



**GOVERNO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CURSO BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

WANDERSON FELIPE ARAÚJO DOS PASSOS

**ANÁLISE TRANSIENTE DE CONTADORES DE MEMBRANA PARA CAPTURA
DE CARBONO**

**JOÃO PESSOA – PB
2021**

WANDERSON FELIPE ARAÚJO DOS PASSOS

**ANÁLISE TRANSIENTE DE CONTADORES DE MEMBRANA PARA CAPTURA
DE CARBONO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Professor Orientador: Prof. Dr. Arioston Araújo de Morais Junior

**JOÃO PESSOA - PB
2021**

WANDERSON FELIPE ARAÚJO DOS PASSOS

**ANÁLISE TRANSIENTE DE CONTADORES DE MEMBRANA PARA
CAPTURA DE CARBONO**

Trabalho de Final de Curso apresentado ao Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

APROVADO EM 03/12/2021

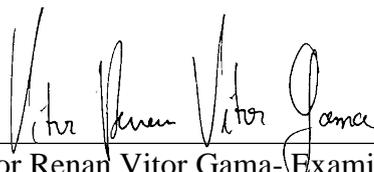
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Junior – Orientador
Universidade Federal da Paraíba



Prof. Dr. Leopoldo O. Alcazar Rojas – Examinador
Universidade Federal da Paraíba



MSc. Vitor Renan Vitor Gama – Examinador
Universidade Federal de Campina Grande

Dedico este trabalho a todos aqueles que possuem potencial, porém ainda não o sabem.

AGRADECIMENTOS

A Deus, o qual, apesar de meu ser demonstrar inúmeros defeitos, continua a me amar e me conceder o imerecido.

Ao professor Arioston Araújo de Moraes Júnior pela orientação, paciência, incentivo, e pelas muitas portas abertas para a pesquisa. Como também ao professor Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas, com o qual tive a oportunidade de ingressar no mundo da pesquisa.

Aos amigos mais chegados que irmãos: tenho certeza que não teria chegado tão longe sem vocês, “MEU TRIO PREFERIDO”. Também aos amigos de perto e de longe, com os quais tive a oportunidade de fazer história.

À minha família, pelo apoio e incentivo e por me fazerem ser quem eu sou hoje; como também à minha noiva, pela “paciência” e todo o amor com o qual tem me suportado até hoje.

A todos que me auxiliaram direta ou indiretamente, e contribuíram de forma positiva pra que hoje eu estivesse aqui.

RESUMO

A busca pela redução dos gases do efeito estufa vem crescendo rapidamente, sobretudo em relação ao dióxido de carbono. Devido a maior atenção voltada para a redução das emissões de CO₂ na atmosfera, que é o principal gás proveniente da queima de combustíveis fósseis para geração de energia e outros processos que envolvam, direta ou indiretamente, a geração de CO₂, diversas tecnologias têm sido estudadas e aplicadas industrialmente, com a intenção de sequestrar o poluente destas correntes. Estas tecnologias são comumente conhecidas como tecnologias de captura e armazenamento de carbono, ou CCS (do inglês - *Carbon Capture and Storage*). Algumas destas técnicas já estão bastante difundidas, ainda que com algumas desvantagens. O presente trabalho apresenta a modelagem e a simulação de um sistema de captura de CO₂ alternativo aos métodos convencionais de sequestro: o contator de membrana de fibra oca (ou HFMC – *Hollow Fiber Membrane Contactor*). A modelagem se deu através de balanços molares diferenciais nos seus respectivos volumes de controle (para a fase gasosa, a membrana e a fase líquida), dando origem a um sistema de equações diferenciais parciais, as quais dependem do tempo e do eixo axial do equipamento. O sistema foi solucionado utilizando o método das diferenças finitas passadas, onde foi convertido em um sistema de equações diferenciais ordinárias de duas formas distintas: discretizando o espaço (dando a solução para o tempo) e discretizando o tempo (resolvendo o sistema no espaço). A implementação do método foi feita no software *Python*, onde um solver de equações diferenciais foi utilizado. Os resultados do modelo foram concretos e consistentes com o que é mostrado na literatura, e pôde-se observar o comportamento do processo frente a determinadas condições de simulação. Tais condições (de vazões volumétricas e geometria do equipamento) foram adaptadas para se atingir uma razão de captura de CO₂ de 90%. Ainda que a modelagem tenha sido simplificada, e os efeitos térmicos e cinéticos não tenham sido levados em consideração, foram obtidos bons resultados.

