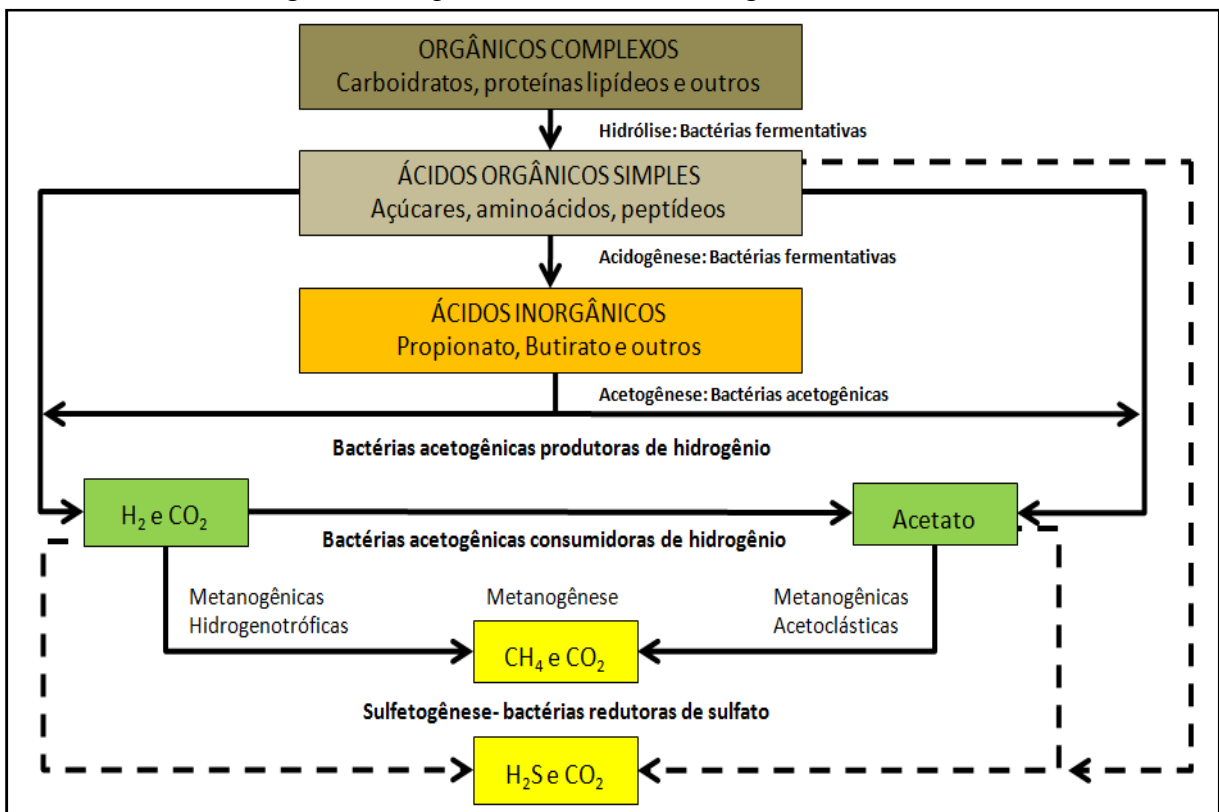
3ª- Acetogênese: Compostos gerados na acidogênese são oxidados e convertidos a hidrogênio, dióxido de carbono e acetato, formando o substrato adequado para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas.

4ª- Metanogênese: Nesta etapa ocorre a conversão dos compostos orgânicos em biogás pela ação das arqueas metanogênicas. As arqueas metanogênicas acetoclásticas, produzem o metano a partir do ácido acético e de compostos que contêm um átomo de carbono; e as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, que metabolizam o hidrogênio e o dióxido de carbono, gerando o gás metano.

5ª- Sulfetogênese: Na quinta e última etapa as bactérias sulforedutoras reduzem o enxofre do seu estado de maior oxidação (+6) e outros compostos sulfurados em sulfetos.

Essas bactérias alimentam-se de diversos substratos, podendo competir com os demais microorganismos. Essa fase pode ou não ocorrer no processo de digestão anaeróbia, sendo que esta somente ocorrerá de forma significativa se houver grande quantidade de sulfato presente no meio. Nesse caso, a produção de metano tende a diminuir e a de gás sulfídrico a aumentar, o que é indesejável do ponto de vista balanço energético do aproveitamento do biogás. Na Figura 3 as etapas da digestão anaeróbia são visualizadas.

Figura 3 - Sequência metabólica da digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de GUNJER, ZEHNDER (1983); CHERNICHARO (1997).

Como produto final do processo de digestão tem-se a geração de biogás, como fonte alternativa de energia. (COELHO; MARTINS; ABREU, 2006; YANG et al., 2014). Cabe salientar que o biogás gerado a partir de digestores anaeróbios é muito semelhante ao que é produzido a partir de aterros, porém com um teor ligeiramente superior de CH_4 . (YANG et al., 2014). Na Tabela 1, é apresentada a composição de biogás gerado através da digestão anaeróbia em comparação ao gás de aterro.

Tabela 1 - Composição do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia e gás de aterro

Composição	Unidade	Digestão anaeróbia	Gás de aterro
CH ₄	Vol %	53-70	30-65
CO ₂	Vol %	30-50	25-47
N ₂	Vol %	02-06	<1-17
O ₂	Vol %	0-5	<1-3
H ₂	Vol %	N.A.	0-3
H ₂ S	ppm	0-2000	30-500
NH ₃	ppm	< 100	0-5

Fonte: Adaptado de YANG, et al. (2014).

Segundo Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011), a forma de operação e o tipo de matéria-prima utilizada na digestão anaeróbia, são fatores determinantes para a composição química do biogás. Este autor, por sua vez, descreve que o biogás bruto contém maiores concentrações de CH₄ (40,0 -75,0%), CO₂ (60,0 a 15,0%) além de traços de outros componentes como H₂O (5,0-10,0%), H₂S (0,005 - 2,0%), siloxanos (0,0-0,02%), hidrocarbonetos halogenados (VOC, <0,6%), NH₃ (<1,0%), O₂ (0,01%), CO(<0,6%) e N₂ (0,0 - 2,0%).

Conforme apresentado, a composição principal do biogás é CH₄, CO₂, e ainda outros componentes desfavoráveis como N₂, O₂, H₂O, H₂S, NH₃. Estes componentes podem causar problemas como, corrosão, toxicidade, e redução do valor do poder calorífico, prejudicando a queima e tornando-o menos eficiente. (RÖHR; WIMMERSTEDT, 1990; COELHO; MARTINS; ABREU, 2006; SCHOLETS et al.,2010; YANG et al., 2014). Além do CO₂, o H₂S pode diminuir o rendimento e vida útil de motores térmicos. (COELHO; MARTINS; ABREU, 2006).

Uma vez que o CH₄ é o constituinte energético do biogás, seu poder calorífico é diretamente proporcional à quantidade de CH₄ presente nesse mesmo gás. O poder calorífico inferior (PCI) do CH₄ é 35.800 kJ.m⁻³.(TCHOBANOGLOUS et al., 2002, apud GOMES, 2010). Um biogás com uma concentração de 60% de CH₄ por exemplo, possui um PCI de 21.480 kJ.m⁻³. Além disso, o CH₄ possui o menor teor de carbono por unidade de massa. Após a combustão, o CH₄ libera aproximadamente 30% menos de CO₂ do que o óleo diesel e, 43% menos CO₂ do que o carvão, podendo ser considerado como a fonte de combustível contendo hidrocarbonetos mais limpa. (GEORGE et al., 2016).

Nesse contexto, a fim de aumentar o poder calorífico e reduzir a presença de componentes indesejáveis ao sistema como CO₂ e H₂S, por exemplo, é de fundamental

importância que o biogás bruto passe por um processo de tratamento para sua purificação. (LI et al., 2015).

O tratamento do biogás à biometano geralmente envolve um processo de limpeza, no qual os elementos indesejáveis à rede de gás natural são removidos, além da remoção de CO₂, ajustando o poder calorífico e a densidade relativa, em atendimento as especificações para utilização de gás natural. Após purificação, o biometano final contém tipicamente 95-97% de CH₄ e 1-3% de CO₂. (GUGLIUZZA; BASILE, 2014).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução nº 08 de 30 de janeiro de 2015 (BRASIL, 2015), define as especificações do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais. A Resolução nº 685 de 29 de junho de 2017 (BRASIL, 2017), por sua vez, define as especificações o biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto para a mesma finalidade de utilização. No Quadro 1 está apresentada as especificações definidas por ambas legislações.

Quadro 1 - Especificações do Biometano

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ANP nº 08/2015		ANP nº 685/2017		
		LIMITE		LIMITE (3)		
		Região Norte Urucu	Demais Regiões	Região Norte	Nordeste	Centro-oeste, Sudeste e Sul
Metano	% mol.	90,0 a 94,0 (1)	96,5 mín.	90,0	90,0	90,0
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
CO ₂ +O ₂ +N ₂ , máx.	% mol.	10	3,5	10	10	10
Enxofre Total, máx. (2)	mg.m ⁻³	70	70	70	70	70
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg.m ⁻³	10	10	10	10	10
Ponto de orvalho de água a 1,0 atm, máx.	°C	-45	-45	-39	-39	-45

(1)A especificação de 90,0 a 94,0 % mol de metano deve ser seguida somente nas localidades da Região Norte abastecidas pelo gás natural de Urucu.

(2) A odoração do Biometano quando necessária deverá atender a norma ABNT NBR 15616.

(3) Os limites especificados são valores referidos a 293,15K (20°C) e 101,325kPa (1atm) em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.

Fonte: BRASIL (2015); BRASIL (2017).

Conforme Quadro 1, para a região Sul, há a necessidade de uma concentração mínima 96,5% de CH₄ para aproveitamento do biogás gerado a partir de resíduos agrossilvopastoris e de 90,0% de CH₄ para aproveitamento energético do biogás gerado a

partir de estações de tratamento de esgoto e aterros sanitários, o que comprova a necessidade de purificação do biogás.

No âmbito do estado do Rio Grande do Sul, foi instituída a Política Estadual do Biometano, o Programa Gaúcho de Incentivo à Geração e Utilização de Biometano - RS-GÁS através da Lei Estadual nº 14.864/2016, o qual tem objetivos, promover o desenvolvimento reduzindo a produção de gases de efeito estufa, ampliar o mercado de trabalho atraindo investimentos, utilizar fontes alternativas, mediante aproveitamento econômico dos insumos disponíveis e das tecnologias aplicáveis, valorizar os recursos renováveis e promover a disposição final adequada de resíduos orgânicos.

A fonte energética a partir do biogás distingue-se de outras formas de energia por ser um combustível basicamente composto por metano, com maior eficiência para uso como um combustível ideal. Pode ser usado para a geração de energia elétrica, térmica e mecânica. O biogás pode ser utilizado em substituição aos gases de origem mineral como o GLP, GN e GNV. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Deste modo, quando o biogás é utilizado para a produção de calor e eletricidade, é necessário apenas remoção de H_2S e umidade. No entanto, a maior parte das impurezas deve ser removida para combustíveis de transporte e aplicações em gasodutos. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; YANG et al., 2014). Assim, a purificação do biogás deve ser o primeiro passo para aplicações posteriores deste como fonte de energia.

3.4. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE GASES

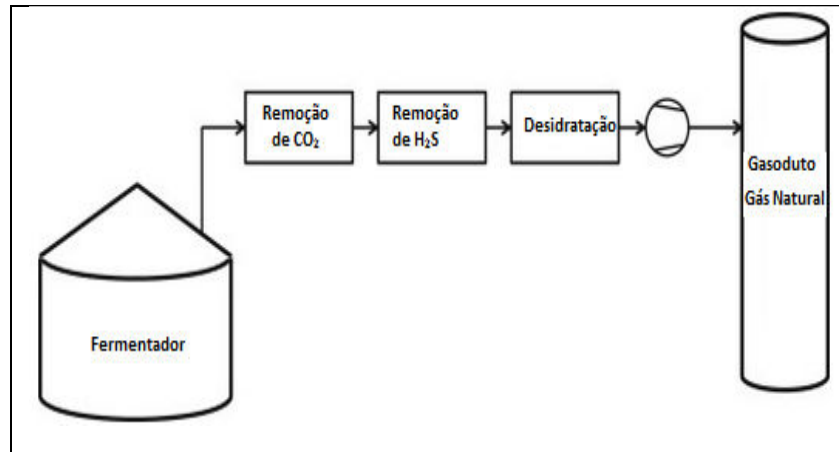
Nos sistemas tradicionais de geração de energia elétrica através de biogás, muitas vezes não se aproveita a componente térmica da energia total produzida. Assim, para que se possa aproveitar a energia química do biogás, foram desenvolvidos recentemente alguns sistemas de purificação do biogás a biometano, que corresponde ao gás natural. Essa separação ocorre em duas etapas principais: primeiro ocorre um processo de limpeza para remover os componentes nocivos para o funcionamento do sistema e segundo, ocorre um processo de modernização para ajustar o valor calórico com remoção de CO_2 . (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Segundo Scholz, Melin e Wessling (2013), o biogás é gerado em um fermentador, passando posteriormente pela remoção do vapor de água, CO_2 e H_2S . Depois de purificado, o biometano pode ser comprimido e injetado na rede de gás natural como um substituto ao gás

natural proveniente de petróleo ou transportado e aproveitado em infraestruturas, e também como gás natural veicular. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Na Figura 4, está representado esquematicamente um arranjo sequencial das diferentes etapas do processo, salientando que essa estrutura pode ser modificada de acordo com a tecnologia a ser utilizada.

Figura 4 - Processo de purificação de gases antes da sua injeção na rede de gás



Fonte: Adaptado de SCHOLZ; MELIN; WESSLING (2013).

Em síntese, a purificação do biogás tem como objetivo principal a separação do gás CH₄ do CO₂ (MAKARUK; MILTNER; HARASEK, 2010) de forma a aumentar o poder calorífico do metano para sua posterior utilização como combustível alternativo (YANG et al., 2014; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

A maioria das tecnologias de purificação de biogás deriva, principalmente, a partir do tratamento de gás natural. A escolha do processo de separação depende do tipo de aplicação posterior a ser dada ao biogás. Comumente, utilizam-se processos de lavagem de água pressurizados, criogenia, adsorção por oscilação de pressão, absorção química e física e permeação de gases por membranas. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; YANG et al., 2014).

Processos que utilizam absorção, adsorção, lavagem de água e criogenia possuem elevado custo seja para implantação do sistema, seja para sua manutenção e operação.

Nesse contexto, dentre as tecnologias existentes, a utilização de membranas é uma tecnologia promissora, relativamente nova em processos de separação de gases, a qual pode gerar menores impactos ambientais no processo, e também pela série de vantagens que favorecem o uso destas em processos de purificação de gases. Uma importante vantagem inclui a segurança e simplicidade de operação, facilidade de manutenção e operação, sem

utilização de produtos químicos perigosos.(MAKARUK; MILTNER; HARASEK, 2010; SCHOLES et al., 2010; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; ZHANG et al., 2013; KIM et al., 2014; YANG et al., 2014).

Além disso, a separação por membranas é um processo adaptável em pequena escala. (MAKARUK; MILTNER; HARASEK, 2010). Nos capítulos que seguem a tecnologia de membranas é melhor descrita.

3.5. TECNOLOGIA POR MEMBRANAS

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), a permeação de gases é um processo em fase de desenvolvimento e com um elevado potencial de incorporação na indústria química e petroquímica em substituição aos processos convencionais de separação.

A utilização da tecnologia por membranas para tratamento de biogás começou no início dos anos 1980, quando Kimura e Walmet, desenvolveram membranas poliméricas para separar uma mistura sintética de CH_4 e CO_2 . (YANG et al., 2014; RÖHR; WIMMERSTEDT, 1990), ganhando destaque no mercado industrial nas últimas três décadas (JAVOID, 2005) devido ao seu grande potencial para a separação tanto de CO_2 e H_2 , quanto para outros gases como H_2S , N_2 , O_2 e CH_4 . (MOREIRA, 2008; SCHOLES et al., 2010).

De acordo com Baker (2004), tratando-se de membranas para aplicações comerciais, foram desenvolvidos módulos de membrana de osmose reversa no final da década de 1970, fornecendo a base para a tecnologia moderna da separação de gás por membranas.

A primeira empresa a estabelecer uma presença comercial foi a Monsanto, a qual lançou sua separação de hidrogênio através da membrana *Prism*® em 1980. A economia foi atraente, especialmente para a separação de Hidrogênio a partir de correntes de gás de purga de plantas contendo amônia. (BAKER, 2004).

O sucesso da Monsanto encorajou outras empresas a avançar nesta tecnologia. Em meados da década de 1980, *Cynara*, *Separex* e *Grace Membrane*, começaram a produzir plantas de membrana para separar o dióxido de carbono do metano do gás natural.

De acordo com CHEN et al. (2015), embora a tecnologia por membranas tenha mostrado um notável desempenho na purificação de biogás, o número de instalações que utilizam esta tecnologia comercialmente ainda é limitado.

A primeira unidade de modernização do biogás para fins comerciais foi construída em 1990 em Collendoorn (Holanda). A concentração de CH_4 pôde chegar a 88% com uma

taxa de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, nas condições normais de temperatura e pressão, de gás gerado em aterro, utilizando membranas de fibra oca (*Cirmac*).

Nos Estados Unidos, a primeira unidade a utilizar tecnologia de membranas para a separação de biogás (*UOP, SeparexTM*) foi construída na cidade de Los Angeles em 1993. O biogás provinha de um aterro sanitário com capacidade de geração de 2.600 m^3 de gás bruto por hora. Como resultado da purificação se obteve um gás contendo 97,5% de CH_4 . (CHEN et al., 2015)

A empresa *BebraBiogas* estabeleceu uma instalação de melhoramento em Kisslegg-Rahmhaus (Alemanha) para tratar $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de biogás bruto, e como resultado da purificação, foi possível alcançar concentrações de 98,7% de CH_4 , variando a pressão entre 5-7 bar. No entanto, para que essa planta obtivesse esta concentração, foi necessária a remoção de umidade por desidratação e também a remoção de H_2S utilizando carvão ativado antes da utilização das membranas. (CHEN et al., 2015).

Nos últimos anos, a modernização de plantas de biogás à base de membranas aumentou substancialmente nos EUA e na Europa, cerca de 25 plantas de 1990 a 2011, uma vez que o biogás é considerado uma energia renovável e de grande potencial no mercado mundial de energia. (CHEN et al., 2015).

As membranas para remoção de CO_2 de gás natural são totalmente estabelecidas na indústria de petróleo e gás. Uma das maiores plantas de membrana do mundo para remoção de CO_2 foi projetada para diminuir o teor de CO_2 em gás natural de 45% para 6% na Malásia, e começou a operar em 2007. (GEORGE et al., 2016).

O uso de membranas na separação de gases é considerado bastante simples, de alta eficiência, com exigência de equipamentos compactos, quando comparado com as demais técnicas convencionais de separação de gases. (KIM et al., 2014, SCHOLES et al., 2010; ZHANG et al., 2013; MAKARUK; MILTNER; HARASEK, 2010).

A separação de gases utilizando membranas ocorre pelas diferenças nas permeabilidades das espécies que fluem através da membrana. (JAVAID, 2005).

A permeação através de membranas ocorre sob pressão de gases com elevada permeabilidade (por exemplo, tamanho molecular pequeno e baixa afinidade) através da membrana, enquanto os gases com baixa permeabilidade são retidos. Impurezas permeáveis, tais como o CO_2 , O_2 e H_2O , passam através da membrana como permeado, enquanto moléculas de baixa permeabilidade como CH_4 tendem a ficar retidas na membrana podendo ser recolhida para utilização. (YANG et al., 2014).

A purificação de gases por membranas pode ocorrer através da aplicação de duas metodologias básicas: a separação gás-gás (membranas de alta pressão), onde os gases estão presentes em ambos os lados da membrana, e a separação de absorção gás-líquido (membranas de baixa pressão), onde há um líquido de absorção no lado permeado da membrana.(ADEWOLE et al., 2013; GUGLIUZZA; BASILE, 2014).

Na separação gás-gás, com gás pressurizado entre 20,0-36,0 bar, são removidas contaminantes tais como H₂S e umidade antes da separação de CH₄ e CO₂ num sistema por membrana. O gás bruto pode ser purificado até no máximo 92% de CH₄ em uma única etapa. O biogás é geralmente melhorado num processo de múltiplos estágios para produzir uma concentração final de CH₄>96%. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; GUGLIUZZA; BASILE, 2014).