Palavras-chave: Modelagem e simulação de processos. Captura de carbono. HFMC.

ABSTRACT

The search for the reduction of greenhouse gases has been growing rapidly, especially in relation to carbon dioxide. Due to greater attention in reducing CO₂ emissions into the atmosphere, which is the main gas from the fossil fuels combustion for energy generation and other processes involving the generation of CO₂ directly or indirectly, several technologies have been studied and applied industrially, with the intention of sequestering the pollutant from those streams. These technologies are commonly known as Carbon Capture and Storage technologies (CCS). Some of these techniques are already quite widespread, although with some disadvantages. This work presents the modeling and simulation of an alternative CO₂ capture system to the conventional methods of sequestration: the Hollow Fiber Membrane Contactor (HFMC). The modeling took place through differential molar balances in their respective control volumes (for the gaseous phase, the membrane and the liquid phase), giving rise to a system of partial differential equations, which depend on the time and axial coordinate of the equipment. The system was solved using the past finite differences method, where it was converted into a system of ordinary differential equations in two different ways: discretizing space (giving the solution to time) and discretizing time (solving the system in space). The method implementation was done in Python software, where a differential equation solver was used. The model results were concrete and consistent with what is shown in the literature, and it was possible to observe the behavior of the process under certain simulation conditions. Such conditions (of volumetric flow rates and equipment geometry) were adapted to achieve a 90% CO₂ capture ratio. Although the modeling was simplified, and thermal and kinetic effects were not taken into account, good results were obtained.

Keywords: Process modeling and simulation. Carbon capture. HFMC.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Mecanismo do efeito estufa	11
Figura 2	Ciclo de adsorção por oscilação de pressão	15
Figura 3	Processo convencional de captura de CO ₂ em planta de absorção	16
Figura 4	Tipos mais usuais de configuração do HFMC	22
Figura 5	Dois dos modos de operação de um HFMC quanto ao molhamento.....	22
Figura 6	Malha de diferenças finitas	27
Figura 7	Cilindro fino isolado (exceto pelas pontas).....	38
Tabela 1	Condições de simulação.....	40
Figura 8	Comportamento da fração molar de CO ₂ no gás ao longo do processo.....	41
Figura 9	Comparação entre as concentrações no gás e na membrana.....	42
Figura 10	Dinâmica da concentração de CO ₂ na corrente líquida	42
Figura 11	Perfis da fração molar de CO ₂ no gás	43
Figura 12	Perfis da concentração de CO ₂ na corrente de solvente	44
Figura 13	Perfis da velocidade da fase gasosa	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 A necessidade da captura da captura de carbono	10
1.1.1 O efeito estufa	10
1.1.2 A influência do CO ₂ no clima	11
1.2 A utilização do CO₂	12
1.3 Métodos convencionais de captura de carbono	12
1.3.1 Processos que envolvem separação de CO ₂	13
1.3.2 Processos de pré-combustão	13
1.3.3 Processos de oxi-combustão	13
1.3.4 Processos de pós-combustão	14
1.3.4.1 Adsorção	14
1.3.4.2 Absorção	15
1.4 Objetivos deste trabalho	16
2 CONTADORES DE MEMBRANA DE FIBRA OCA	18
2.1 Separação gasosa por membranas	18
2.1.1 Classificação	18
2.1.1 Vantagens e desvantagens.....	19
2.2 Tipos de membranas para captura de CO₂	19
2.3 Tipos de materiais para fabricação de membranas	20
2.4 Módulos de membranas de fibra oca	21
2.4.1 Configurações de operação	21
2.4.2 Considerações quanto ao molhamento das membranas	22
2.5 Algumas abordagens de modelos matemáticos para HFMCs	23
3 MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS	26
3.1 O que é o método	26
3.2 Expansão em séries de Taylor	26
3.3 Aproximação por equações de balanço	28
3.4 Formas de aplicação do método	29
3.4.1 Discretização para um sistema de equações algébricas	29
3.4.2 Discretização para um sistema de equações diferenciais ordinárias	29
4 DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO	30
4.1 Considerações para a presente modelagem	30