Os sistemas de absorção gás-líquido funcionam a uma pressão próxima à atmosférica, na qual uma membrana microporosa hidrofóbica separa a corrente de gás bruto de um absorvente de fase líquida. Utilizam-se absorventes tais como NaOH (por exemplo, para separação de H₂S), soluções de amina (por exemplo, para separação de CO₂) ou ainda são incorporados grupos funcionais de amina em uma matriz polimérica para facilitar o transporte de CO₂ (DENG E HAGG, 2010). Através desse processo, são possíveis concentrações de CH₄ superiores a 97%, além de produzir CO₂ de elevada pureza que pode ser vendido como um produto. (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; GUGLIUZZA; BASILE, 2014).

Devido a esta aplicabilidade e facilidades econômicas e operacionais, este método de separação, torna-se promissor para o melhoramento de combustíveis alternativos, e fonte de estudo para aperfeiçoamento da técnica.

3.6. MEMBRANAS POLIMÉRICAS

De acordo com Chen et al. (2015), até 1983, o PDMS, um polímero elastomérico, foi considerado excelente candidato a purificação de gases, devido à sua maior capacidade de permeabilidade em comparação com outros polímeros sintéticos. Mais tarde, os polímeros vítreos ganharam espaço na comunidade científica a fim de melhorar a permeação, uma vez que o PDMS possuía algumas desvantagens como propriedades mecânicas precárias e menor fator de separação.

Durante as últimas décadas muitos polímeros têm sido desenvolvidos para as mais diversas aplicações industriais, dentre as quais se encontram processos de separação de gases.

De acordo com Chen et al. (2015), a maioria das membranas utilizadas para a separação de gases são de polímeros orgânicos. Segundo o mesmo autor, os principais polímeros utilizados para esta finalidade são policarbonato (PC), acetato de celulose (CA), poliésteres (PE), polisulfona (PSf), poliimida (PI), Polieterimida (PEI) e polipirrolonas, sendo que o acetato de celulose, polissulfona e poliimida são utilizadas em escala industrial.

As membranas poliméricas podem ser classificadas como membranas vítreas ou elastoméricas. A solubilidade domina frequentemente as características de difusão para absorção em polímeros elastoméricos, enquanto que a absorção em polímeros vítreos é controlada pelo tamanho da molécula e pelo coeficiente de difusão. (TILAHUN et al., 2017).

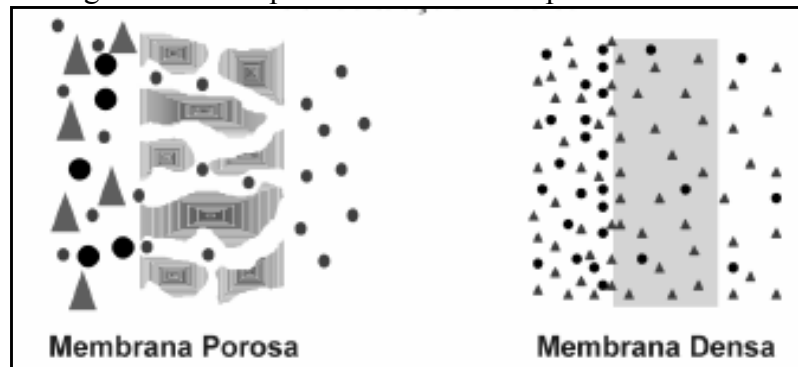
Segundo Tilahun et al. (2017), as membranas vítreas possuem seletividade muito mais elevada para os gases CO_2/CH_4 em comparação com $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, uma vez que o CO_2 é ligeiramente menor que CH_4 (0,33 nm para CO_2 e 0,38 nm para CH_4), além de ter uma forte afinidade para o material polimérico. Sendo assim, quando se deseja obter uma membrana com maior seletividade para $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ e moderada seletividade a CO_2/CH_4 , torna-se mais adequado o uso de membranas elastoméricas como o PDMS.

Nos subitens que seguem estão apresentadas algumas características a serem consideradas para a aplicação desejada, bem como os tipos de polímeros mais indicados pela literatura para processos de permeação de gases.

3.6.1. Morfologia de membranas

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser classificadas como densas ou porosas. Quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, as mesmas são consideradas densas. Já quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana, a mesma é denominada porosa, conforme Figura 5. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

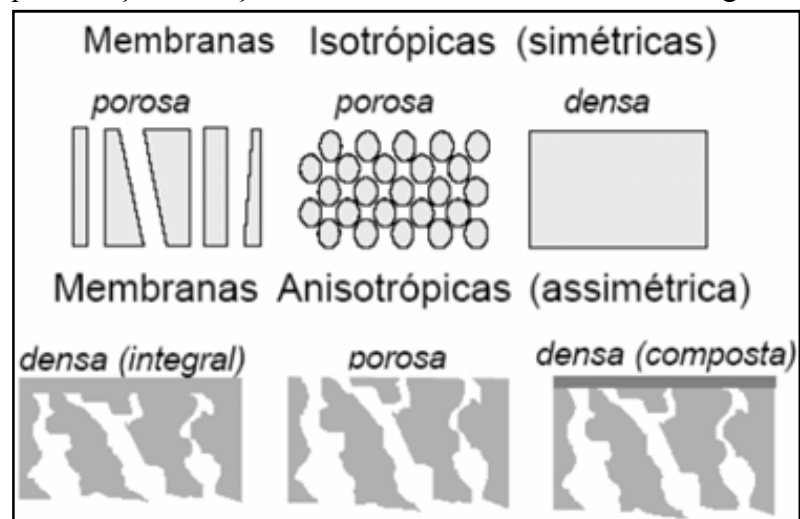
Figura 5 – Transporte em membranas porosas e densas



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Algumas membranas podem conter as duas morfologias. Membranas densas ou porosas podem ser definidas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Na Figura 6 estão apresentadas esquematicamente as diferentes morfologias de membranas.

Figura 6 - Representação da seção transversal das diferentes morfologias de membranas



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Quanto à geometria, as membranas podem ser classificadas como planas, que são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/espiral, e cilíndricas do tipo tubular, capilar ou fibras ocas.

Outro aspecto a ser conhecido, trata-se da força motriz do processo para que o transporte de uma espécie possa ocorrer através de uma membrana. Processos comerciais de separação de gases utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou gradiente de potencial elétrico. Como processos com membrana são geralmente atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão e de

concentração. De acordo com a morfologia de cada tipo de membrana, a força motriz pode ocorrer por mecanismos de difusão e/ou convecção.

Para a separação de misturas de gases, as membranas mais utilizadas são as de morfologia densas e anisotrópicas compostas, uma vez que, em ambos os processos, a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim através do modelo de sorção-difusão, que será detalhado posteriormente. (OLIVEIRA, 2012).

3.6.2. Preparo de membranas poliméricas por inversão de fases

A maioria das membranas poliméricas comerciais são obtidas pela técnica de inversão de fases, onde as condições utilizadas para inversão influenciam sobre as características morfológicas e as propriedades funcionais das membranas.

A precipitação em banho de um não-solvente ao polímero é a técnica mais utilizada no preparo de membranas poliméricas assimétricas e consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema. (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

De acordo com Mulder (1996), na imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente (o qual deverá ser completamente miscível com o solvente), este difundirá para a solução polimérica, enquanto o solvente irá difundir para o banho até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana.

3.6.3. Limitações nas membranas poliméricas

Embora as membranas comerciais possuam inúmeras vantagens, os sistemas possuem uma eficiência menor na remoção de compostos como H_2S , quando comparado aos sistemas de remoção por amina, por exemplo. Isso se dá por diversas razões dentre elas a presença de contaminantes, permutação de polarização de concentração, seletividade, envelhecimento físico e plastificação. (GEORGE et al., 2016).

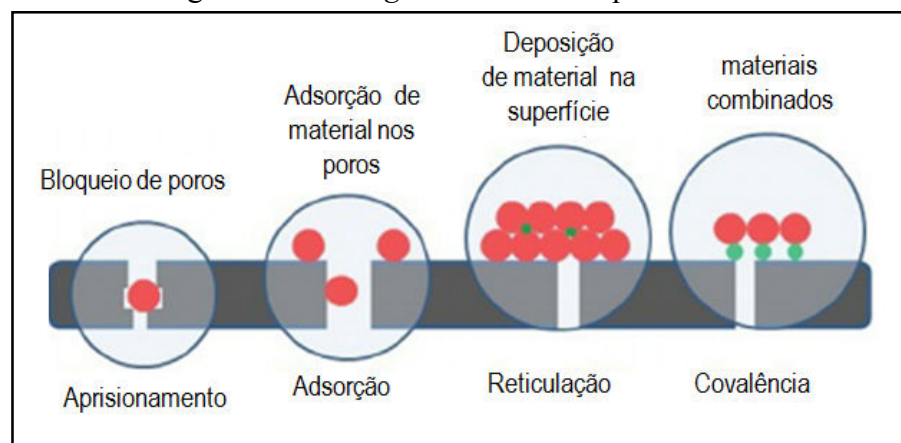
Devido a esses fatores é de suma importância que haja um pré-tratamento do gás de alimentação antes de passar pelas membranas a fim de garantir melhor desempenho e eficiência. Há uma série de contaminantes presentes no biogás bruto que podem vir a comprometer o sistema. Segundo George et al. (2016), um deles é o teor de umidade que causa o inchaço e compromete a integridade da membrana.

Um dos efeitos que pode comprometer o desempenho de membranas poliméricas é conhecido como plastificação. A plastificação é definida como o aumento do movimento das cadeias de polímero devido à presença de uma ou várias moléculas (CO_2 ou C_3+ hidrocarbonetos pesados), diminuindo a seletividade e aumentando a permeabilidade de cada componente. (CANEVAROLO, 2006; KANEHASHI et al. 2007; CHEN et al. 2015; GEORGE et al. 2016).

Polímeros vítreos são os que sofrem efeitos de plastificação a altas pressões ou longos períodos de permeação de gases. Chen et al. (2015), descreve como desvantagem o aumento da permeabilidade se a pressão for superior à pressão de plastificação. Além disso, tem-se a redução do fator de separação com o aumento da pressão de alimentação na separação CO_2/CH_4 . As moléculas de CO_2 são altamente adsorvidas devido ao aumento do volume livre e com isso ocorre inchaço da matriz polimérica, aumentando a mobilidade segmentar da matriz polimérica.

De acordo com Mulder (1996), outro problema que pode afetar o desempenho da membrana o declínio de fluxo é fenômeno é conhecido como *fouling*, o qual pode ser definido pela deposição irreversível de partículas, colóides e demais sujidades as quais se acumulam na superfície da membrana ou ainda são adsorvidos bloqueando os poros e diminuindo drasticamente o fluxo de gás através da membrana. Na Figura 7 está apresentada a forma de deposição dos particulados em um filme polimérico.

Figura 7 – *Fouling* em membranas poliméricas



Fonte: LUO, et al, (2013).

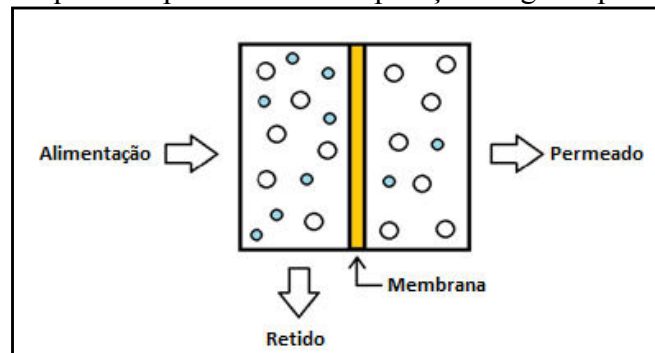
O *Fouling* ocorre principalmente em membranas de microfiltração e ultrafiltração onde utiliza-se membranas porosas susceptíveis a deposição de particulados. Na pervaporação e separação de gases com membranas densas, o *fouling* é praticamente ausente, mas pode

ocorrer. Existem três tipos de sujidades: os precipitados orgânicos (macromoléculas biológicas), precipitados inorgânicos (sais de cálcio etc.) e particulados.

3.7. SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS

De acordo com Silva (2013), o processo de separação de gases por membranas, consiste basicamente em alimentar a mistura de gases de um lado da membrana a uma pressão elevada pré-determinada, de modo que os gases possam permear através da membrana para o lado de menor pressão (permeado). Os componentes que permeiam de forma mais rápida, se enriquecem do lado do permeado, enquanto componentes mais lentos ficam concentrados no retido conforme pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema representando a separação de gases por membranas



Fonte: SILVA (2013).

As membranas podem ser classificadas quanto ao tipo de material a qual são compostas. Dentre as existentes, as classes mais comuns são as membranas orgânicas (poliméricas), inorgânicas (cerâmica, vidro, carbono, zeolíticas) e compósitas que são membranas mistas de material polimérico e inorgânico.(MOREIRA, 2008; OLIVEIRA, 2012; ADEWOLE et al., 2013). Membranas poliméricas são as mais utilizadas para separação de gases, pois possuem boa seletividade e menor permeabilidade. Membranas inorgânicas possuem maior capacidade de permeabilidade seletiva quando comparadas às membranas orgânicas. (ADEWOLE et al., 2013). No entanto, são muito onerosas para aplicações comerciais. Além disso, alguns materiais inorgânicos não possuem uma boa seletividade para algumas misturas de gases. No Quadro 2 estão apresentados alguns dos materiais utilizados para composição de membranas para separação de gases.

Quadro 2 - Materiais que compõe membranas para separação de gases

Materiais Orgânicos poliméricos	Materiais inorgânicos
Poli (sulfona, éter sulfona)	Peneiras moleculares de carbono
Acetato de celulose	Carbono nanoporoso
Poliamidas, poli (éter imida)	Zeólitas
Poli (carbonato)	Cerâmicos
Óxido de polifenileno	Óxidos metálicos
Poli (metil penteno)	Metais
Poli (dimetilsiloxano)	Ligas de paládio
Poli (acrilonitrila)	
Poli (vinil trimetilsilano)	

Fonte: Adaptado de NUNES, PEINEMANN (2001); HABERT, BORGES, NOBREGA (2006).

As membranas poliméricas são utilizadas para a separação de gases, devido a sua maior capacidade seletiva, principalmente para os gases CO₂ e CH₄. (ZHANG et al., 2013; (YANG et al., 2014).

Segundo GEORGE et al. (2016), a classificação de polímeros vítreos ou elastoméricos é baseada na temperatura de transição vítrea em relação às condições ambientais. Membranas elastoméricas possuem temperaturas de transição em vítrea menores que a temperatura ambiente, enquanto membranas vítreas possuem temperaturas de transição vítrea superiores à temperatura ambiente. Comercialmente, para processos industriais de separação de gases utilizam-se membranas poliméricas vítreas devido à sua alta seletividade e propriedades mecânicas superiores.

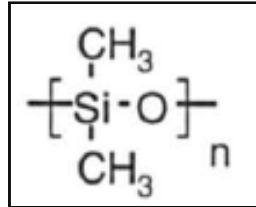
Membranas vítreas possuem uma estrutura rígida enquanto membranas elastoméricas possuem maior flexibilidade. Desde modo, membranas elastoméricas apresentam elevada permeabilidade, porém baixa seletividade. (GEORGE et al., 2016).

Para o presente trabalho foi utilizada membrana comercial composta de poli (dimetilsiloxano) (PDMS) como camada seletiva e camada suporte (de sustentação) de poliéster. Foram testadas também, membranas poliméricas de polisulfona produzidas pelo Laboratório de Pesquisa Química dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul.

O PDMS possui fórmula estrutural (C₂H₆OSi)_n, (Figura 9), é um polímero pertencente ao grupo dos organosilicones. A temperatura de transição vítrea desse material é de -123°C, (ZHANG et al.; 2013), o que lhe confere comportamento elastomérico na temperatura ambiente. Muito utilizado na indústria devido a sua elevada flexibilidade, elevado potencial dielétrico e elevada permeabilidade a gases, além de apresentar estabilidade em

ampla faixa de temperatura e baixa reatividade química (exceto em valores extremos de pH). (LOTTERS et al.,1997, apud AMBROSI, 2012).

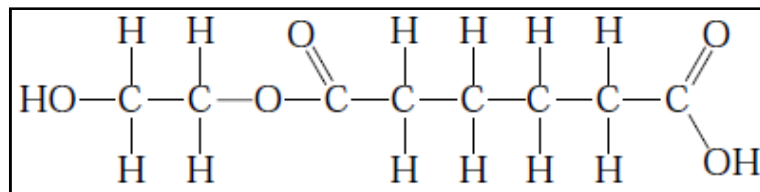
Figura 9- Fórmula estrutural do Poli (dimetil siloxano)



Fonte: Freeman (1999).

O poliéster, possui ligação característica éster $-\text{CO}-\text{O}-$, podendo gerar cadeias saturadas (formando termoplásticos de engenharia). (CANEVAROLO, 2006). Devido a essas características, o material utilizado como camada suporte da membrana proporciona resistência mecânica, térmica e química à camada seletiva, não oferecendo resistência ao fluxo de gases, mostrando ser adequada para utilização como camada suporte. Na Figura 10, está apresentada a fórmula estrutural desse material.

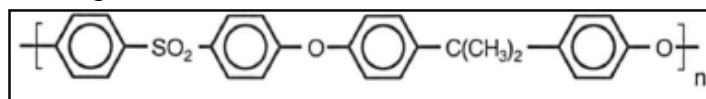
Figura 10 - Estrutura molecular do poliéster



Fonte: Callister (2001).

Polisulfona descreve uma família de polímeros termoplásticos. As membranas de Polisulfona possuem anéis aromáticos na cadeia principal, um grupo sulfona (SO_2). Estes polímeros possuem como característica resistência e estabilidade a elevadas temperaturas. Segundo Baker (2004), trata-se de um polímero vítreo com temperatura de transição (T_g) em 186°C . Estudos já realizados pelo LPQM -UCS mostram a aplicabilidade deste tipo de membrana em processos de permeação de gases puros como CH_4 e CO_2 . A partir dos trabalhos realizados, pôde-se avaliar o emprego de membranas de polisulfona para misturas padrão de CH_4 e CO_2 . A estrutura molecular está apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Estrutura molecular da Polisulfona



Fonte: Freeman (1999).

Segundo Habert, Borges e Nóbrega (2006), a caracterização das membranas é fundamental para determinação do tipo de aplicação que pode ser atribuído a um dado material. A caracterização permite relacionar propriedades morfológicas das membranas, como porosidade e distribuição de tamanho e volume de poros, espessura, composição química do material, estrutura, entre outros dados. Os autores salientam que embora as características, sejam na maioria das vezes, fornecidas pelos fabricantes, informações a respeito do desempenho das mesmas quando em operação em uma aplicação específica, são omitidas.

3.7.1. Mecanismos de transporte de gases

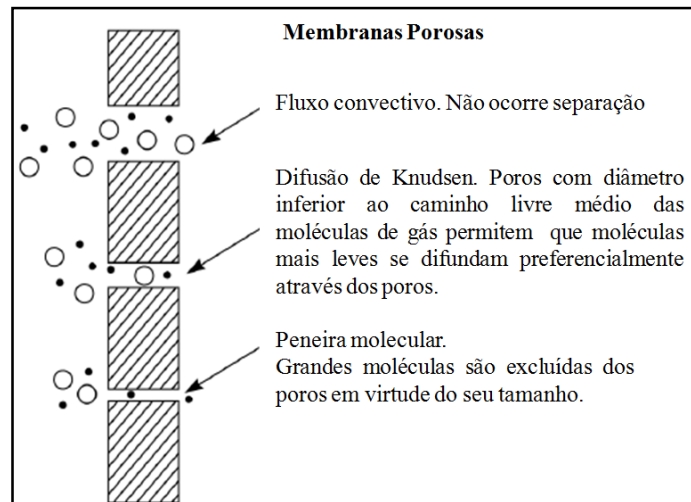
Para o transporte de uma espécie de gás através da membrana é necessário que haja uma força motriz envolvida no processo. A grande maioria dos processos de separação por membranas utiliza o gradiente de pressão ou de concentração (pressão parcial) como força motriz. (AMBROSI, 2012)

Segundo o mesmo autor, o desempenho do processo é dado através da permeabilidade, o qual determina o fluxo de um componente específico através da membrana e também a seletividade, que por sua vez é definida como a preferência de passagem de uma espécie de gás em relação a outra.

Segundo George et al. (2016), o *trade-off* da permeabilidade e seletividade é o principal obstáculo enfrentado quando se trabalha com membranas poliméricas. Existe uma relação inversa entre permeabilidade e seletividade, ou seja, a seletividade de uma membrana para diferentes pares de gases pode ser aumentada somente com uma diminuição correspondente na permeabilidade ao gás.

Existem quatro mecanismos de transporte os quais são utilizados para membranas porosas. Quando o tamanho dos poros ocorrerem entre 0,1 e 10 μm o transporte ocorre de forma convectiva. Para membranas com poros inferiores a 0,1 μm têm-se a difusão de Knudsen. Para poros com tamanho na ordem de 5 a 20 Å , o sistema atua como peneira molecular. (AMBROSI, 2012). Na Figura 12 os modelos de transporte estão apresentados.

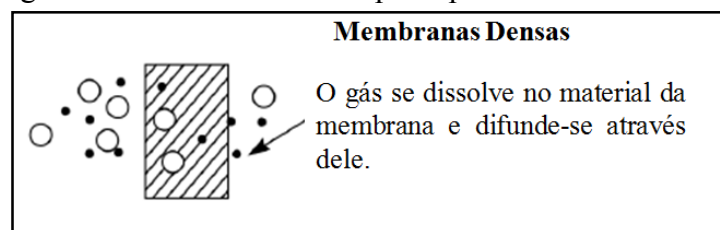
Figura 12 – Modelos de Transporte para membranas porosas



Fonte: Adaptado de HO; SIRKAR, 1992.

Para membranas poliméricas densas, o modelo de sorção-difusão (Figura 13) é amplamente aceito como principal mecanismo de transporte de gases através de membranas poliméricas densas. Este modelo assume que um gás alimentado a uma elevada pressão de um lado da membrana difunde-se a um gradiente de concentração para o lado de menor pressão onde ocorre a dessorção do gás. (NUNES; PEINEMANN, 2001).

Figura 13 - Modelos de Transporte para membranas densas



Fonte: Adaptado de HO; SIRKAR, 1992.

Nesse modelo de sorção-difusão são identificadas três etapas fundamentais: a primeira trata-se da sorção das moléculas na superfície da membrana, seguida da difusão das espécies dissolvidas através da matriz da membrana, e por fim, ocorre a dessorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado. Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), estas etapas são conhecidas como mecanismo de sorção difusão, proposto por Graham, em 1866. Cabe ressaltar que as duas primeiras etapas, são determinantes para que o transporte ocorra através da membrana.

A etapa de sorção está relacionada com o equilíbrio termodinâmico entre as fases fluida e polimérica e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico. Nesta etapa, pode ocorrer um fenômeno conhecido como inchamento ou

plastificação devido ao aumento de volume da matriz. Essa reestruturação facilita a difusão dos penetrantes causando aumento de fluxo de permeado, com redução da capacidade seletiva das membranas, podendo dificultar na previsão de componentes puros. (OLIVEIRA, 2012).

De acordo com Gugliuzza e Basile (2014), a difusão é governada pelo mecanismo de Knudsen e, de acordo com a teoria cinética, a taxa de transporte de qualquer gás é inversamente proporcional à raiz quadrada do seu peso molecular (lei de difusão de Graham).

Graham em 1866, indicou que os gases podiam penetrar através de filmes elastoméricos não porosos, pela capacidade de se dissolver e difundir no material polimérico. Graham concluiu que os poros ou capilares de interconexão microscópicos (porosidade aberta) não eram necessários para que ocorresse a transferência de massa e que devido a estes fatores a permeação pode ser dada pela etapa de sorção e difusão. As moléculas do gás são absorvidas pelo polímero dependendo de alguma "afinidade química". Essas moléculas do gás sorvido podem então se difundir. (CHEN et al., 2015).

A etapa de difusão é um fenômeno cinético relacionado com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica e ocorre quando as espécies permeáveis exibem uma forte afinidade com a superfície da membrana. Essa etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física, propriedades físico-químicas da mistura a ser separada, bem como das interações permeante/permeado e permeante/membrana. (FENG , HUANG, 1997).

A etapa de dessorção não apresenta resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja menor que a pressão de alimentação, permitindo a passagem dos permeantes para o permeado. Assume-se que a sorção e dessorção nas interfaces da membrana ocorram de forma rápida em comparação com a taxa de difusão do polímero. A fase gasosa no lado de alta e de baixa pressão está em equilíbrio com a interface do polímero.

A combinação da Lei de Henry (solubilidade) e a Lei de Fick (difusão) determina a equação 1 e 2 que segue. (NUNES; PEINEMANN, 2001).

$$J_i = \frac{DS(p_2 - p_1)}{l} \quad (1)$$

a qual pode ser simplificada em

$$J_i = \frac{P(p_2 - p_1)}{l} \quad (2)$$

sendo:

J_i = fluxo do componente i ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

D = coeficiente de difusão do gás no polímero, termo cinético ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

S = coeficiente de sorção do gás, termo termodinâmico ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} - \text{CNTP}$);
 p_2 e p_1 = pressões parciais de “i” entre o lado de maior e menor pressão do módulo de membrana (atm);

l = espessura da membrana (cm);

P = coeficiente de permeabilidade (Barrer).

Através das equações acima se percebe que o coeficiente de permeabilidade P é produto do coeficiente de difusão do gás no polímero e da solubilidade do gás. Assim, tem-se a equação 3:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (3)$$

sendo:

P_i = coeficiente de permeabilidade “i” através de membranas densas (Barrer) sendo:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

D_i = coeficiente de difusibilidade ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

S_i = coeficiente de solubilidade ($\text{cm}^{-3}(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$).

Assim, a permeabilidade da membrana é calculada conforme a equação 4:

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (4)$$

sendo:

P = coeficiente de permeabilidade (Barrer);

V = volume (cm^3);

e = espessura da camada da membrana (cm);

t = tempo (s);

A = área da membrana (cm^2);

ΔP = a diferença de pressão na alimentação e na saída do gás (cmHg).

A seletividade é regulada pela estrutura molecular do material polimérico que permite a passagem preferencial de determinadas moléculas do gás. (GUGLIUZZA; BASILE, 2014). A seletividade de um polímero para um gás A em relação a um gás B pode ser expressa em termos de uma seletividade $\alpha_{A/B}$ definidos pela relação:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (5)$$

sendo: y_A e y_B as concentrações molares de A e B no permeado e x_A e x_B são as concentrações molares de A e B na alimentação.

Algumas regras são úteis para compreensão da relação entre a estrutura do polímero e as propriedades de transporte de gases. O coeficiente de difusão D sempre diminui com o aumento de tamanho da molécula. Esta diminuição geralmente depende da flexibilidade da estrutura principal do polímero. Quanto mais rígida for a estrutura polimérica, maior a elasticidade de mobilidade para um determinado par de gases.(NUNES; PEINEMMAN, 2001). A seletividade em relação à mobilidade é dominante para maioria dos polímeros vítreos, sendo os mais indicados para a separação de gases. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Portanto, o transporte de moléculas menores é favorecido. Por outro lado, a solubilidade de gases, geralmente aumenta com o tamanho molecular, devido ao aumento das forças intermoleculares entre o gás e o polímero. Na Tabela 2 estão apresentados os valores de permeabilidade encontrados na literatura para os gases CO₂ e CH₄.

Tabela 2 -Valores de permeabilidade e seletividade encontrados na literatura

Membrana	PCO ₂ Barrer	PCH ₄ Barrer	T (°C)	PRESSÃO (kgf.cm ⁻²)	Solvente	Referência
PDMS	4550	-	35	-	-	HO e SIRKAR, 1992
	2700	800	30	-	-	NUNES e PEINEMANN, 2001
	4553	1339		10,0	-	CHEN et al., 2015
	2700	-	-	-	-	SHOLZ; MELIN;WESSLING, 2013
PSf	4,28	-	35	6	-	KUBICA et al., 2016
	4,4	-	30	-	-	MULDER, 1996
	5,55	0,2	25	10	-	WAHEED, et al.,2016
	4,9	0,21	35	2,0	-	ROBESON, 1999
	3,9	0,17	34,85	4,0	Clorofórmio	KIM; CHEN.; JOHNSON; MARAND, 2007
	4,5	0,17	34,85	4,0	Clorofórmio	KIM; MARAND, 2008
	6,5	-	35	5,0	Cloreto de Metileno	MCHattie, 1991

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos subitens que seguem estão apresentados os materiais e os métodos utilizados para os ensaios de permeação bem como a metodologia utilizada na caracterização das membranas poliméricas comerciais.

4.1. MATERIAIS

Para os ensaios de permeação, foi utilizada uma membrana polimérica comercial do tipo plana, composta e assimétrica, com camada suporte de poliéster e camada seletiva PDMS.

Além dessa membrana, foram preparadas pelo LPQM-UCS membranas planas de polisulfona conforme as especificações que seguem:

- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases em água destilada (PSf H₂O) e área superficial de 4,15 cm²;
- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases de dez segundos em etanol (PSf 10°E) e área superficial de 4,15 cm²;
- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases vinte segundos em etanol (PSf 20°E) e área superficial de 4,15 cm².

Para o preparo de membranas foram utilizados os seguintes materiais:

- Polisulfona granular (*pellets*), fornecida pela Sigma Aldrich, com massa molar de com massa molar de 35.000 g.mol⁻¹;
- N°N°dimetilformamida P.A. fornecido pela empresa Cinética Reagentes e Soluções Ltda, com 73,09 g. mol⁻¹ e pureza de 99,9% e;
- N-Metil- 1- pirrolidona-2 fornecido pela Vetec Química, com 99,13 g.mol⁻¹ e pureza de 99,9%.

Para a inversão de fases foi utilizado água destilada e etanol comercial.

As misturas de gases utilizadas nos experimentos foram adquiridas da empresa Air Products Ltda, com as seguintes concentrações:

- Mistura 1: 40,0% CO₂ e 60% CH₄.
- Mistura 2: 30,0% CO₂ e 70% CH₄;

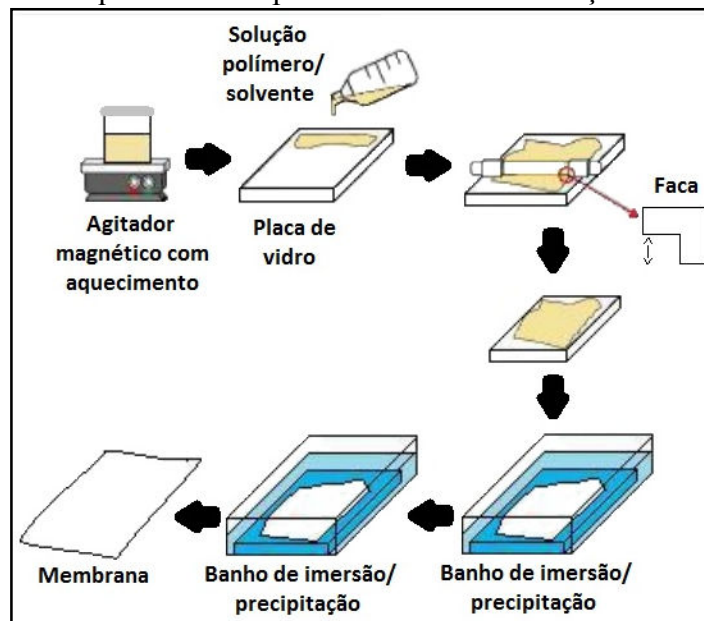
As misturas foram escolhidas com base nas composições típicas de gases gerados a partir da digestão anaeróbia, apresentadas na Tabela 1, de forma a aproximar as concentrações da realidade.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparo das membranas de polisulfona

Foram preparadas membranas a partir de soluções com 30% (m/v) de polisulfona, 35% (m/v) de N,N-dimetilformamida e 35% (m/v) de N-Metil-1-pirrolidona-2, sob agitação magnética por 24 h a aproximadamente 23°C. Após diluição e homogeneização completa dos componentes envolvidos, a solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, com auxílio de uma faca de espalhamento de aço inox, na espessura de 0,1 µm. Os filmes resultantes foram, então, imersos em banho de inversão de fase, utilizando etanol seguido de imersão em água destilada como não-solvente. Para a espessura preparada, foram alterados os tempos de imersão em 10 e 20 segundos em etanol e ainda foram preparados filmes poliméricos com inversão de fase apenas em água destilada. Na Figura 14, o processo de preparo das membranas é apresentado.

Figura 14 – Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas



Fonte: BIONDO, L. (2014)

4.2.2. Caracterização das membranas

Conforme informação do fabricante, a membrana adquirida era composta pela camada suporte de polisulfona com camada seletiva de PDMS, no entanto, por não possuir nenhuma ficha de dados referente a mesma, foi realizada a caracterização detalhada da membrana comercial a fim de identificar sua composição.

Para tanto, foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (Tg), calorimetria exploratória

diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais são desenvolvidas nos subitens que seguem.

Para as membranas de polisulfona, não houve a necessidade de caracterização detalhada, uma vez que a membrana já possui caracterização pelo laboratório e, portanto, serão apresentadas apenas as micrografias para visualização da camada densa do material polimérico.

4.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia de infravermelho por transmitância utilizando o equipamento Perkin Elmer, Spectrum 400, foi realizada para caracterização a estrutura das membranas pelos grupos funcionais presentes no material polimérico. Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} a uma resolução de 2,0 cm^{-1} .

4.2.4. Análise termogravimétrica (Tg)

As análises termogravimétricas (Tg) foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50 para testar a estabilidade térmica das membranas. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de 10°C.min⁻¹ partindo da temperatura de 25° até 900°C. As análises foram realizadas em atmosfera inerte com taxa de 20,0 mL.min⁻¹ de nitrogênio. Foram realizadas duas análises, sendo a primeira utilizando somente a camada seletiva (PDMS) e a segunda utilizando a camada suporte (poliéster).

4.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizou-se equipamento Shimadzu, modelo DSC-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de 10,0°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50,0 mL.min⁻¹. A temperatura variou de 200,0°C a 300,0°C. Foi analisada apenas a camada suporte da membrana comercial, uma vez que essa análise não se aplica para polímeros elastoméricos como é o caso do PDMS.

4.2.6. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana de PDMS foram preparadas quatro amostras, sendo:

- amostra 1: superfície superior da membrana, ou seja, a camada seletiva;
- amostra 2: superfície inferior, ou camada suporte;
- amostra 3: seção transversal da camada seletiva;

- amostra 4: seção transversal da camada suporte.

Para a amostra quatro, não foi possível a fratura do material em nitrogênio líquido (-196°C), o que inviabilizou verificar a estrutura da seção transversal da camada suporte.

As membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido (-196°C) e metalizadas com uma fina camada de ouro para posteriormente serem analisadas no microscópio Tescan modelo MIRA3. Na Figura 15 as amostras tratadas estão sendo acopladas ao MEV para análise.

Figura 15 - Amostras da membrana acopladas ao MEV Mira 3



Fonte: O autor (2016).

As micrografias das membranas de polisulfona já haviam sido caracterizadas pelo LPQM no mesmo microscópio e nas mesmas condições para a membrana de PDMS já descritas.

4.2.7. Ensaios de permeação de gases

Inicialmente foi realizada a compactação das membranas a fim de uniformizar o fluxo permeado, pela deformação mecânica (achatamento) dos poros.

Para a compactação, foi utilizado ar sintético a pressão de $6,0 \text{ kgf.cm}^{-2}$, seguido pelo uso de CO_2 sintético, na mesma pressão.

A vazão do gás na saída do permeado foi medido com bolhômetro. As medidas foram realizadas por dez segundos, a cada dez minutos de experimento, até não haver mais variação da vazão, em cada pressão trabalhada, o que indica que a membrana está compactada e pronta para ser utilizada nos ensaios de permeação com as misturas de gases padrão.

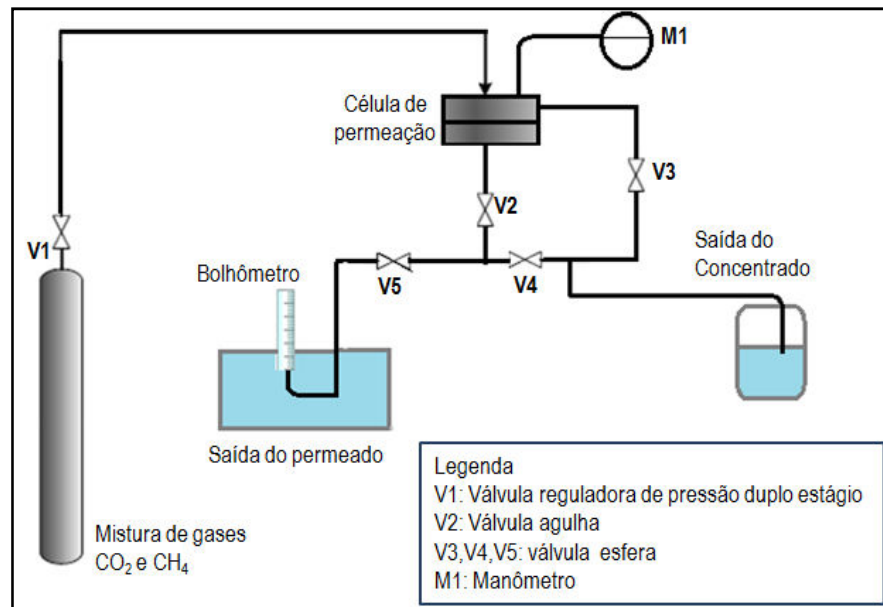
Os experimentos foram realizados em parceria com o LPQM da Universidade de Caxias do Sul.

Foram realizados testes de bancada utilizando duas misturas de gases padrão distintas, ou seja, a primeira com concentração de 40,0% CO₂ e 60%CH₄ e a segunda com concentração de 30,0% CO₂ e 70% CH₄. Além das misturas, foram realizados ensaios com os gases puros, ou seja, 99,99% de CH₄, e 99,99% de CO₂, a fim de avaliar o comportamento das membranas para gases puros e misturas.

Os ensaios ocorreram nas pressões de 1,0 a 6,0 kgf.cm⁻² a temperatura ambiente de $\pm 23^{\circ}\text{C}$. A variação de pressão foi realizada a fim de verificar a influência do fator pressão sobre a eficiência de purificação dos gases. Para cada pressão, foram coletadas amostras do permeado, e foram analisadas por cromatografia gasosa, sendo determinadas as concentrações de cada gás presente no permeado.

Para as análises cromatográficas, foi utilizado um equipamento de cromatografia a gás, modelo Dani Master GC, composto por detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar Carboxen TM 1006 PLOT. As condições de operação do cromatógrafo ocorreram a temperatura do injetor de 100°C; temperatura do detector 250°C; temperatura da coluna: 40°C. Como gás de arraste, foi utilizado gás hélio (He) com fluxo de 13,0 mL.min⁻¹. O volume de amostra injetada foi de 100,0 μL . Todas as amostras coletadas foram analisadas em triplicada. O sistema permeação de gases utilizado, pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Sistema de permeação de gases



Fonte: O autor (2016).

4.2.8. Ensaio de permeação em escala industrial

A fim de verificar a aplicabilidade das membranas em uma situação real, o sistema de permeação de gases foi acoplado em planta de escala industrial de produção de biogás. Conforme já citado na revisão da literatura, o biogás bruto possui em sua composição além de CH_4 , CO_2 , H_2S , vapor d'água e demais compostos que são indesejáveis para utilização do biogás como combustível. Para tanto, o gás gerado nessa planta, passa primeiramente por um sistema de secagem para remoção de umidade, seguida de uma unidade de carvão ativado onde ocorre a remoção de sulfeto de hidrogênio. Somente após estes processos o gás é inserido no sistema de purificação sem comprometer a integridade da membrana. As análises do gás permeado foram realizadas em analisador de gás da marca Isocell em escala industrial.

4.2.9. Microscópio óptico

Para as membranas testadas na planta industrial, foi realizada microscopia óptica em Microscópio Óptico Motic B1 Advanced, com magnificação de 4x e 10x a fim de verificar as condições da superfície da membrana após o ensaio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ARTIGOS SUBMETIDOS

O artigo intitulado “Caracterização de Membranas Poliméricas para Aplicação em Processos de Purificação de Biogás a Biometano” trata da caracterização das membranas comerciais de PDMS e de Polisulfonas preparadas pelo LPQM para conhecimento das características morfológicas dos materiais poliméricos para posterior utilização em ensaios de separação de gases.