4.1.1 Sistema	20
4.1.2 Fases	31
4.1.3 Membranas	32
4.2 Desenvolvimento das equações de balanço	31
4.2.1 Balanço molar na fase gasosa	31
4.2.2 Balanço molar na membrana	33
4.2.3 Balanço molar na fase líquida	34
4.2.4 Restrição para a fase gasosa	34
4.3 Considerações sobre a transferência de massa no processo	35
4.4 Aplicação do método das diferenças finitas no modelo obtido	37
4.4.1 Discretizando o espaço	37
4.4.2 Discretizando o tempo	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Resultados para a discretização do espaço	40
5.2 Resultados para a discretização do tempo	43
6 CONCLUSÕES	45

1 INTRODUÇÃO

1.1 A necessidade da captura de carbono

Antes de se entender o princípio por trás da captura de carbono, é necessário contextualizar suas motivações - o que trouxe a necessidade da redução das emissões de dióxido de carbono na atmosfera terrestre. A resposta para este questionamento está no forte vínculo da humanidade com processos como produção de aço ou geração de energia, que estão associados com a queima de combustíveis fósseis, ou ainda como o processamento de gás natural e a produção de cimento, que são capazes de emitir CO₂, como também, na forte influência do dióxido de carbono na mudança climática da terra ao longo dos anos. (AL-FATTAH *et al.*, 2011; WILCOX, 2012).

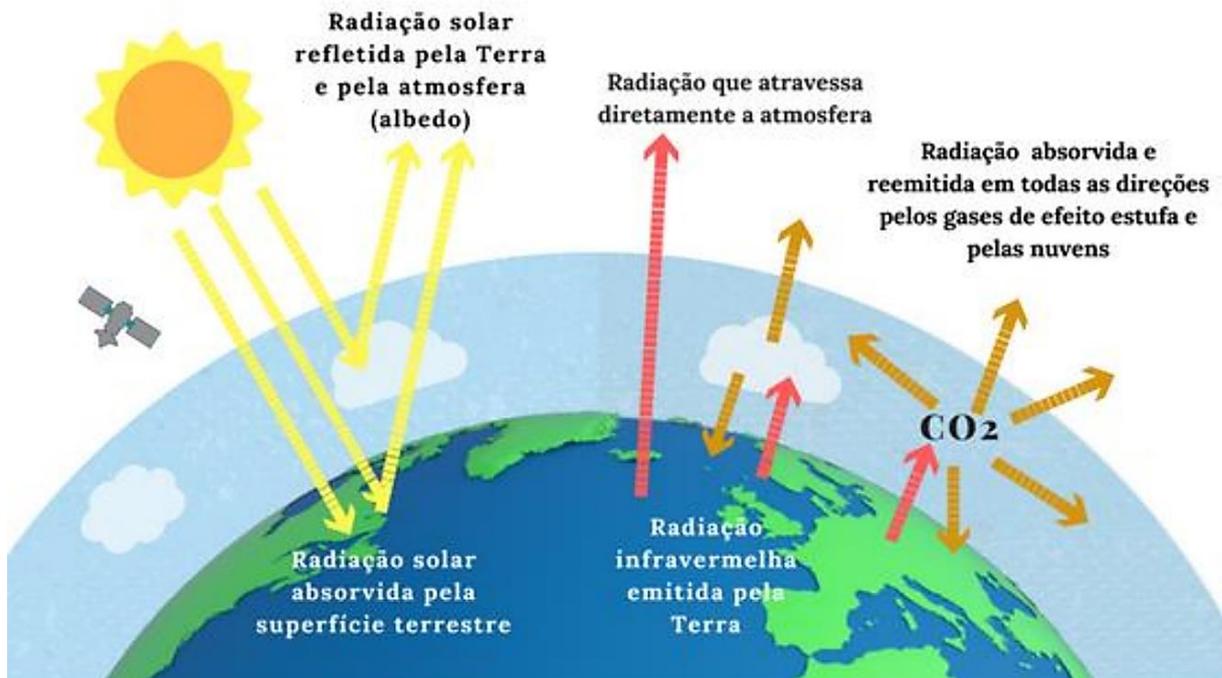
1.1.1 O efeito estufa

O chamado “efeito estufa” está associado ao acúmulo no balanço global de energia da terra. Herzog (2018) define este balanço da seguinte forma:

“Energia entra na atmosfera da terra em forma de radiação solar. Cerca de 30 por cento desta radiação é imediatamente refletida de volta para o espaço sideral, mas a terra, o oceano e a atmosfera absorvem o resto. Este calor absorvido é eventualmente re-irradiado de volta para o espaço sideral na forma de radiação infravermelha. Enquanto a energia que entra for igual à que sai, o planeta não aquecerá nem se esfriará.” (Tradução livre).