Scientia cum Industria

Home / User / Author / Submissions / #5696 / Summary

#5696 Summary

[Summary](#) | [Review](#) | [Editing](#)

Submission

Authors	Vânia Maria Trentin, Lademir Luiz Beal, Jocenei Duarte, Mara Zeni Andrade, Juliane Inês De Azevedo, Ana Paula Rodrigues Torres
Title	CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS A BIOMETANO
Original file	5696-21214-2-SM.doc 2017-10-05
Supp. files	None Add a Supplementary File
Submitter	Vânia Maria Trentin
Date submitted	October 5, 2017 - 01:41 PM
Section	Science, Education and Engineering
Editor	None assigned

Status

Status	Awaiting assignment
Initiated	2017-10-05
Last modified	2017-10-05

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS A BIOMETANO

Vânia M. Trentin*, Lademir L. Beal*, Jocelei Duarte*, Mara Z. Andrade*, Juliane I. Azevedo* Ana Paula R. Tôrres**

Resumo

O biogás gerado a partir da digestão anaeróbia de resíduos da indústria sucroalcooleira possui um elevado potencial para utilização como fonte alternativa de energia em substituição aos combustíveis fósseis. Para que o biogás possa ser aproveitado, de forma eficiente, como combustível, é necessário que o mesmo passe por um processo de purificação, removendo substâncias indesejáveis ao processo de combustão, aumentando o poder calorífico e atendendo a legislação brasileira para sua utilização. Assim, a utilização de membranas em processos de separação de gases têm sido promissora. Para que as membranas possam ser utilizadas em ensaios de permeação, é necessário o conhecimento das características morfológicas e estruturais do material polimérico para a finalidade desejada. No presente estudo, foi realizada a caracterização de membranas poliméricas comerciais de poli (dimetil siloxano) (PDMS) por TGA, DSC, FTIR, MEV. Foram preparadas pelo método de inversão de fases, membranas de Polissulfona (PSf), e caracterizadas pelo método MEV. As análises da membrana comercial (PDMS) mostraram que a camada suporte é composta de poliéster e não de Polissulfona conforme especificação do fabricante. Ambos materiais (PDMS e PSf) apresentaram elevada densidade de poros na camada seletiva, característica desejável para processos de separação de gases.

Palavras-chave

Membranas poliméricas; inversão de fases; caracterização.

CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MEMBRANE FOR USE IN BIOGAS PURIFICATION TO BIOMETHANE

Biogas generated by anaerobic digestion of vinasse sugarcane industry has a high potential for use as an alternative source of energy to replace fossil fuels. In order for the biogas to be efficiently used as fuel, it must be purified, removing undesirable impurities from the combustion process, increasing the calorific value and complying with Brazilian legislation for its use. Thus, the use of membranes in gas separation processes has been promising. In order for the membranes to be used in permeation tests, it is necessary to know the morphological and structural characteristics of the polymeric material for the desired purpose. In the present study, poly (dimethylsiloxane) PDMS (commercially available) membranes was characterized by TGA, DSC, FTIR, MEV. Polysulfone membranes (PSf) were prepared by the phase inversion method and characterized by the MEV method. Both materials (PDMS and PSf) presented high pore density in the selective layer, desirable feature for gas separation processes.

Keywords

Polymeric membrane, phase inversion, characterization

I. INTRODUÇÃO

A utilização de energia é fundamental para manutenção do desenvolvimento de todos os países. As fontes de energia fósseis têm sido mais utilizadas, implicando em um rápido incremento de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e outros gases na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global [1,2].

No Brasil, em 2016, a oferta total de energia demandada no país atingiu 288,3 Mtep (megatep - 106 toneladas equivalente de petróleo), registrando uma redução de 3,8% em relação ao ano de 2015. Esta queda foi influenciada pelo enfraquecimento da atividade econômica em que o PIB Nacional contraiu 3,6% e decaimento de 5,6% na oferta interna de petróleo e derivados, em consequência do

superávit nos fluxos de exportação e importação destas fontes energéticas, somado ao recuo de 13,2% do gás natural [3]. Por outro lado, 88,0% da demanda energética mundial atual é atendida pelos combustíveis fósseis, o que demonstra a forte dependência desta fonte de energia a nível mundial [4]. A preocupação com o uso de combustíveis fósseis ocorre devido aos atuais níveis de emissões atmosféricas e a liberação de compostos tóxicos, que contribuem para o aquecimento global como o dióxido de carbono (CO_2), responsável por 76,7% do efeito estufa, seguido pelo metano (CH_4) com 14,37%, óxido nitroso (N_2O) com 7,9%, outros gases que correspondem a 1,1% de contribuição [5-8]. Além disso, a presença desses gases na atmosfera pode causar diversos problemas de saúde pública, como doenças respiratórias e alérgicas. O esgotamento desse recurso natural para uso como combustível, também é um fator preocupante, uma vez que as fontes de energia advindas do petróleo ainda são as mais utilizadas.

Nesse contexto, as buscas por novas alternativas energéticas vêm sendo estudada a fim de que estas possam suprir as necessidades energéticas em substituição aos combustíveis de origem fóssil.

O biogás pré-tratado produzido a partir da digestão anaeróbia de resíduos é uma alternativa potencial, pois contém metano, o qual pode ser convertido em energia após passar por processos de purificação para remoção de impurezas, como sulfeto de hidrogênio, vapor de água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, siloxanos, hidrocarbonetos halogenados, amônia, monóxido de carbono entre outros compostos que comprometem o processo de combustão.

Para que o biogás gerado possa ser efetivamente utilizado, é necessária uma concentração mínima de 96,5% mol de

metano puro, denominado biometano, de acordo com a Resolução ANP nº 08/2015 a qual estabelece as especificações para o biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris. Já para biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto, a Resolução ANP nº 685/2017 estabelece como concentração mínima 90,0% mol de metano puro. Ambas as resoluções, definem estas condições para uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional [9,10].

Em síntese, a purificação do biogás tem como objetivo principal a separação do gás metano (CH_4) do dióxido de carbono (CO_2) de forma a aumentar o poder calorífico da mistura de gases para sua posterior utilização como combustível alternativo [11-13].

A maioria dos processos que utilizam absorção, adsorção, lavagem de água e criogênia possuem elevado custo seja para implantação do sistema, seja para sua manutenção e operação.

A utilização de membranas, por sua vez, trata-se de uma tecnologia promissora, por ser considerada relativamente nova para separação de gases, gerando menores impactos ambientais no processo, pela segurança e simplicidade de operação, facilidade de manutenção e operação, sem utilização de produtos químicos perigosos [7,11-15]. Além disso, a separação por membranas é um processo adaptável em pequena escala [11].

Diante das informações apresentadas, o presente estudo teve como foco a preparação e caracterização de membranas poliméricas de polisulfona através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e ainda a caracterização de membrana polimérica comercial de poli dimetil (siloxano) por análises de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises

termogravimétricas (Tg), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para posterior utilização em processos de purificação do biogás à biometano.

Membranas para separação de gases

A utilização da tecnologia por membranas para tratamento de biogás começou no início dos anos 1980, quando Kimura e Walmet desenvolveram membranas poliméricas para separar uma mistura sintética de CH₄ e CO₂. Esta tecnologia vem ganhando destaque no mercado industrial nas últimas três décadas devido ao seu grande potencial para a separação tanto de CO₂ e H₂, quanto para outros gases como H₂S, N₂, O₂ e CH₄ [7, 12,16-18].

A primeira unidade de modernização do biogás para fins comerciais foi construída em 1990 em Collendoorn (Holanda). A concentração de CH₄ pôde chegar a 88% com uma taxa de 25 m³.h⁻¹ de gás gerado em aterro, utilizando membranas de fibra oca (Cirmac).

A empresa BebraBiogas estabeleceu uma instalação de melhoramento em Kisslegg-Rahmhaus (Alemanha) para tratar 300 m³.h⁻¹ de biogás bruto, e como resultado da purificação, foi possível alcançar concentrações de 98,7% de CH₄, variando a pressão entre 5-7 bar. No entanto, para que essa planta obtivesse esta concentração, foi necessária a remoção de umidade por desidratação e também a remoção de H₂S utilizando carvão ativado antes da utilização das membranas [19]. Nos Estados Unidos e Europa, a modernização de plantas de biogás à base de membranas aumentou substancialmente, cerca de 25 plantas de 1990 a 2011, uma vez que o biogás é considerado uma energia renovável e de grande potencial no mercado mundial de energia [19].

O uso de membranas na separação de gases é considerado bastante simples, de alta eficiência, com exigência de equipamentos compactos, quando comparado com as demais técnicas convencionais de separação de gases [7, 11, 14,15].

A permeação através de membranas ocorre sob pressão de gases com elevada permeabilidade (por exemplo, tamanho molecular pequeno e baixa afinidade) através da membrana, enquanto os gases com baixa permeabilidade são retidos. Impurezas permeáveis, tais como o CO₂, O₂ e H₂O, passam através da membrana como permeado, enquanto moléculas de baixa permeabilidade como CH₄ tendem a ficar retidas na membrana podendo ser recolhida para utilização [12].

Na separação com gás pressurizado entre 20,0-36,0 bar, são removidas contaminantes tais como H₂S e umidade antes da separação de CH₄ e CO₂ num sistema por membrana. O gás bruto pode ser purificado até no máximo 92% de CH₄ em uma única etapa. O biogás é geralmente melhorado num processo de múltiplos estágios para produzir uma concentração final de CH₄>96% [13,20].

Devido a esta aplicabilidade e facilidade econômica e operacional, este método de separação, torna-se promissor para o melhoramento de combustíveis alternativos, e fonte de estudo para aperfeiçoamento da técnica. Até 1983, o poli (dimetil siloxano) (PDMS), um polímero elastomérico, foi considerado excelente candidato a purificação de gases, devido à sua maior capacidade de permeabilidade em comparação com outros polímeros sintéticos. Mais tarde, os polímeros vítreos ganharam espaço na comunidade científica a fim de melhorar a permeação e aumentar o fator de separação de gases [19].

A maioria das membranas utilizadas para a separação de gases são de polímeros

orgânicos. Segundo o mesmo autor, os principais polímeros utilizados para esta finalidade são policarbonato (PC), acetato de celulose (CA), poliésteres (PE), polisulfona (PSf), poliimida (PI), Polieterimida (PEI) e polipirrolonas, sendo que o acetato de celulose, polisulfona e poliimida são utilizadas em escala industrial [19].

Membranas poliméricas

As membranas poliméricas podem ser classificadas como membranas vítreas ou elastoméricas. A solubilidade domina frequentemente as características de difusão para absorção em polímeros elastoméricos, enquanto que a absorção em polímeros vítreos é controlada pelo tamanho da molécula e pelo coeficiente de difusão [21].

Quanto a morfologia, as membranas podem ser densas ou porosas. Além disso as membranas podem conter suas morfologias, ou seja, membranas densas ou porosas podem ser definidas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Para a separação de misturas de gases, as membranas de morfologia densa e anisotrópica composta são mais utilizadas, uma vez que, a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim através do modelo de sorção-difusão, que será detalhado posteriormente [22].

Quanto à geometria, as membranas podem ser classificadas como planas, que são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/espiral, e cilíndricas do tipo tubular, capilar ou fibras ocas.

Membranas vítreas possuem seletividade muito mais elevada para os gases CO_2/CH_4 em comparação com $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, uma vez que o CO_2 é ligeiramente menor que CH_4 além de ter uma forte afinidade para o material polimérico. Sendo assim, quando se deseja obter uma membrana com maior

seletividade para $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ e moderada seletividade a CO_2/CH_4 , torna-se mais adequado o uso de membranas elastoméricas como o PDMS [21].

Membranas poliméricas são mais utilizadas para a separação de gases, devido a sua maior capacidade seletiva, principalmente para os gases CO_2 e CH_4 [12,15].

Preparo de membranas por inversão de fases

A maioria das membranas poliméricas são obtidas pela técnica de inversão de fases, a qual consiste no preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e a formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema [23].

As condições utilizadas para inversão de fases influenciam sobre as características morfológicas e as propriedades funcionais das membranas. A precipitação em banho de um não-solvente ao polímero é a mais utilizada no preparo de membranas poliméricas assimétricas e consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema [23].

A transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico (força motriz promotora do movimento) dos componentes entre o banho e a solução. Deste modo, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração o mecanismo de transferência de massa na formação da membrana [24].

Caracterização de membranas poliméricas

A caracterização das membranas é fundamental para determinação do tipo de aplicação que pode ser atribuído a um dado material. A caracterização permite relacionar propriedades morfológicas das membranas, como porosidade e distribuição de tamanho e volume de poros, espessura, composição química do material, estrutura, entre outros dados. Embora as características, sejam na maioria das vezes, fornecidas pelos fabricantes, informações a respeito do desempenho das mesmas quando em operação em uma aplicação específica, são omitidas [23].

Para o presente estudo foi utilizada membrana comercial adquirida da empresa PAM Membranas Ltda, composta de poli (dimetil siloxano) (PDMS) como camada seletiva e camada suporte (de sustentação) de poliéster e também membranas poliméricas de polisulfona desenvolvidas em laboratório Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM).

II. MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Foram preparadas pelo Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais, membranas planas de polisulfona nas seguintes especificações:

- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases em água destilada (PSf 0,1 H₂O);
- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases de dez segundos em etanol (PSf 0,1 10'E);
- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases vinte segundos em etanol (PSf 0,1 20'E).

Para o preparo de membranas foram utilizados:

- Polisulfona granular (*pellets*), fornecida pela Sigma Aldrich, com massa molar de com massa molar de 35000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- N'N'dimetilformamida P.A. fornecido pela empresa Cinética Reagentes e Soluções Ltda, com 73,09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e pureza de 99,9% e;
- N-Metil- 1- Pirrolidona-2 fornecido pela Vetec Química, com 99,13 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e pureza de 99,9%.

Para a inversão de fases foi utilizado água destilada e etanol comercial.

Além das membranas de polisulfona, foi utilizada para o estudo, uma membrana polimérica comercial do tipo plana, composta e assimétrica, adquirida da PAM Membranas Ltda, com camada suporte de poliéster e camada seletiva de poli (dimetil siloxano).

Métodos

Preparo das membranas de polisulfona

Foram preparadas membranas a partir de soluções com 30% (m/v) de polisulfona, 35% (m/v) de N'N'dimetilformamida e 35% (m/v) de N-Metil-1- pirrolidona-2, sob agitação magnética por 24 h a aproximadamente 23°C. Após diluição e homogeneização completa dos componentes envolvidos, a solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, com auxílio de uma faca de espalhamento de aço inox, na espessura de 0,1 μm . Os filmes resultantes foram, então, imersos em banho de inversão de fase, utilizando etanol seguido de imersão em água destilada como não-solvente. Para a espessura preparada, foram alterados os tempos de imersão em 10 e 20 segundos em etanol e ainda foram preparados filmes poliméricos com inversão de fase apenas em água destilada, conforme Fig. 1.

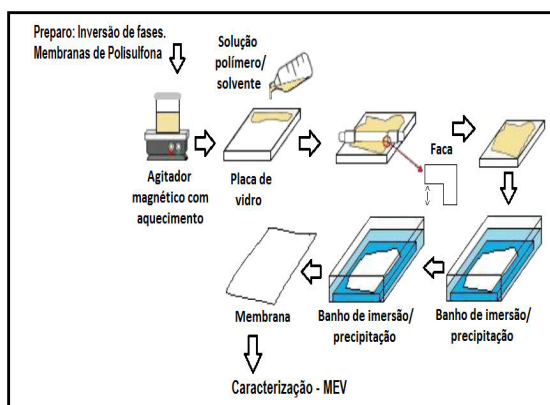


Fig.1: Preparo de membrana de polisulfona por inversão de fases

Caracterização das membranas

A membrana comercial de PDMS adquirida, foi caracterizada por Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (Tg), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as membranas de polisulfona, serão apresentadas apenas as micrografias para visualização da camada densa do material polimérico devido ao fato destas já terem sido caracterizadas previamente.

A espectroscopia de infravermelho por transmitância utilizando o equipamento Perkin Elmer, Spectrum 400, foi realizada para caracterização a estrutura das membranas pelos grupos funcionais presentes no material polimérico. Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} a uma resolução de 2,0 cm^{-1} .

As análises termogravimétricas (Tg) foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50 para testar a estabilidade térmica das membranas. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ partindo da temperatura de 25 $^{\circ}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas em atmosfera inerte com taxa de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio.

Foram realizadas duas análises, sendo a primeira utilizando somente a camada

seletiva (PDMS) e a segunda utilizando a camada suporte (poliéster).

Para a calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizou-se equipamento Shimadzu, modelo DSC-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 300 $^{\circ}\text{C}$. Foi analisada apenas a camada suporte da membrana comercial, uma vez que essa análise não se aplica para polímeros elastoméricos como é o caso do PDMS.

Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana de PDMS foram preparadas quatro amostras, sendo:

- amostra 1: superfície superior da membrana, ou seja, a camada seletiva;
- amostra 2: superfície inferior, ou camada suporte;
- amostra 3: seção transversal da camada seletiva e
- amostra 4: seção transversal da camada suporte.

Para a amostra quatro, não foi possível a fratura do material em nitrogênio líquido (196 $^{\circ}\text{C}$), o que inviabilizou verificar a estrutura da seção transversal da camada suporte.

As membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido (-196 $^{\circ}\text{C}$) e metalizadas com uma fina camada de ouro para posteriormente serem analisadas no microscópio Tescan modelo MIRA3.

As micrografias das membranas de polisulfona já haviam sido caracterizadas pelo LPQM no mesmo microscópio e nas mesmas condições para a membrana de PDMS já descritas.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das membranas poliméricas

Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Após a aquisição dos espectros das amostras de PDMS e poliéster, foram utilizadas referências bibliográficas, [27], na interpretação e identificação dos principais grupos funcionais presentes, característicos dos materiais poliméricos que compõe a membrana. Na Fig. 2, está apresentado o espectro da camada seletiva de PDMS.

Através da espectroscopia por infravermelho identificou-se a presença de

bandas características dos grupos principais como deformação angular de C-H (1.366 cm^{-1}) Si-CH₃ (1.217 cm^{-1}) e Si-O-Si (1.033 cm^{-1}). Foi encontrada uma banda em 1.738 cm^{-1} correspondente a estiramento do grupo funcional C=O (deformação axial de estéreis), o qual não é característico do PDMS e sim do poliéster. Provavelmente no ato da separação das camadas seletiva e suporte para caracterização, pode ter ficado resquícios de poliéster ocasionando a identificação desse grupo no material da camada seletiva.

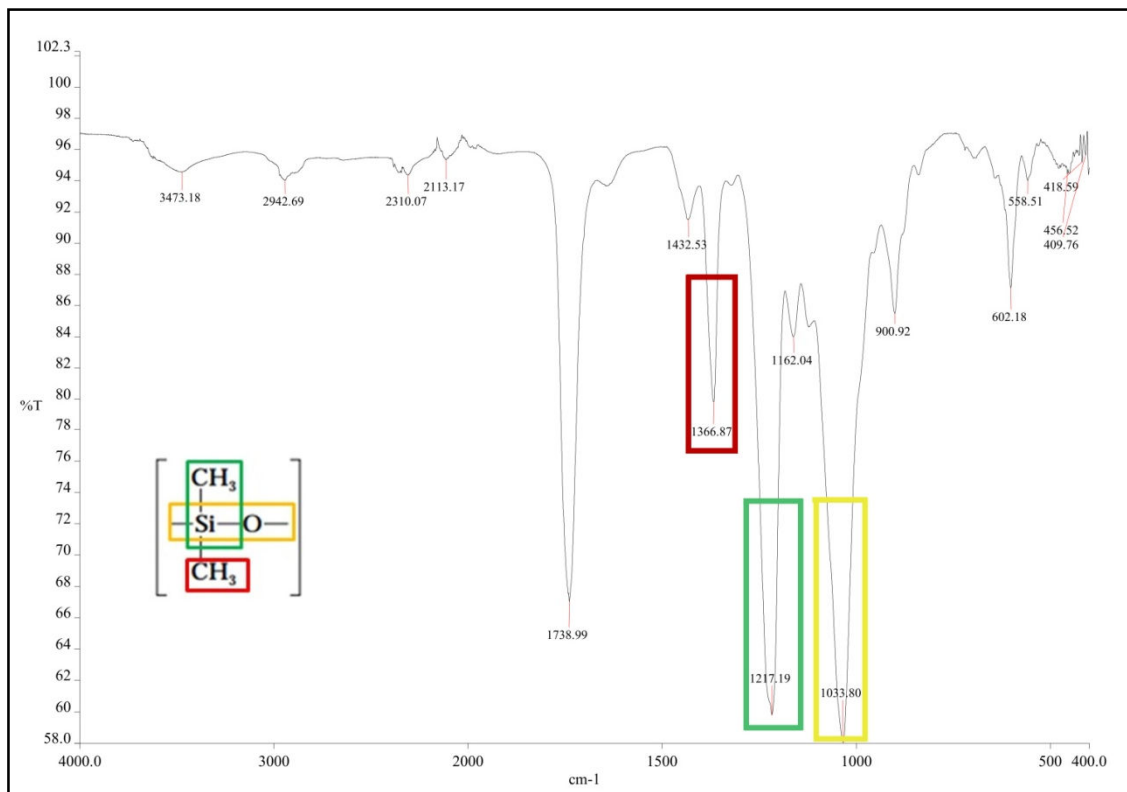


Fig.2: Espectroscopia por infravermelho – camada seletiva de PDMS

Para a camada suporte (Fig. 3), foram encontradas bandas do grupo funcional OH (3.294 cm^{-1}), deformação axial de alifáticos saturados C-H (2.931 cm^{-1}), deformação axial C=O (1.630 cm^{-1}), deformação axial C-O (1.197 cm^{-1}). A absorvância 1.530 cm^{-1} do espectro não pertence à cadeia do polímero e, portanto, pode-se tratar de contaminação do material analisado.