Podendo ser definido como “um fenômeno que regula naturalmente a temperatura global da atmosfera” (AL-FATTAH *et al.*, 2011 – Tradução livre), o efeito estufa torna a terra mais quente devido a capacidade que alguns gases presentes na atmosfera – chamados “gases do efeito estufa” – têm de absorver parte da radiação infravermelha emitida pela terra e trazê-la de volta (HERZOG, 2018). Um estudo realizado pela NASA em 1998 mostrou que, sem a influência dos gases do efeito estufa, a temperatura da terra deveria ser de aproximadamente dezoito graus centígrados abaixo de zero (-18°C), ao invés da então temperatura de 15°C (QIANCHENG, 1998). A figura 1 demonstra como ocorre este processo.

Figura 1 – Mecanismo do efeito estufa



Fonte: JUNGES *et al.* (2018).

1.1.2 A influência do CO₂ no clima

A maior parte dos gases do efeito estufa existem naturalmente na atmosfera terrestre, sendo compostos por vapor d'água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), ozônio (O₃) e clorofluorcarbonetos (ou CFCs), os quais atuam isolando a terra, capturando a radiação solar (AL-FATTAH *et al.*, 2011). Todavia, algumas atividades da humanidade, desde a revolução industrial, têm aumentado a quantidade de boa parte destes gases, tais como a queima de combustíveis fósseis, o desmatamento e a utilização de fertilizantes (HERZOG, 2018).

Deste grupo de gases, o componente mais importante, como também o mais comumente produzido é o CO₂, cujas emissões por combustíveis fósseis e geração de energia atingiram 36,2 Gt em 2018 (PANT, 2021). Wilcox (2012) diz que a maior parte da produção de dióxido de carbono é proveniente da oxidação de combustíveis fósseis, e discursa sobre alguns processos de formação de CO₂ que envolvem mecanismos de oxidação, combustão e de conversão de combustível em energia, tais como oxidação de carvão, conversão de carvão para eletricidade e oxidação de combustíveis líquidos e gás natural, visando uma base para o entendimento das tecnologias de captura.

Tendo em vista que, nas últimas décadas, a comunidade científica tem se despertado para pesquisar sobre as principais causas das mudanças climáticas - despertamento esse, causado em sua maior parte pelos vários estudos publicados pelo Painel Internacional sobre Mudanças Climáticas (IPCC) -, este tema vem sendo ainda mais abordado nas mais diversas áreas (HERZOG, 2018). A partir daí, surge o desafio para reduzir a emissões de carbono na atmosfera, visando a estabilização futura do aquecimento global.

1.2 A utilização do CO₂

Além da visão primária da captura de CO₂ para a mitigação das emissões na atmosfera e das consequências do efeito estufa no planeta, existe uma variedade de utilizações comerciais para o mesmo, tais como: carbonatação de bebidas, congelamento instantâneo de alimentos, extintores de incêndio, produção de químicos e, principalmente, recuperação de óleo aprimorada (WILCOX, 2012; HEZORG, 2018).

Ainda que a utilização de CO₂ para a recuperação de óleo aprimorada (EOR – *Enhanced Oil Recovery*) tenha liderado o uso do gás ao longo das últimas décadas, é necessário que haja uma expansão em nesta área, como também nas outras formas de utilização, para que a demanda no consumo do CO₂ surta algum impacto significativo na quantidade que é emitida para a atmosfera a cada ano.