Para a camada seletiva, não foi possível detectar a temperatura de transição vítrea do PDMS uma vez que o equipamento utilizado realiza análises a partir da temperatura de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. De acordo com a literatura, a temperatura de transição vítrea (Tg) desse polímero encontra-se a $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15,23,27].

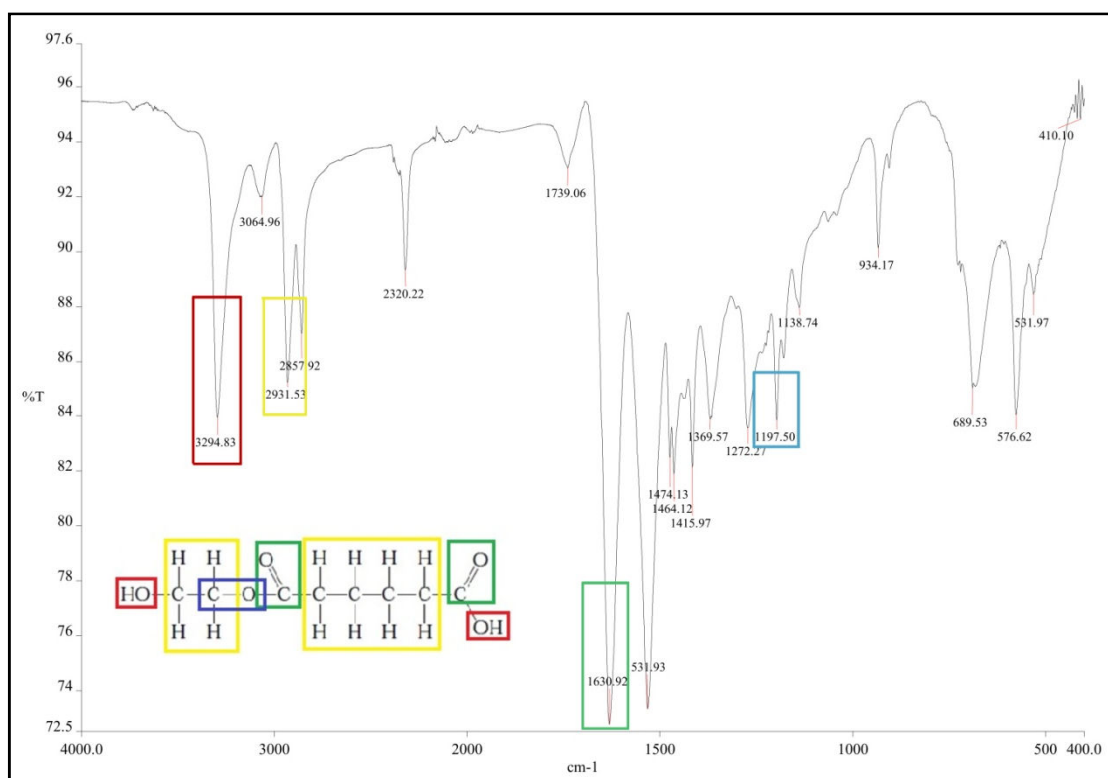


Fig.3: Espectroscopia por infravermelho – camada suporte de poliéster

Análises termogravimétricas (Tg)

A partir das análises termogravimétricas foi possível traçar o perfil da perda de massa do material polimérico em função da temperatura conforme gráfico e a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial, foi possível verificar a temperatura de fusão da camada suporte de poliéster.

A partir da análise Tg, a perda de massa foi de 93,93%, com temperatura de transição vítrea de $433,55^{\circ}\text{C}$. Em análise realizada por Thürmer [25] com membrana de poliéster obteve-se praticamente as

mesmas temperaturas de início e fim da degradação sendo que o pico da temperatura de transição fixou-se em $426,58^{\circ}\text{C}$, muito próximo do resultado da análise realizada com a membrana comercial, indicando que o material analisado não se trata de polisulfona e sim do polímero poliéster.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC mostram que a camada suporte apresenta temperaturas de fusão (Tm) características do poliéster, onde o pico encontra-se a $262,17\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A temperatura de fusão cristalina (T_m) trata-se do valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, ocorre a destruição da estrutura regular de empacotamento, mudando o polímero para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos, e por esse motivo a análise DSC, não foi realizada para a camada ativa ser de PDMS, por este se tratar de um polímero elastomérico [26].

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para a avaliação da morfologia e da espessura de membranas. De uma forma geral a membrana em estudo pôde ser caracterizada como um filme plano, densa e composta, uma vez que possui duas camadas, com composição de diferentes materiais. A morfologia da superfície da camada seletiva e da camada suporte da membrana pode ser visualizada na Fig. 4.

Nas micrografias da superfície da camada seletiva (Fig. 4, A e B), pode-se visualizar que não há falhas no material e que a superfície possui total recobrimento pelo polímero PDMS. A camada suporte (Fig. 4 C e D) possui estrutura típica desse material as quais formam tramas que dão sustentação para a camada seletiva.

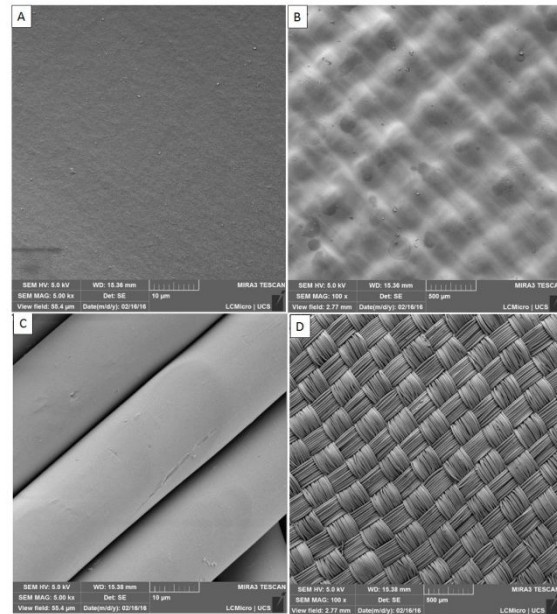


Fig.4: Micrografias (MEV) de superfície da camada seletiva de PDMS (A)5 kx e (B) 100x. Camada suporte de poliéster (C) 5 kx e (D)100x.

Para a micrografia da camada suporte, foi realizado um comparativo com uma amostra de membrana de poliéster caracterizada no LPQM onde, através das imagens pôde-se observar a semelhança estrutural, reafirmando a composição de poliéster. Na Fig. 5, estão apresentadas as micrografias da seção transversal da camada seletiva e da camada suporte da membrana de PDMS.

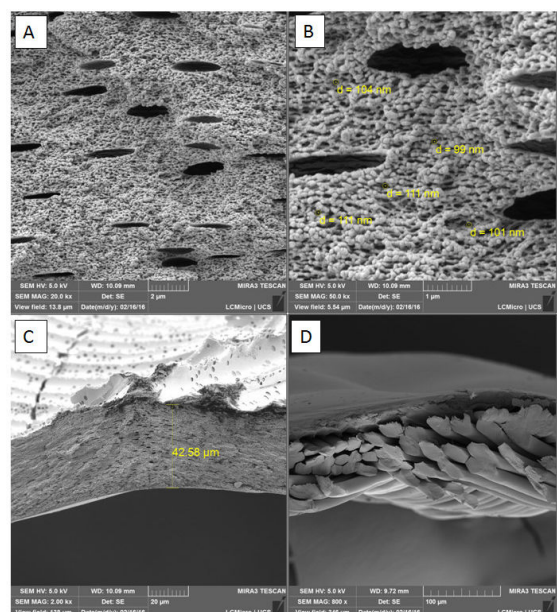


Fig.5: Microscopia da seção transversal da camada seletiva PDMS (A), (B) e (C) e camada suporte poliéster (D). Magnificação de 20kx

Verifica-se pelas micrografias apresentadas na Fig.5 A e B, que a camada seletiva é bastante densa com volume expressivo de poros, mostrando a estrutura do polímero de estudo.

O diâmetro médio de poros 103 ηm com algumas cavidades maiores presentes entre a densidade dos poros. Devido ao diâmetro de poros ser superior ao diâmetro das moléculas de estudo, ou seja, 0,33 ηm para CO_2 e de 0,38 ηm para CH_4 , a separação ocorre devido a afinidade do polímero com as moléculas de gases uma vez que um passa preferencialmente pela membrana em relação ao outro. A estrutura densa é indicada para separação de gases, já que o mecanismo de transporte através da membrana é dado pelo modelo de sorção difusão. A espessura da seção transversal da camada seletiva medida foi de 42,58 μm . Para a seção transversal da camada suporte (Fig. 5 D), não foi possível identificar se a estrutura trata-se de capilar ou densa, devido ao amassamento da fibra do poliéster por corte, uma vez que ele não pode ser fraturado criogenicamente. O material apresentou uma excelente resistência à fratura em nitrogênio líquido a -196 °C.

Foram realizadas as micrografias das membranas de polisulfona a fim de verificar a densidade de poros do material bem como suas características estruturais. Na Fig. 6, as micrografias da superfície e da seção transversal da membrana de PSf 20'E estão apresentadas.

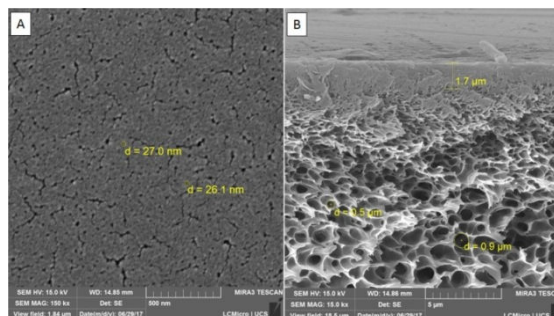


Fig. 6: Micrografia da superfície - 150,0 kx (A) e seção transversal- 15,0 kx (B) da membrana de PSf 20'E respectivamente

Para a superfície das membranas de PSf 20'E, foi necessário um aumento de 150 kx para visualizar a homogeneidade de poros e também um diâmetro médio de poros de 26,55 ηm (0,026 μm). A camada densa da membrana visualizada através da Fig. 7 B foi mensurada em 1,7 μm e o diâmetro médio de poros em 0,7 μm .

A membrana de PSf H_2O , também apresentou uma camada densa de 1,7 μm de espessura, no entanto, o diâmetro médio de poros mensurado foi de 0,3 μm conforme Fig.7.

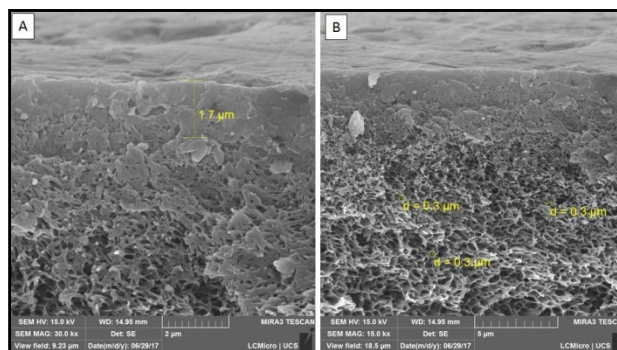


Fig.7: Micrografia da seção transversal da membrana de PSf H_2O . (A) 30,0 kx e (B) 15,0 kx respectivamente

A superfície da membrana mostrou-se bastante homogênea com elevada densidade de poros, o que torna-se favorável para aplicação das mesmas em permeação de gases.

Para a membrana de PSf 10'E, verificou-se uma superfície homogênea de poros, com ausência de falhas.

A camada densa da membrana apresentou uma espessura de 3,5 μm superior as demais membranas, e diâmetro médio de poros de 1,03 μm , valor também superior aos encontrados para as demais membranas de polisulfonas conforme apresentado na Fig. 8.

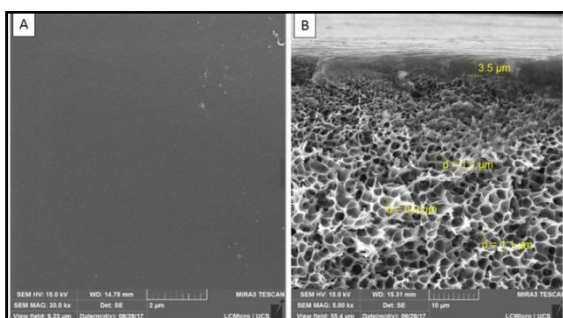


Fig.8: Micrografia da superfície (A) e seção transversal (B) da membrana de PSf 10' E. Magnificação de 30,0 kx e 5,0kx respectivamente.

Todas as membranas apresentaram características morfológicas favoráveis à aplicação das mesmas em ensaios de permeação para purificação de gases.

IV. CONCLUSÃO

Através da caracterização, as membranas comerciais adquiridas apresentaram como camada suporte a composição de poliéster e não de polisulfona, conforme informações do fabricante. Para a camada seletiva, confirmou-se o material constituinte da membrana de poli (dimetil siloxano).

Embora as membranas tenham sido adquiridas com outro material não especificado pelo fabricante, o poliéster como camada suporte apresenta vantagens devido a sua elevada resistência mecânica, térmica e química. Quanto à camada seletiva, o material poli (dimetil siloxano), de acordo com a literatura, é adequado para ser utilizado na permeação de gases devido as suas características físicas e químicas.

As membranas de polisulfona apresentam tamanho de poros menores do que o PDMS. No entanto, os diâmetros dos poros de ambas as membranas são superiores aos diâmetros médios de CO_2 (0,33 ηm) e CH_4 (0,38 ηm) o que indica que para os ensaios de permeação com esses gases a separação tenderá a ocorrer devido a afinidade das espécies químicas com o polímero e não por peneira molecular, ou seja, pelo diferente tamanho das moléculas. Através do processo do preparo de membranas de polisulfona por inversão de fases foi obtido uma camada seletiva densa, mostrando poros uniformemente distribuídos e sem falhas conforme verificado nas micrografias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM) e Laboratório de Pesquisa em química dos Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul e ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. M. de Mello - PETROBRAS/CENPES.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] Halder, P. K.; Paul, N.; Beg, M. R. A. "Assessment of biomass energy resources and related technologies practice in Bangladesh". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 444–460, 2014.
- [2] Sebri, M.; Ben-Salha, O. "On the causal dynamics between economic growth, renewable energy consumption, CO_2 emissions and trade openness: Fresh evidence from BRICS countries". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 14–23, 2014.
- [3] Brasil. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2016: Ano base 2015. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2016.

- [4] Ajeej, A. et al. "An overview of bioaugmentation of methane by anaerobic co-digestion of municipal sludge along with microalgae and waste paper". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 270–276, out. 2015.
- [5] Zuberi, M. J. S.; Ali, S. F. "Greenhouse effect reduction by recovering energy from waste landfills in Pakistan". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 44, p. 117–131, 2015.
- [6] Rao, P. V. et al. "Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 7, p. 2086–2094, 2010.
- [7] Scholes, C. A. et al. "CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 5, p. 739–755, 2010.
- [8] Jingura, R. M.; Matengaifa, R. "Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 5, p. 1116–1120, 2009.
- [9] Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº 8 de 30 de janeiro de 2015. "Regulamenta a especificação do Biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais". Brasília, DF, 2015.
- [10] Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº 685, de 29.6.2017. "Estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional". Brasília, DF, 2017.
- [11] Makaruk, A.; Miltner, M.; Harasek, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, v. 74, n. 1, p. 83–92, 2010.
- [12] YANG, L. et al. "Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 1133–1152, 2014.
- [13] Ryckebosch, E.; Drouillon, M.; Vervaeren, H. "Techniques for transformation of biogas to biomethane". *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.
- [14] Kim, K. et al. "Hollow fiber membrane process for the pretreatment of methane hydrate from landfill gas". *Fuel Processing Technology*, v. 121, p. 96–103, 2014.
- [15] Zhang, Y. et al. "Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, p. 84–107, 2013.
- [16] Röhr, M.; Wimmerstedt, R. A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading. *Desalination*, v. 77, p. 331–345, 1990.
- [17] Javaid, A. "Membranes for solubility-based gas separation applications". *Chemical Engineering Journal*, v. 112, n. 1–3, p. 219–226, 2005.
- [18] Moreira, G. F. "Membranas tipo fibras ocas a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas". UFRJ, 2008.
- [19] Chen, X. Y. et al. "Membrane gas separation technologies for biogas

upgrading”. *RSC Advances*, p.1-129, Canada, 2015.

[20] Gugliuzza, A; Basile, A. “Membranes for Clean and Renewable Power Applications”. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

[21] Tilahun, E. et al. “Performance of polydimethylsiloxane membrane contactor process for selective hydrogen sulfide removal from biogas”. *Waste Management*, v. 61, p. 250–257, 2017.

[22] Oliveira, D. R. “Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica”. UFRJ, 2012.

[23] Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. “Processos de Separação por Membranas”. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

[24] Mulder, M. “Basic principles of membrane technology”. 2 ed. Dordrecht,

NL: Kluwer . Academic Publishers, USA, 1996.

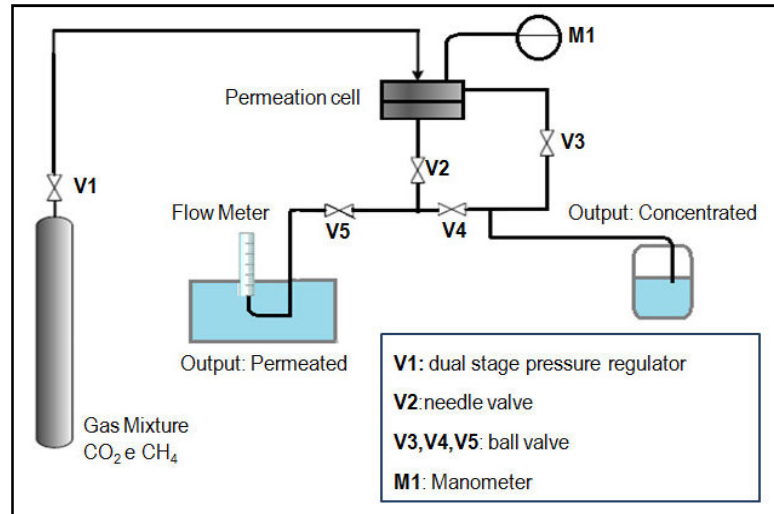
[25] Thürmer, M.B; et al. “Preparação e Caracterização de Membranas Assimétricas de Poli (Fluoreto de Vinilideno) Suportadas em Poliéster I: Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades das Membranas”. *Polímeros*, v. 20, nº 3, p. 170-174, 2010.

[26] Canevarolo, S.V. “Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros”. 2. ed., rev. a ampl. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.

[27] Mark, J. E. “Polymer Data Handbook”. Oxford University Press, New York, 1999.

O artigo “Aplicação da Tecnologia de Membranas Poliméricas para Purificação de Biogás” aborda os resultados obtidos para as membranas PDMS e Polisulfonas em ensaios de permeação em escala laboratorial. O artigo submetido com parte dos resultados desta pesquisa, encontram-se nas páginas que seguem.

Química Nova	
química nova	
APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS	
Journal:	Química Nova
Manuscript ID:	QN-2017-0415
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	05-Oct-2017
Complete List of Authors:	Trentin, Vânia; Fundacao Universidade de Caxias do Sul, área do conhecimento de ciências exatas e engenharias Beal, Lademir; Universidade de Caxias do Sul, Duarte, Joceleli ; Fundacao Universidade de Caxias do Sul, área do conhecimento de ciências exatas e engenharias Azevedo, Juliane; Fundacao Universidade de Caxias do Sul, área do conhecimento de ciências exatas e engenharias Torres, Ana Paula; Petrobrás,
Keyword:	Energy alternatives, Bioqas purification, Polymeric membranes
Please, specify if the submission is for a Regular Issue or Special Issue:	Regular Issue
SCHOLARONE™ Manuscripts	



Evaluation of the efficiency of polymeric membranes for use in processes of purification from biogas to biomethane.

APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Vânia M. Trentin^{a*}, Lademir L. Beal^b, Joclei Duarte^c, Juliane I. Azevedo^d, Ana Paula R. Tôrres^e

^a Área do conhecimento de ciências exatas e engenharias. Universidade de Caxias do Sul. Rua Francisco Getúlio Vargas, nº1130 Bloco U - Sala 208 - CEP 95070-560 - Caxias do Sul – RS Brasil

^c Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), localizado na Ilha Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21.941-970 –RJ .

-----marque uma alternativa, não apague o texto em azul-----

- () Manuscrito com material suplementar
(x) Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: vaniatrentin@outlook.com

APPLICATION OF POLYMERIC MEMBRANE TECHNOLOGY FOR BIOGAS PURIFICATION

Biogas generated by anaerobic digestion of vinasse sugarcane industry is a promising alternative to replace fossil fuels. However, for biogas to be used as an alternative fuel, its purification is necessary in order to remove impurities, increasing the energy content. The use of membranes is a very interesting technology alternative for biogas purification process which can increase the energy content per mol and to promote a decrease of transport and storage costs. One effect of this is a reduction of the environmental impacts. In the present study, the permeability was evaluated for poly (dimethylsiloxane) PDMS (commercially available) membranes and polysulfone membranes synthesized by the Materials Chemistry Research Laboratory Chemistry (UCS). Moreover, permeation tests were performed using those membranes to evaluate selectivity for the desired purpose. For laboratory scale tests, pure gases and standard mixtures of CO₂ and CH₄ were used.

Keywords: Energy alternatives. Biogas purification. Polymeric membranes.

INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas vêm ganhando maior atenção por parte da sociedade, órgãos governamentais e organizações, uma vez que de acordo com estudos encontrados na literatura, as temperaturas globais podem aumentar entre 1,4 e 5,8 °C até 2100, caso não sejam aplicadas políticas eficazes com relação a essas mudanças. Uma das principais causas dessas mudanças, se dá devido a elevada utilização de fontes de energia fósseis, implicando em um rápido incremento de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e outros gases na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global.¹ Nesse contexto, as fontes renováveis de energia desempenham um papel fundamental na meta global de redução de 50% de CO₂ até 2050.¹

Dentre as alternativas energéticas existentes, a utilização de resíduos da biomassa é atraente na premissa que pode ser convertida em diferentes formas de energia como calor, vapor, eletricidade, hidrogênio, biogás, etanol e metanol.

A energia obtida a partir da biomassa, atende 14% das necessidades de energia à nível mundial e 11,0% das necessidades energéticas do Brasil.² A vinhaça trata-se de um resíduo produzido pela indústria do setor sucroalcooleiro brasileiro, a qual tornou-se um grande problema, uma vez que para cada litro de álcool produzido, geram-se de 10 a 14 litros de vinhaça.³ Através de dados obtidos⁴, no período 2016/2017 no Brasil, a produção de etanol se manteve acima de 27,80 bilhões de litros. Desse total, 11,07 bilhões foram de etanol anidro, utilizada na mistura com e 16,73 bilhões de litros foram de etanol hidratado, e considerando uma geração média de 12 litros de vinhaça por litro de álcool produzido, estimou-se para esse período, uma geração de 32.400.000 m³ de vinhaça a ser destinada de forma adequada como resíduo de processo. A vinhaça possui um elevado potencial de aproveitamento energético, já que se obtém como subproduto do processo de digestão o metano (CH₄) e outros gases, produzidos em quantidade suficiente para gerar de 3,6 a 10,6 MW de eletricidade (assumindo 90% de energia térmica).⁵

A composição principal do biogás é CH₄, CO₂, além de outros componentes desfavoráveis como N₂, O₂, H₂O, H₂S, NH₃, os quais podem causar problemas como, corrosão, toxicidade, e redução do valor do poder calorífico, prejudicando a queima e tornando-o menos eficiente.⁶⁻⁹ Além do CO₂, o H₂S pode diminuir o rendimento e vida útil de motores térmicos.⁶

A fim de aumentar o poder calorífico e reduzir a presença de componentes indesejáveis ao sistema como CO₂ e H₂S, por exemplo, é de fundamental importância que o biogás bruto passe por um processo de tratamento para sua purificação.¹⁰

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução nº 08 de 30 de janeiro de 2015¹¹ define as especificações do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais. A Resolução nº 685 de 29 de junho de 2017¹² por sua vez, define as especificações o biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto para a mesma finalidade de utilização. No Quadro 1, está apresentada as especificações definidas por ambas legislações.

Quadro 1. Especificações do Biometano

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ANP nº 08/2015 ¹¹		ANP nº 685/2017 ¹²		
		LIMITE		LIMITE (c)		
		Região Norte Urucu	Demais Regiões	Região Norte	Nordeste	Centro-oeste, Sudeste e Sul
Metano	% mol.	90,0 a 94,0 (a)	96,5 mín.	90,0	90,0	90,0
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
CO ₂ +O ₂ +N ₂ , máx.	% mol.	10	3,5	10	10	10
Enxofre Total, máx. (b)	mg.m ⁻³	70	70	70	70	70
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg.m ⁻³	10	10	10	10	10
Ponto de orvalho de água a 1,0 atm, máx.	°C	-45	-45	-39	-39	-45

(a) A especificação de 90,0 a 94,0 % mol de metano deve ser seguida somente nas localidades da Região Norte abastecidas pelo gás natural de Urucu.

(b) A odoração do Biometano quando necessária deverá atender a norma ABNT NBR 15616.

(c) Os limites especificados são valores referidos a 293,15K (20°C) e 101,325kPa (1atm) em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.

O biogás purificado pode ser utilizado em substituição aos gases de origem mineral como o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), Gás Natural (GN) e Gás Natural Veicular (GNV).¹³

Uma das tecnologias, cujo uso na purificação de gases, está em constante desenvolvimento é a de membranas poliméricas, a qual devido a sua simplicidade de operação, facilidade de manutenção, pode gerar menores impactos ambientais no processo, e também tornar-se uma alternativa economicamente mais viável quando comparada a outras tecnologias.^{7,8, 13-16}

Nesse sentido, o presente estudo teve como foco o processo de purificação do biogás à biometano através da utilização de membranas poliméricas, podendo avaliar a eficiência do processo e as condições para o melhor desempenho desse sistema.

Separação de gases por membranas

O processo de separação de gases por membranas consiste basicamente em alimentar a mistura de gases de um lado da membrana a uma pressão elevada pré-determinada, de modo que os gases possam permear através da membrana para o lado de menor pressão (permeado). Os componentes que permeiam de forma mais rápida, se enriquecem do lado do permeado, enquanto componentes mais lentos ficam concentrados no retido.¹⁷

Membranas de material polimérico são mais utilizadas para a separação de gases, devido a sua maior capacidade seletiva, principalmente para os gases CO₂ e CH₄.^{7,15}

As membranas podem ser classificadas como vítreas ou elastoméricas. Essa denominação está baseada na temperatura de transição vítrea em relação às condições ambientais, a qual pode ser definida como o valor médio da faixa de temperatura que, durante aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. As membranas elastoméricas possuem temperaturas de transição em vítrea inferiores a temperatura ambiente, enquanto membranas vítreas possuem temperaturas de transição vítrea superiores à temperatura ambiente. Comercialmente, para processos industriais de separação de gases utilizam-se membranas poliméricas vítreas devido à sua alta seletividade e propriedades mecânicas superiores.¹⁸

Membranas vítreas possuem uma estrutura rígida enquanto membranas elastoméricas possuem maior flexibilidade. Desde modo, membranas elastoméricas apresentam elevada permeabilidade, porém baixa seletividade.¹⁸

Para o presente estudo, foi utilizada membrana elastomérica comercial, composta de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) como camada seletiva e camada suporte (de sustentação) de poliéster. Foram testadas também, membranas poliméricas vítreas de polisulfona produzidas pelo Laboratório de Pesquisa Química dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul (LPQM-UCS).

O PDMS possui fórmula estrutural (C₂H₆OSi)_n, é um polímero pertencente ao grupo dos organosilicones. A temperatura de transição vítrea desse material é de -123°C,¹⁵ o que lhe confere comportamento elastomérico na temperatura ambiente. Muito utilizado na indústria devido a sua elevada flexibilidade, elevado potencial dielétrico e elevada permeabilidade a gases, além de apresentar estabilidade em ampla faixa de temperatura e baixa reatividade química (exceto em valores extremos de pH).¹⁹

O poliéster possui ligação característica éster-CO-O-, podendo gerar cadeias saturadas (formando termoplásticos de engenharia).²⁰ Devido a essas características, o material utilizado

como camada suporte da membrana proporciona resistência mecânica, térmica e química à camada seletiva, não oferecendo resistência ao fluxo de gases, mostrando ser adequada para utilização como camada suporte.

Polisulfona descreve uma família de polímeros termoplásticos. As membranas de Polisulfona possuem anéis aromáticos na cadeia principal, um grupo sulfona (SO_2). Estes polímeros possuem como característica resistência e estabilidade a elevadas temperaturas. Trata-se de um polímero vítreo com temperatura de transição (T_g) em 186°C .²¹ Estudos já realizados pelo LPQM- UCS mostram a aplicabilidade deste tipo de membrana em processos de permeação de gases puros como metano e dióxido de carbono. A partir dos trabalhos realizados, pôde-se avaliar o emprego de membranas de polisulfona para misturas padrão de CH_4 e CO_2 .

Mecanismos de transporte de gases

A grande maioria dos processos de separação por membranas utiliza o gradiente de pressão ou de concentração (pressão parcial) como força motriz. O desempenho do processo é dado através da permeabilidade, o qual determina o fluxo de um componente específico através da membrana e também a seletividade, que por sua vez é definida como a preferência de passagem de uma espécie de gás em relação à outra.¹⁹

Existe uma relação inversa entre permeabilidade e seletividade, ou seja, a seletividade de uma membrana para diferentes pares de gases pode ser aumentada somente com uma diminuição correspondente na permeabilidade ao gás.¹⁸

Para membranas poliméricas densas, o modelo de sorção-difusão é amplamente aceito como principal mecanismo de transporte de gases através de membranas poliméricas densas. Este modelo assume que um gás alimentado a uma elevada pressão de um lado da membrana difunde-se a um gradiente de concentração para o lado de menor pressão onde ocorre a dessorção do gás.²²

Nesse modelo, são identificadas três etapas fundamentais: a sorção das moléculas na superfície da membrana, difusão das espécies dissolvidas através da matriz da membrana, e, dessorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado.²³

A etapa de sorção está relacionada com o equilíbrio termodinâmico entre a fase fluida e polimérica e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico. Nesta etapa, pode ocorrer um fenômeno conhecido como plastificação devido ao aumento de volume da matriz. Essa reestruturação facilita a difusão dos penetrantes causando aumento de

fluxo de permeado, com redução da capacidade seletiva das membranas, podendo dificultar na previsão de componentes puros.²³

A difusão é governada pelo mecanismo de Knudsen e, de acordo com a teoria cinética, a taxa de transporte de qualquer gás é inversamente proporcional à raiz quadrada do seu peso molecular (lei de difusão de Graham).²⁴

Estudos realizados por Graham em 1866 indicaram que os gases podiam penetrar através de filmes elastoméricos não porosos, pela capacidade de se dissolver e difundir no material polimérico. As moléculas do gás são absorvidas pelo polímero dependendo de alguma "afinidade química". Essas moléculas do gás sorvido podem então se difundir.²⁵ Essa etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física, propriedades físico-químicas da mistura a ser separada, bem como das interações permeante/permeado e permeante/membrana.²⁶ A etapa de dessorção não apresenta resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja menor que a pressão de alimentação, permitindo a passagem dos permeantes para o permeado. Assume-se que a sorção e dessorção nas interfaces da membrana ocorram de forma rápida em comparação com a taxa de difusão do polímero.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Para os ensaios de permeação, foi utilizada uma membrana polimérica comercial do tipo plana, composta e assimétrica, com camada suporte de poliéster e camada seletiva de PDMS. Além dessa membrana, foram preparadas pelo LPQM-UCS, membranas planas de polisulfona conforme as especificações que seguem:

- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases em água destilada (PSf H₂O);
- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases de dez segundos em etanol (PSf 10'E);
- membrana de polisulfona 0,1 μm com inversão de fases vinte segundos em etanol (PSf 20'E).

Foram utilizados gases CO₂ e CH₄, com 99,99% de pureza cada e também, foram utilizadas misturas de gases sintéticas adquiridas da empresa *Air Products Ltda*, com as seguintes concentrações:

- Mistura 1: 40,0% CO₂ e 60% CH₄.
- Mistura 2: 30,0% CO₂ e 70% CH₄;

As misturas foram escolhidas com base nas composições típicas de CO₂ e CH₄ contidos no biogás de digestão anaeróbia.

Métodos

Ensaio de permeação de gases

Inicialmente foi realizada a compactação das membranas a fim de uniformizar o fluxo permeado, pela deformação mecânica (achatamento) dos poros.

Para a compactação, foi utilizado ar sintético a pressão de 6,0 kgf.cm⁻², seguido pelo uso de CO₂, na mesma pressão.

A vazão do gás foi medida na saída do permeado em um período de dez segundos cronometrados, a cada dez minutos de experimento, até não haver mais variação da vazão, em cada pressão trabalhada, o que indica que a membrana está compactada e pronta para ser utilizada nos ensaios de permeação com as misturas de gases padrão. Os experimentos foram realizados nos laboratórios LATAM e LPQM-UCS.

Foram realizados testes de bancada utilizando duas misturas de gases padrão distintas, ou seja, a primeira com concentração de 40,0% CO₂ e 60%CH₄ e a segunda com concentração de 30,0% CO₂ e 70% CH₄. Além das misturas, foram realizados ensaios com os gases puros, ou seja, 99,99% de CH₄, e 99,99% de CO₂, a fim de avaliar o comportamento das membranas para gases puros e misturas.

Os ensaios ocorreram nas pressões de 1,0 a 6,0 kgf.cm⁻² a temperatura ambiente de ± 23°C. A variação de pressão foi realizada a fim de verificar a influência do fator pressão sobre a eficiência de purificação dos gases. Para cada pressão, foram coletadas amostras no permeado, e foram analisadas por cromatografia gasosa, sendo determinadas as concentrações de cada gás presente no permeado. Todas as amostras coletadas foram analisadas em triplicada através das análises cromatográficas.

Para as análises cromatográficas, foi utilizado um equipamento de cromatografia a gás, modelo Dani Master GC, composto por detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar Carboxen TM 1006 PLOT. As análises de gás obedeceram às seguintes condições de operação:

- Temperatura do injetor: 100 °C;
- Temperatura do detector 250°C;
- Temperatura da coluna: 40°C;

- Gás de arraste: gás hélio (He) com vazão de $13,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Volume da amostra injetada $100,0 \mu\text{L}$.

O sistema permeação de gases utilizado, pode ser observado na Figura 1.

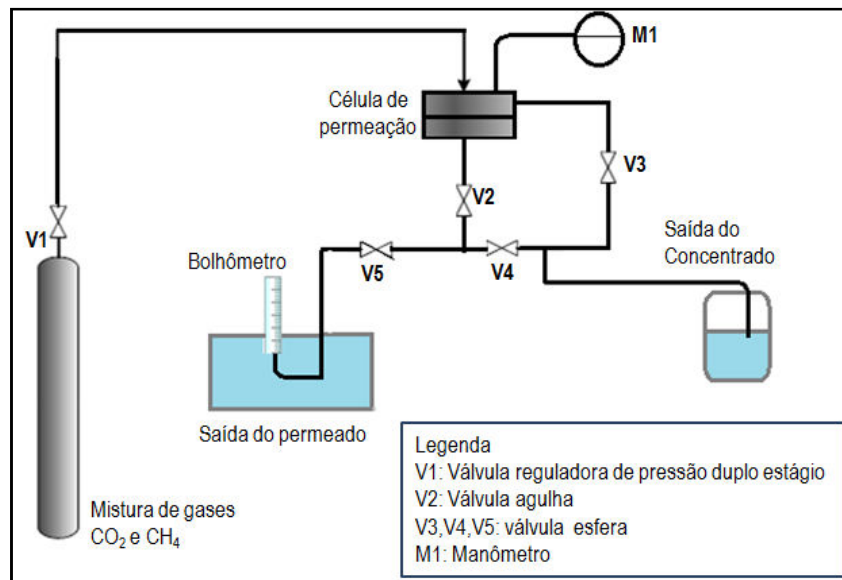


Figura 1. Sistema de permeação de gases

Cálculo da permeabilidade da membrana polimérica

A permeabilidade da membrana foi determinada através da Equação

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

sendo:

P: coeficiente de permeabilidade (Barrer);

V: volume (cm^3);

e : espessura da camada da membrana (cm);

t: tempo (s);

A: área da membrana (cm^2);

ΔP : a diferença de pressão na alimentação e na saída do gás (cmHg).

Observando que: $1 \text{ Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$

A seletividade da membrana foi avaliada através dos resultados obtidos por cromatografia gasosa a qual mostra a preferência de passagem de um gás em relação ao outro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Permeabilidade das membranas poliméricas

A permeabilidade da membrana foi calculada através da Equação 1 para cada uma das misturas testadas e também para os gases CO_2 e CH_4 puros. Para simplificar a interpretação dos resultados adotou-se o termo (M1) para a concentração padrão de 60% CH_4 e 40% CO_2 e (M2) para a concentração padrão 70% CH_4 e 30% CO_2 . Os resultados podem ser visualizados na Figura 2.

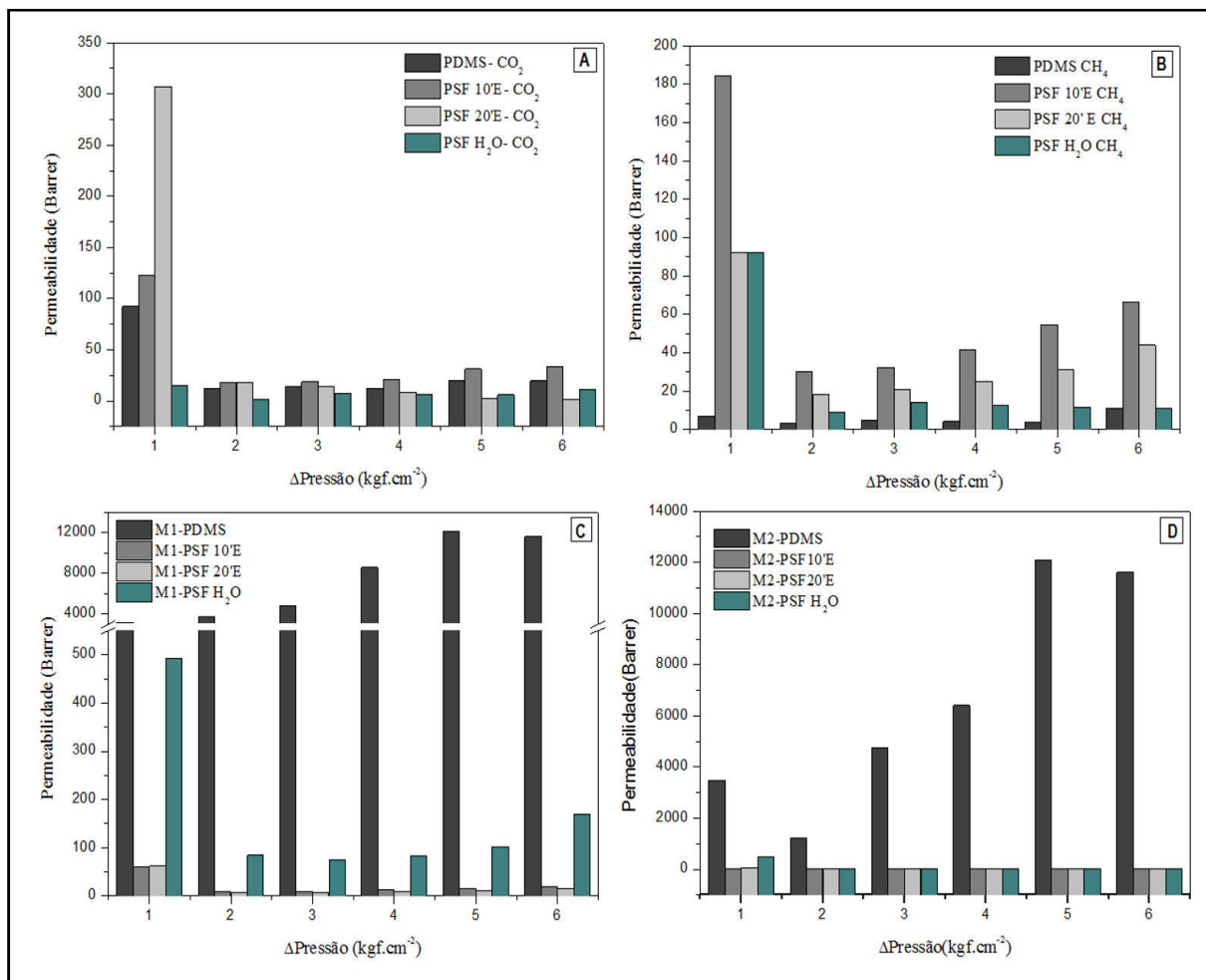


Figura 2. Permeabilidade das membranas para os gases CO_2 e CH_4 puros (A e B) e para as misturas 1 e 2 (C e D)

Conforme Figura 2, a membrana de PSf H_2O apresentou a menor permeabilidade nas pressões de 1,0 a 4,0 kgf.cm^{-2} para o CO_2 puro. Nas pressões 5,0 e 6,0 kgf.cm^{-2} , a PSf 20'E foi a que obteve os menores valores. Em contrapartida, a PSf 20'E obteve permeabilidade de 307,0 Barrer a 1,0 kgf.cm^{-2} , enquanto as demais membranas a esta pressão obtiveram valores abaixo de 122,0 Barrer. Para as pressões entre 2,0 e 6,0 kgf.cm^{-2} , a membrana de PSf 10'E obteve os

maiores valores para a permeabilidade. Biondo, em outro estudo, avaliou a permeabilidade da polisulfona para os gases puros CO_2 e CH_4 variando a pressão de 3,0 a 6,0 kgf.cm^{-2} com variação da temperatura de 20°C a 35°C. Como resultado, o autor descreveu que a permeabilidade de CO_2 para membranas de polisulfona é superior a permeabilidade do CH_4 ²⁷, condizendo com o resultado obtido para PSf H₂O e PSf 10'E, com exceção da PSf 20'E a qual apresentou permeabilidades inferiores para CO_2 quando comparadas a permeabilidade obtida para CH_4 .

Todas as membranas de polisulfona apresentaram comportamento semelhante onde a permeabilidade para ambos gases puros, na pressão 1,0 kgf.cm^{-2} foi superior as permeabilidades encontradas para as demais pressões.

A membrana de PDMS obteve maior permeabilidade para CO_2 puro, comportamento inverso aos ensaios com CH_4 puro onde as permeabilidades a este gás foram menores em todas as pressões de trabalho e também em comparação as demais membranas. Para a membrana de PDMS a maior permeabilidade ocorre na pressão 1,0 kgf.cm^{-2} para o CO_2 onde o valor calculado foi de 92,0 Barrer em contrapartida a maior permeabilidade para o CH_4 puro que foi de 6,0 Barrer. Para o PDMS, a os valores obtidos para CO_2 puro foram superiores a 12,0 Barrer em todas as pressões, enquanto que para CH_4 os valores foram inferiores a 11,0 Barrer. Estudos realizados por Ambrosi avaliando a permeabilidade em membranas de PDMS para separação de CO_2 e CH_4 , também obtiveram maior permeabilidade ao CO_2 puro em relação ao CH_4 .¹⁹

Para as misturas M1 e M2, a membrana de PDMS obteve maior permeabilidade para os gases estudados em comparação as polisulfonas. Para M1, a permeabilidade do PDMS teve aumento a medida em que a pressão de trabalho foi sendo aumentada com exceção da pressão 6,0 kgf.cm^{-2} onde a permeabilidade foi ligeiramente inferior a pressão 5,0 kgf.cm^{-2} . Para M2 a permeabilidade também aumentou, com exceção da pressão 2,0 kgf.cm^{-2} e da pressão 6,0 kgf.cm^{-2} , onde as permeabilidades foram inferiores as obtidas em 1,0 kgf.cm^{-2} e 5,0 kgf.cm^{-2} respectivamente.

A maior permeabilidade das membranas de PDMS, em ambas misturas, pode ser atribuído a flexibilidade das cadeias poliméricas devido a suas características morfológicas e também pode ocorrer devido ao maior tamanho de poros quando comparado a polisulfona.

Para os ensaios com PDMS utilizando gases puros, a membrana apresentou valores inferiores a 92 Barrer enquanto que para as misturas os valores encontrados para a permeabilidade foram superiores a 1.239 Barrer conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Variação das permeabilidades para gases puros e misturas

Membrana	PSf 10'E	PSf 20'E	PSf H ₂ O	PDMS
	Δ Permeabilidade (Barrer)	Δ Permeabilidade (Barrer)	Δ Permeabilidade (Barrer)	Δ Permeabilidade (Barrer)
CO ₂ puro	18,0 a 122,8	1,12 a 307,0	1,5 a 15,35	12,0 a 92,1
CH ₄ puro	30,0 a 184,0	18,0 a 92,1	9,02 a 92,1	3,0 a 11,2
Mistura 1	8,4 a 59,5	6,0 a 61,4	74,03 a 491,5	3164,0 a 12.065,0
Mistura 2	6,0 a 30,7	12,0 a 61,4	18,5 a 491,5	1.239,0 a 12.065,0

Todas as membranas de polisulfona apresentaram comportamento padrão onde na pressão de 1,0 kgf.cm⁻² a permeabilidade de M1 e M2 foi superior a permeabilidade nas demais pressões. Além disso, a partir da pressão 2,0 kgf.cm⁻², tem-se o aumento da permeabilidade à medida que a pressão aumenta, que pode estar relacionado ao comportamento do material polimérico, com a a variação de pressão.¹⁰

Para as membranas de PSf H₂O e PSf 10'E a permeabilidade é superior para a M1 enquanto que para a PSf 20'E a permeabilidade é maior para a M2. Neste caso, a permeabilidade para PSf 20'E pode ter sido maior devido à maior concentração de metano na mistura (70%), uma vez que para gases puros, esta membrana foi à única que obteve permeabilidades superiores a CH₄, quando comparadas ao CO₂, podendo estar relacionado à afinidade do gás CH₄ com polímero nessas condições de preparo.

A membrana PSf H₂O apresentou a maior permeabilidade para ambas as misturas em relação às demais membranas vítreas. Para esta membrana, uma das possíveis causas para o aumento da permeabilidade nas misturas, pode ser atribuído ao efeito de plastificação da membrana causado por efeitos de acoplamento entre CO₂ e CH₄ levando a perda de seletividade e aumento da permeabilidade.

Comparando os gases puros e misturas, é possível constatar que a permeabilidade para gases puros é inferior a permeabilidade das misturas para a membrana de PDMS e de PSf H₂O. Para PSf 10'E e PSf 20'E em contrapartida, foram encontradas permeabilidades superiores para os gases puros em relação as misturas.

De acordo com dados da literatura, a permeabilidade das membranas de PDMS a temperatura de 35°C, para CO₂ puro pode variar de 2.700 a 4.550 Barrer e para CH₄ os valores ficam a 800 Barrer a temperatura de 30°C^{22,28}. Para as membranas de polisulfona a literatura descreve a permeabilidade para CO₂ puro entre 4,4 Barrer, e 5,6 Barrer, sendo para CH₄ de 0,25 Barrer a 30°C.^{22,29}

Os experimentos ocorreram a temperatura de $\pm 23^{\circ}\text{C}$ com variação de 1,0 a 6,0 kgf.cm^{-2} . Os ensaios realizados utilizando gases puros mostram que a permeabilidade do CO_2 é maior que a de CH_4 , condizendo com o descrito na literatura para a membrana de PDMS.

Em pesquisa a literatura, verificou-se que alguns autores como Nunes e Peinnemann, Ho e Sirkar, e Mulder, ^{22,28,29} consideram apenas a temperatura ou a pressão. Além disso, a maioria dos autores utilizam membranas tubulares ou fibras ocas as quais possuem uma superfície de contato superior quando comparada a utilização de membranas planas. Outro fator também a ser considerado é a pureza dos gases ou a concentração a qual os autores calcularam a permeabilidade para os gases de estudo. Nesse contexto, a comparação de resultados torna-se bastante subjetiva em termos de valores, de comportamento do material polimérico e ainda das condições operacionais.

Análise da seletividade através da permeação de gases

A partir das análises cromatográficas, foi possível verificar a concentração em mols dos gases de interesse que permearam através da membrana.

Para a M1, nas pressões de 1,0 a 3,0 kgf.cm^{-2} e 5,0 kgf.cm^{-2} , a membrana de PDMS foi mais seletiva ao CH_4 , favorecendo a passagem de CO_2 .

Para as membranas PSf 10'E, a concentração no permeado, de ambos os gases da M1 são superiores nas pressões 1,0, 2,0, e 5,0 kgf.cm^{-2} quando comparados as concentrações encontradas para os gases puros. Para todas as pressões, com exceção da pressão 1,0 kgf.cm^{-2} , a membrana mostrou-se favorável a passagem de CO_2 para o ensaio realizado com M1. Na tabela 2 e 3 estão os resultados obtidos em cromatografia gasosa para para M1 e gases puros respectivamente.

Tabela 2. Resultados obtidos para a Mistura 1

Pressão	PSf 10'E		PSf 20'E		PSf H ₂ O		PDMS	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
kgf.cm⁻²	Concentração (mols)							
1	26,82	29,86	14,82	13,93	4,61	5,05	0,12	0,06
2	11,81	10,35	25,27	27,56	3,29	3,55	0,24	0,09
3	2,59	2,33	12,92	11,70	6,89	7,35	0,38	0,23
4	2,69	2,44	15,54	14,50	22,19	23,86	1,69	2,10
5	12,00	10,49	13,14	11,93	22,01	23,36	0,65	0,20
6	2,59	2,36	15,62	14,78	5,58	6,03	2,71	3,21

A membrana PSf 20'E para M1, em todas as pressões com exceção da pressão 2,0 kgf.cm⁻², mostrou maior permeação ao CO₂ em relação ao CH₄, mostrando que este gás pode ter sido retido devido a afinidade com a cadeia polimérica da PSf 20'E.

A PSf H₂O para a M1 apresentou maior seletividade ao CH₄ em todas as pressões avaliadas. Neste caso, devido ao diâmetro molecular do metano ser maior que a o diâmetro do CO₂, pode-se dizer que a separação pode ter ocorrido por afinidade do CH₄ com o material polimérico. Embora a concentração de CH₄ tenha sido maior em relação ao CO₂, verifica-se que a diferença não é significativa para afirmar que houve separação de gases utilizando a membrana PSf H₂O.

Para todas as membranas avaliadas com a Mistura 1, a permeação de ambos os gases ocorreram em concentrações muito próximas, não havendo uma significativa separação dos mesmos. Na Tabela 3 os resultados para a Mistura 2 podem ser visualizados.

Tabela 3. Resultados obtidos para a Mistura 2

Pressão	PSf 10'E		PSf 20'E		PSf H ₂ O		PDMS	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
kgf.cm ⁻²	Concentração (mols)							
1	0,51	0,67	2,17	2,24	2,40	3,97	2,33	0,18
2	0,94	0,87	2,91	4,67	2,22	2,99	0,26	0,22
3	0,49	0,67	2,22	2,06	1,57	2,28	5,32	0,20
4	1,00	0,70	2,81	4,37	4,71	4,43	1,87	0,44
5	0,39	0,52	5,17	5,53	1,37	1,81	0,73	0,40
6	0,45	0,09	2,65	3,97	1,14	1,59	9,72	0,11

Para M2 a membrana de PDMS passagem de CO₂ foi favorecida. Os baixos valores de CH₄ no permeado (próximos a zero) mostra a afinidade da membrana de PDMS com o gás conforme Tabela 3. A membrana de PDMS para M2 apresentou a melhor separação de gases em todas as pressões com exceção da pressão 5,0 kgf.cm⁻², sendo que a 6,0 kgf.cm⁻², ocorreu a melhor separação da mistura com concentração em mols de CO₂ foi de 9,72 e de CH₄ 0,11 de concentração em mols.

A membrana PSf 20'E para M2, foi mais seletiva ao CH₄ em todas as pressões com exceção da pressão 3,0 kgf.cm⁻². Para a membrana PSf H₂O, o CO₂ foi mais permeável apenas na pressão 4,0 kgf.cm⁻².

As membranas PSf10'E e PSf 20'E apresentaram valores muito próximos de ambos os gases para M2 no permeado, mostrando que não houve uma boa separação nas pressões avaliadas.

A membrana PSf H₂O, o CO₂ foi mais permeável apenas na pressão 4,0 kgf.cm⁻². A concentração de CO₂ e CH₄ no permeado, obtidas através dos ensaios com M2, mostram que não houve uma separação efetiva em nenhuma das pressões avaliadas.

A baixa seletividade da membrana pode ser atribuída devido a membrana ser de um único estágio. Segundo a literatura a perda de CH₄ em processos de permeação de um único estágio é alta e limitada pela seletividade da membrana. A perda de metano pode atingir 10-15% no lado do permeado. Autores que realizaram ensaios com reciclagem parcial do fluxo de permeado, obtiveram melhores resultados para a permeação de gases.²⁵ No entanto, os autores descrevem que a recuperação de CH₄ é limitada e não pode atingir valores superiores a 95% se for obtida uma pureza de CH₄ de 96%. Além disso, a reciclagem parcial do fluxo de permeado aumenta a taxa de fluxo e, portanto, aumenta a demanda de energia para conduzir o processo de separação. O desempenho de separação depende da seletividade das membranas. Quanto maior a seletividade, maior a fração molar do produto CH₄ recuperado. Se uma recuperação de CH₄ de 96% for considerada, a fração molar de CH₄ no concentrado é de 66% para uma seletividade de 20, e 79% para uma seletividade de 40.³⁰

A aplicação de vários módulos de membrana em um sistema multiestágio é uma estratégia para obtenção de elevada pureza do produto e ao mesmo tempo aumentar a recuperação de CH₄. Devido a pureza de CH₄ do primeiro estágio de permeação ser menor do que a pureza requerida de CH₄ para injeção, é necessário purificar o fluxo para CH₄, aplicando um segundo módulo de membrana, que controla a pureza do produto. Assim, o fluxo a partir do segundo estágio da membrana é purificado para poder voltar à alimentação do sistema. Este fluxo é misturado com o fluxo rico CH₄ da primeira etapa.^{25,30}

A taxa a que os gases se difundem através de uma matriz polimérica depende da quantidade e distribuição do volume livre dentro do polímero. À medida que as moléculas de gás passam de uma cavidade transitória para outra, a estrutura de polímero pode alterar a barreira entre cavidades, permitindo que o CO₂ difunda através da estrutura do polímero significativamente mais rápido.³¹

CONCLUSÃO

Após a análise dos resultados, conclui-se que as maiores permeabilidades são obtidas para os gases quando em mistura para todas as membranas avaliadas, mostrando que cada membrana possui uma capacidade seletiva diferente e que de acordo com a sua estrutura, pode ter maior afinidade a um determinado gás em relação a outro.

A membrana de PDMS apresentou maior permeabilidade ao CO₂ puro e menor permeabilidade ao CH₄. Já nos ensaios de permeação o PDMS apresentou melhor separação CO₂/CH₄ para a mistura 2 na pressão de 6,0 kgf.cm⁻², onde as membranas apresentaram maior seletividade ao CH₄ (0,11 mols) e CO₂ (9,72 mols) no permeando.

A membrana PSf 20'E apresentou maior concentração de CH₄ no permeado para as pressões 2,0 e 4,0 kgf.cm⁻². Os resultados dos ensaios de permeação utilizando membranas de polisulfona não foram satisfatórios em uma única etapa o que pode ser atribuída a pequena área superficial da membrana.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza membranas poliméricas com configuração de fibra oca ou planas em espiral, devido à maior área superficial para contato com os gases de interesse. Além disso, em processos com um único estágio ocorre perda de CH₄ para o permeado e, portanto, a realização de mais uma etapa com reciclo parcial de fluxo pode vir a aumentar a eficiência de purificação dos gases de interesse.

Para a maioria dos resultados obtidos com as diferentes membranas trabalhadas, a maior concentração de CO₂ encontra-se no permeado, condizendo com a literatura estudada, onde a concentração de CH₄ encontra-se preferencialmente no retido. As membranas avaliadas possuem estrutura morfológica adequada e capacidade seletiva para a utilização em processos de separação de gases. No entanto, para uma maior eficiência, é interessante que haja um aprimoramento da técnica de separação de forma a aumentar a área superficial das membranas e também que os gases presentes no permeado possam ser recirculados, aumentando a eficiência dos processos de separação de gases por membranas.

REFERENCIAS

1. Sebri, M.; Ben-Salha, O. On the causal dynamics between economic growth, renewable energy consumption, CO₂ emissions and trade openness: Fresh evidence from BRICS countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 14–23, **2014**.
2. Brasil. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2016: Ano base 2015. *Empresa de Pesquisa Energética*. – Rio de Janeiro : EPE, **2016**.
3. Eder, E.; Granato, F.; Luiz, C. *Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça. Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas (SP), **2002**.
4. Revista Nova Cana.Com. Conab divulga dados finais de 2016/17 e 1º levantamento da

safra 2017/18 de cana-de -açúcar. Paraná, **2017**.

<https://www.novacana.com/n/cana/safra/conab-dados-finais-2016-17-levantamento-safra-2017-18-cana-de-acucar-180417/>, acessada em junho de 2017.

5. Baez-Smith, C. Anaerobic Digestion of Vinasse for the Production Of Methane in the Sugar Cane Distillery. *SPRI Conference on Sugar Processing*, p. 268–287, **2006**.

6. Coelho, S. T.; Martins, O. S.; Abreu, F. C. De. Políticas públicas para a Energia: Desafios para o próximo quadriênio. Brasília- DF. p. 5, **2006**.

7. Yang, L. et al. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 1133–1152, **2014**.

8. Scholes, C. A. Et Al. CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 5, p. 739–755, **2010**.

9. Röhr, M.; Wimmerstedt, R. A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading. *Desalination*, v. 77, p. 331–345, **1990**.

10. Li, H. et al. Feasibility study on combining anaerobic digestion and biomass gasification to increase the production of biomethane. *Energy Conversion and Management*, v. 100, p. 212–219, ago. **2015**.

11. Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº 8 de 30 de janeiro de 2015. Regulamenta a especificação do Biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais. Brasília, DF, **2015**.

<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>, acessada em março de 2015.

12. Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº 685, de 29.6.2017. Estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional. Brasília, DF, **2017**.

<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>,

acessada em setembro de 2017.

13. Ryckebosch, E.; Drouillon, M.; Vervaeren, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, **2011**.
14. Kim, K. et al. Hollow fiber membrane process for the pretreatment of methane hydrate from landfill gas. *Fuel Processing Technology*, v. 121, p. 96–103, **2014**.
15. Zhang, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, p. 84–107, **2013**.
16. Makaruk, A.; Miltner, M.; Harasek, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, v. 74, n. 1, p. 83–92, **2010**.
17. Silva, R. C. D. Da. *Dissertação de mestrado*. Difusão de gases em Membranas densas via simulação molecular. Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. UFRJ, **2013**.
18. George, G. et al. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Separation and Purification Technology*, v.158, p. 333-356, **2016**.
19. Ambrosi, A. *Dissertação de mestrado*. Síntese e caracterização de membranas de Poli(dimetilsiloxano) e Triacetato de Celulose para separação de gases. Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2012**.
20. Canevarolo, S.V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed., rev. a ampl. São Paulo: Artliber, **2006**. 280 p.
21. Baker, R. W. *Membrane technology and applications*. 2 ed. Califórnia: Wiley, **2004**.
22. Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. *Membrane technology in the chemical industry*. Weinheim, GW; Wiley-VCH, **2001**.
23. Oliveira, D. R. *Tese de doutorado*. Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica. UFRJ, **2012**.
24. Gugliuzza, A; Basile, A. *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, **2014**.

25. Chen, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Advances*, p.1-129, Canada, **2015**.

26. Feng, X.; Huang, Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. *Industrial and Engineering of Chemistry Research*, v. 36, p. 1048–1066, **1997**.

27. Biondo, L. *Dissertação de mestrado*. Influência da temperatura e da Pressão sobre a permeação de Gases (CO₂/CH₄) através de Membranas Poliméricas Assimétricas de PVDF e PSf. Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, **2014**.

28. Ho, W. S. Winston; Sirkar, Kamalesh K. *Membrane handbook*. New York, Estados Unidos: Van Nostrand Reinhold, **1992**.

29. Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*. 2 ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA, **1996**.

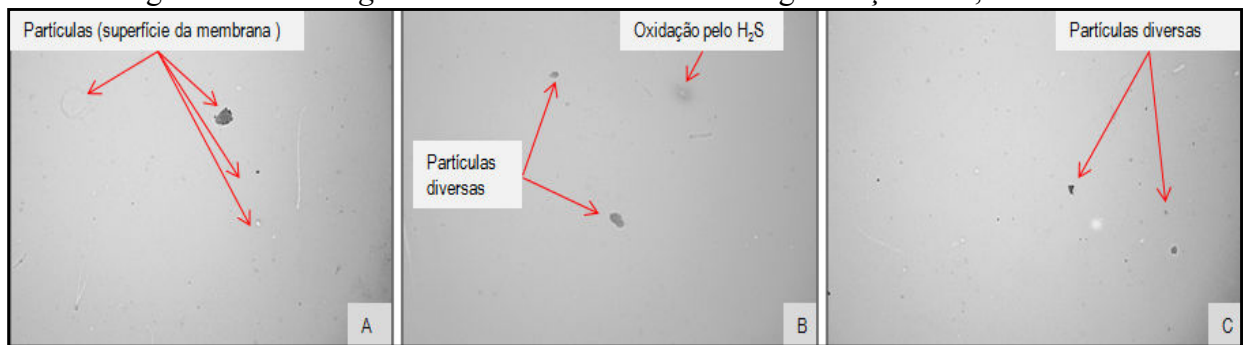
5.2. RESULTADOS COMPLEMENTARES

5.2.1. Ensaio de permeação em escala industrial

Nos primeiros ensaios realizados utilizando o biogás pré-tratado, de uma planta industrial, utilizou-se inicialmente uma membrana de PSf 10'E a 6,0 kgf.cm⁻². Foram colocados *bags* coletores de 1,0 litro na saída do permeado e do concentrado. Como resultado, praticamente todo o fluxo permaneceu retido pela membrana, e o fluxo no permeado ocorreu na ordem de 1,15x10⁻⁸ m³.s⁻¹. O mesmo ocorreu para as membranas PSf H₂O e PSf 20'E. Deste modo, praticamente todo o biogás alimentado no sistema de permeação era perdido para o concentrado, não ocorrendo separação.

A análise da membrana PSf 10'E por microscopia óptica, permitiu visualizar a presença de diversas sujidades na superfície da membrana. Além das sujidades, pontos de oxidação sobre a membrana conforme apresentado na Figura 17 A,B e C.

Figura 17 – *Fouling* na membrana de PSf 10'E. Magnificação de 4,0x.



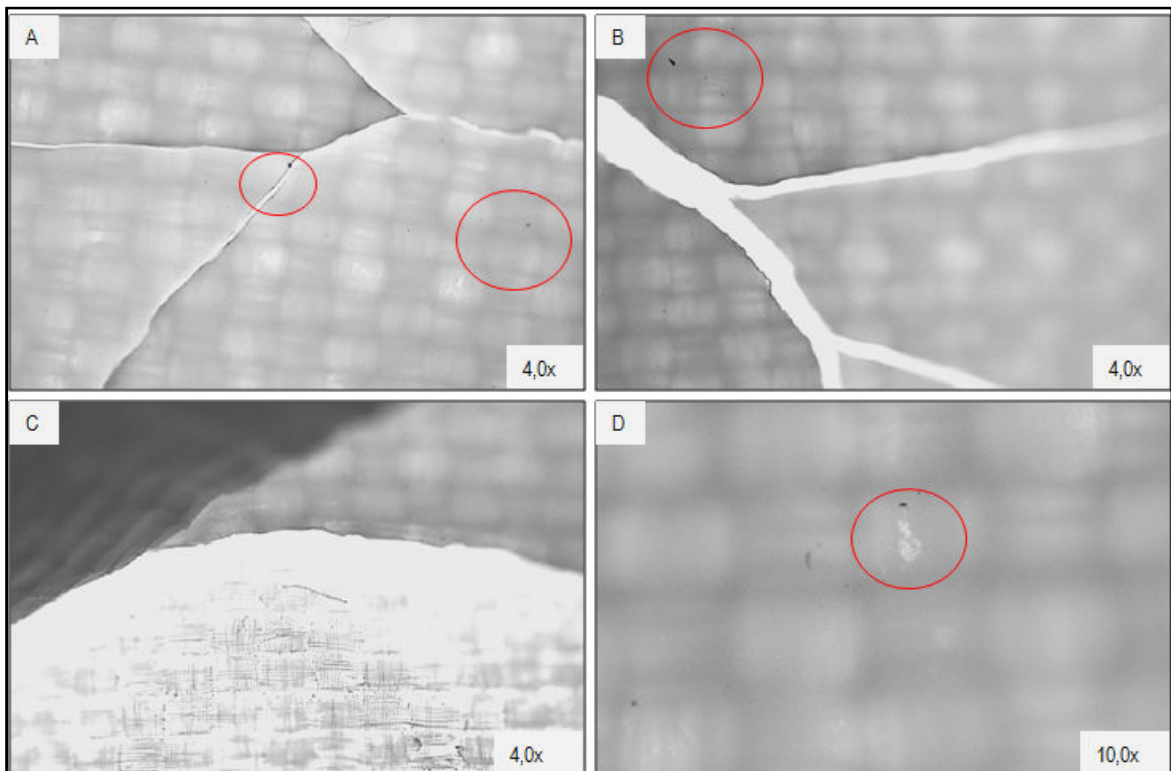
Fonte: O autor, (2017).

A presença de sujidades na membrana é também conhecida como *fouling*, a qual pode ter sido a principal causa da diminuição do fluxo das membranas. A possível causa da presença dessas partículas, pode ser devido a presença de particulados no biogás e que possivelmente foram arrastadas junto ao biogás para a alimentação do sistema.

A oxidação da membrana ocorre devido à pressão e a presença de H₂S no biogás. O sulfeto de hidrogênio é conhecido por atacar corrosivamente diversos materiais como concreto, metais e polímeros comprometendo a integridade do material e muitas vezes comprometendo a sua funcionalidade.

Embora o biogás gerado passe por um processo de remoção troca iônica para a remoção de umidade e também de carvão ativado para a remoção de sulfeto de hidrogênio, através da análise do gás de alimentação, foi detectada a presença de 21,0 ppm de H₂S, não representativo em escala industrial, porém para a área superficial da membrana (4,15 cm²), foi significativa, provocando a oxidação da mesma pela combinação de H₂S com a pressão exercida sobre a membrana.

Para a membrana de PDMS, também foram encontradas sujidades sobre a superfície do polímero. Além disso, a presença de pressão e H₂S, provocou a fratura da camada seletiva, de forma que todo o fluxo de alimentação passou ao permeado, uma vez que a camada suporte de poliéster não oferece resistência à passagem dos gases. Na Figura 18 A, B e C pode-se visualizar a membrana fraturada e a presença de partículas sobre o material.

Figura 18 – *Fouling* e fratura na membrana de PDMS.

Fonte: O autor, (2017).

Conforme já citado, o pré-tratamento do biogás é apenas para a remoção de umidade e sulfeto de hidrogênio, podendo ocorrer a passagem de particulados presentes no biogás para o sistema de purificação. Através dos resultados obtidos, há a necessidade de remoção de particulados e também de sulfeto de hidrogênio (além do existente), antes do gás entrar em contato com a membrana de forma a evitar esses fenômenos, os quais comprometem totalmente a integridade do material e ainda o processo de purificação.

6. CONCLUSÕES

Após o estudo realizado, obteve-se as seguintes conclusões:

- As membranas comerciais adquiridas foram caracterizadas como sendo de poliéster para a camada suporte e PDMS para a camada seletiva;
- A camada suporte das membranas comerciais apresentaram elevada resistência mecânica, térmica e química. Quanto à camada seletiva, o material PDMS, de acordo com a literatura, foi adequado para ser utilizado na permeação de gases devido as suas características físicas e químicas.
- As maiores permeabilidades foram obtidas para os gases quando em mistura para todas as membranas avaliadas,
- Cada membrana apresentou uma capacidade seletiva diferente, as quais apresentaram diferentes afinidades a um determinado gás em relação a outro, devido a sua estrutura.
- A membrana de PDMS apresentou maior permeabilidade ao CO₂ puro e menor permeabilidade ao CH₄. Nos ensaios de permeação, o PDMS apresentou melhor separação CO₂/CH₄ para a mistura 2 na pressão de 6,0 kgf.cm⁻², onde as membranas apresentaram maior seletividade ao CH₄ (0,11 mols) e CO₂ (9,72 mols) no permeado.
- A membrana PSf 20'E apresentou maior concentração de CH₄ no permeado para as pressões 2,0 e 4,0 kgf.cm⁻².
- Os resultados dos ensaios de permeação utilizando membranas de polisulfona não foram satisfatórios em uma única etapa o que pode ser atribuído a pequena área superficial da membrana.
- Para a maioria dos resultados obtidos com as diferentes membranas trabalhadas, a maior concentração de CO₂ foi encontrada no permeado, condizendo com a literatura estudada, onde a concentração de CH₄ encontra-se preferencialmente no retido que pode ser atribuído a maior afinidade desse gás, com o material polimérico.
- As membranas avaliadas possuem estrutura morfológica adequada e capacidade seletiva para a utilização em processos de separação de gases.
- Os ensaios realizados em escala industrial, não foram satisfatórios, uma vez que o sistema de pré-tratamento não removeu totalmente o H₂S, comprometendo a integridade da membrana através da corrosão e fratura do material polimérico, não permitindo a separação dos gases.

- Para maior eficiência de separação de gases, é interessante que sejam desenvolvidas e avaliadas novas configurações de membranas aumentando a área superficial de contato gás/polímero, pela utilização de membranas planas em série ou ainda pela utilização de reciclo do permeado.
- É imprescindível o aprimoramento desta tecnologia de purificação de biogás, de forma que estas tenham capacidade de separar simultaneamente CO_2/CH_4 e $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ diminuindo problemas de corrosão e *fouling* que interferem e comprometem diretamente a eficiência dos processos de purificação por membranas.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do trabalho realizado, permanecem questões a serem estudadas e portanto sugere-se para trabalhos futuros:

- avaliar a permeação da mistura de gases em função da temperatura encontrada na literatura (30 e 35°) a fim de obter uma comparação com os dados existentes;
- avaliar a permeação de gases em mais de uma etapa, com membranas em série com reciclo do gás para obtenção de maior eficiência no processo de purificação ou separação;
- avaliar a permeação de gases utilizando membranas poliméricas em série, produzidas com diferentes materiais;
- avaliar a permeação de gases contendo sulfeto de hidrogênio, utilizando membranas na separação de compostos corrosivos;
- avaliar a permeação de gases em diferentes pressões das testadas nesse trabalho a fim de verificar o comportamento da membrana e se há alguma pressão com maior eficiência na separação de gases;
- avaliar a resistência da membrana ao H₂S;
- analisar a viabilidade econômica e ambiental para a implantação de um sistema de purificação em escala piloto.

8. REFERENCIAS

ADEWOLE, J. K. et al. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 46–65, 2013.

AJEEJ, A. et al. An overview of bio augmentation of methane by anaerobic co-digestion of municipal sludge along with microalgae and waste paper. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 270–276, out. 2015.

AMBROSI, A. **Síntese e caracterização de membranas de Poli (dimetilsiloxano) e Triacetato de Celulose para separação de gases**. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BAEZ-SMITH, C. Anaerobic Digestion of Vinasse for the Production Of Methane in the Sugar Cane Distillery. **SPRI Conference on Sugar Processing**, p. 268–287, 2006.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2 ed. Califórnia: Wiley, 2004.

BAKONYI, P. et al. Biohydrogen purification using a commercial polyimide membrane module: Studying the effects of some process variables. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15092–15099, 2013.

BRASIL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2002. Disponível em: <
http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf> Acesso em: 05 de junho de 2016.

_____. **Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis**. Resolução nº 8 de 30 de janeiro de 2015. Regulamenta a especificação do Biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais. Brasília, DF, 2015. Disponível em:
<<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>
> Acesso em: 30 de março de 2015.]

_____. **Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis**. Resolução nº 685, de 29.6.2017. Estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional. Brasília, DF, 2017. Disponível em: <
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>
Acesso em: 07 de setembro de 2017.

_____. **Decreto Federal nº 76.593 de 14 de novembro de 1975**. Institui o Programa Nacional do álcool e dá outras providências. Brasília, DF, 1975. Disponível em: <
<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-76593-14-novembro-1975-425253-publicacaooriginal-1-pe.html>> Acesso em: 02 de abril de 2015.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015**. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2016. Disponível em: <
<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal.aspx?anoColeta=2016&anoFimColeta=2015>>
Acesso em: 10 de janeiro de 2017.

BIONDO, L. **Influência da temperatura e da Pressão sobre a permeação de Gases (CO₂/CH₄) através de Membranas Poliméricas Assimétricas de PVDF e PSf**. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

CAI, J.; LIU, R.; DENG, C. An assessment of biomass resources availability in Shanghai: 2005 analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 7, p. 1997–2004, 2008.

CALLISTER, W. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5. ed, Utah: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CALDERANI, D. A.; LOPES, K. S. Produção de Energia Elétrica produzida a partir da Biodigestão da Vinhaça de Cana-de-açúcar. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 6, n. 1, p. 83–91, 2014.

CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed., rev. a ampl. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.

CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, p.1-129, Canada, 2015.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Desa, 1997. 245 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias ; 5).

COELHO, S. T.; MARTINS, O. S.; ABREU, F. C. DE. Políticas públicas para a Energia: Desafios para o próximo quadriênio 31 de maio a 02 de junho de 2006 Brasília - DF. p. 5, 2006.

DENG, L.; HAGG, M. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.4, p.638–646, 2010.

DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal. **Journal of Membrane Science**. v.369, p. 206-220, 2011.

EDER, E.; GRANATO, F.; LUIZ, C. Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça. **Encontro de Energia no Meio Rural**, Campinas (SP), 2002.

FENG, X.; HUANG, Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. **Industrial and Engineering of Chemistry Research**, v. 36, p. 1048–1066, 1997.

FREEMAN, B.D.; PINNAU, I. **Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation: Chemistry and Materials Science**. American Chemical Society: Washington, DC, 1999.

GEORGE, G. et al. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. **Separation and Purification Technology**, v.158, p. 333-356, 2016.

GOMES, F.C.S.P. **Biometanização seca de resíduos sólidos urbanos estado da arte e análise crítica das principais tecnologias**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação e Sustentabilidade Socioeconômica e Ambiental., Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG 2010.

GUGLIUZZA, A; BASILE, A. **Membranes for Clean and Renewable Power Applications**. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

GUNJER, W; ZEHNDER, A.J.B. Conversion process in anaerobic digestion. **Water science Technology**. v.15, p. 127-167, 1983.

HAACK; M.S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de Gestão de Qualidade conforme ABNT ISSO/TEC 17025. UFRJ, 2010.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HALDER, P. K.; PAUL, N.; BEG, M. R. A. Assessment of biomass energy resources and related technologies practice in Bangladesh. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 444–460, 2014.

HO, W. S. WINSTON; SIRKAR, KAMALESH K. **Membrane handbook**. New York, Estados Unidos: Van Nostrand Reinhold, 1992.

JAVAID, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, n. 1–3, p. 219–226, 2005.

JINGURA, R. M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 5, p. 1116–1120, 2009.

KANEHASHI, S.; et al. Effects of carbon dioxide induced plasticization on the gas transport properties of glassy polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 298, p. 147-155, 2007.

KIM, S.; CHEN, L.; JOHNSON, J. K.; MARAND, E. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. **Journal of Membrane Science**. 294. 147-158. 2007.

KIM, S.; MARAND, E. High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. **Microporous and Mesoporous Materials**. 114. 129-136. 2008.

KIM, K. et al. Hollow fiber membrane process for the pretreatment of methane hydrate from landfill gas. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 96–103, 2014.

KUBICA, P. et al. Gas transport through mixed matrix membranes composed of polysulfone and copper terephthalate particles. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 235, p.120–134, nov.2016.

LI, H. et al. Feasibility study on combining anaerobic digestion and biomass gasification to increase the production of biomethane. **Energy Conversion and Management**, v. 100, p. 212–219, ago. 2015.

LOTTERS, J.C; et al. The mechanical properties of the rubber elastic polymer poly dimethyl siloxane for sensor applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. v.7,p.145,1997.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G. MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular**. E-papers, RJ, 2001.

LUO, J.; MEYER, A. S.; JONSSON, G.; PINELO, M. Enzyme immobilization by fouling in ultrafiltration membranes: Impact of membrane configuration and type on flux behavior and biocatalytic conversion efficacy. **Biochemical Engineering Journal**, v.83, p. 79-89, 2014.

MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 1, p. 83–92, 2010.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press, New York ,1999.

McHATTIE, J. S.; KOROS, W. J.; PAUL, D. R.. Gas transport properties of polysulphones. 1.Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings. **Polymer**. 32. 840. 1991.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil_ Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.

MOREIRA, G. F. **Membranas tipo fibras ocas a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas**. [s.l.] UFRJ, 2008.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2 ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA, 1996.

NASIR, N. F. et al. Process system engineering in biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 631–639, 2013.

NOBREGA, R.; GARCIA, M.; HABERT, A. Síntese e Caracterização de Membranas Poliméricas Para Uso na Desidratação de Etanol por Pervaporação. **Revistapolimeros.Org.Br**, n. 21, 1991.

NUNES, S.P; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology in the chemical industry**. Alema: 2001.

OLIVEIRA, D. R. DE. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica**. [s.l.] UFRJ, 2012.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1-2, p. 1–49, 2006.

RAO, P. V. et al. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 2086–

2094, 2010.

REVISTA NOVA CANA.COM. Conab divulga dados finais de 2016/17 e 1º levantamento da safra 2017/18 de cana-de -açúcar. Paraná, 2017. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/safra/conab-dados-finais-2016-17-levantamento-safra-2017-18-cana-de-acucar-180417/>> Acesso em: 06 de junho de 2017.

RIO GRANDE DO SUL. Lei Estadual nº 14.864 de 12 de maio de 2016. institui a Política Estadual do Biometano, o Programa Gaúcho de Incentivo à Geração e Utilização de Biometano - RS-GÁS - e dá outras providências. Porto Alegre, RS, 2016. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=320440>> Acesso em: 06 de junho de 2017.

ROBESON, L.M. Polymer membranes for gas separation. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. 4. 549-552. 1999.

RODRIGUES, A. et al. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica a partir da vinhaça. **Acta Iguazu**, v. 1, p. 80–93, 2012.

RÖHR, M.; WIMMERSTEDT, R. A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading. **Desalination**, v. 77, p. 331–345, 1990.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.

SCHOLES, C. A. et al. CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 5, p. 739–755, 2010.

SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199–212, 2013.

SEBRI, M.; BEN-SALHA, O. On the causal dynamics between economic growth, renewable energy consumption, CO₂ emissions and trade openness: Fresh evidence from BRICS countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 14–23, 2014.

SILVA, R. C. D. DA. **Difusão de gases em Membranas densas via simulação molecular**. Dissertação de mestrado. Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. UFRJ, 2013.

TILAHUN, E. et al. Performance of polydimethylsiloxane membrane contactor process for selective hydrogen sulfide removal from biogas. **Waste Management**, v. 61, p. 250–257, 2017.

THÜRMER, M.B; et al. Preparação e Caracterização de Membranas Assimétricas de Poli (Fluoreto de Vinilideno) Suportadas em Poliéster I: Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades das Membranas. **Polímeros**, v. 20, nº 3, p. 170-174, 2010.

WAHEED, N.; et.al. Mixed matrix membranes based on polysulfone and rice husk extracted silica for CO₂ separation. **Separation and purification Technology**. v. 170, p. 122-129, 2016.

WU, B. et al. Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 251–261, abr. 2015.

YANG, L. et al. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133–1152, 2014.

ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 84–107, 2013.

ZUBERI, M. J. S.; ALI, S. F. Greenhouse effect reduction by recovering energy from waste landfills in Pakistan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 117–131, 2015.