Todavia, ao menos duas aplicações para o gás têm sido destacadas como grandes potenciais: o CO₂ como matéria-prima química para a formação de produtos que contém carbono e a conversão do CO₂ em combustíveis alternativos, como ácido fórmico, metanol ou etanol (HERZOG, 2018). Wang *et al.* (2018) provê uma série de estudos sobre a transformação de dióxido de carbono em ácido fórmico e em metanol, analisando a produção utilizando tanto a catálise homogênea como a heterogênea.

1.3 Métodos convencionais de captura

Leung *et al.* (2014) divide os sistemas de captura de CO₂ associados com diferentes processos de combustão em três categorias principais: processos de pré-combustão, pós-combustão e combustão de oxi-combustíveis. Al-Fattah *et al.* (2011) une os processos de pré-combustão e a oxi-combustão na categoria de modificação *upstream* de processos de emissão de dióxido de carbono, e cita mais uma categoria: processos existentes que já envolvem a separação intrínseca de CO₂.

1.3.1 Processos em envolvem separação de CO₂

Estes são processos em que a recuperação de dióxido de carbono não é o objetivo principal, mas sim a purificação de produtos, tais como gás natural, hidrogênio, metanol ou bioetanol. Sendo o CO₂ um subproduto destes processos, o mesmo é separado e devolvido à atmosfera, ou até mesmo é armazenado e/ou vendido, dadas as aplicações em larga escala existentes.

Três processos deste cunho são citados por Al-Fattah *et al.* (2011): o processo conhecido como *sweetening*, que consiste na separação de gases ácidos em óleos e reservatórios de gases, a produção de gás hidrogênio em refinarias ou para a síntese de químicos, e ainda o uso de biomassa para a síntese de bioetanol, o qual produz CO₂ etanol a partir da fermentação do açúcar.

1.3.2 Processos de pré-combustão

Nestes processos, existe um pré-tratamento para o combustível (geralmente carvão ou gás natural): “o combustível é quimicamente transformado em uma mistura gasosa hidrogênio/CO₂ e o carbono é removido do mesmo antes da combustão do hidrogênio” (AL-FATTAH *et al.*, 2011 – Tradução livre).

O pré-tratamento do carvão é feito em um gaseificador sob condições de baixo oxigênio, onde um gás de síntese é formado, contendo CO₂ e hidrogênio em sua maior parte, e sendo livre de gases poluentes. Já o gás natural, é submetido a uma reforma, onde também é transformado em gás de síntese contendo H₂ e CO (LEUNG *et al.*, 2014).

1.3.3 Processos de oxi-combustão

Também chamados de “processos de desnitração” (AL-FATTAH *et al.*, 2011 – Tradução livre), aqui ocorre a substituição do agente oxidante, onde o oxigênio é utilizado em lugar do ar na combustão.

Este tipo de processo é capaz de reduzir a quantidade de nitrogênio no gás de exaustão, reduzindo substancialmente os NO_x, e, como o oxigênio puro é utilizado para a combustão, o CO₂ passa a compor a maior parte do gás de combustão, contendo também água, além de materiais particulados e SO₂, os quais podem ser removidos utilizando precipitadores eletrostáticos e métodos de dessulfurização (LEUNG *et al.*, 2014).

1.3.4 Processos de pós-combustão

Intuitivamente, os processos de captura de carbono pós-combustão envolvem tecnologias de separação de dióxido de carbono após a combustão acontecer, ou após o término de algum processo industrial existente (AL-FATTAH *et al.*, 2011). Tendo em vista que, para este tipo de tecnologia, não são necessárias mudanças significativas em algum processo existente que queira adaptá-las, Leung *et al.* (2014) afirma que as mesmas são preferíveis para se realizar o *retrofitting* nas plantas.

Chao *et al.* (2021) diz que as técnicas de pós-combustão são capazes de remover o CO₂ de outros gases (gases de exaustão) a partir de mecanismos de absorção/adsorção física ou química, e que, baseando-se no princípio do processo de captura, ainda podem ser classificadas em: adsorção, absorção, separação por membrana, reações químicas, e métodos bioquímicos envolvendo fixação biológica de vegetação (seja marinha ou terrestre) ou através de microalgas. Wilcox (2012) abre o leque ainda para a destilação criogênica, a separação via ar, a redução catalítica e a carbonatação mineral. Destes, os métodos mais amplamente estudados (e até utilizados em escala industrial) são a adsorção e a absorção.

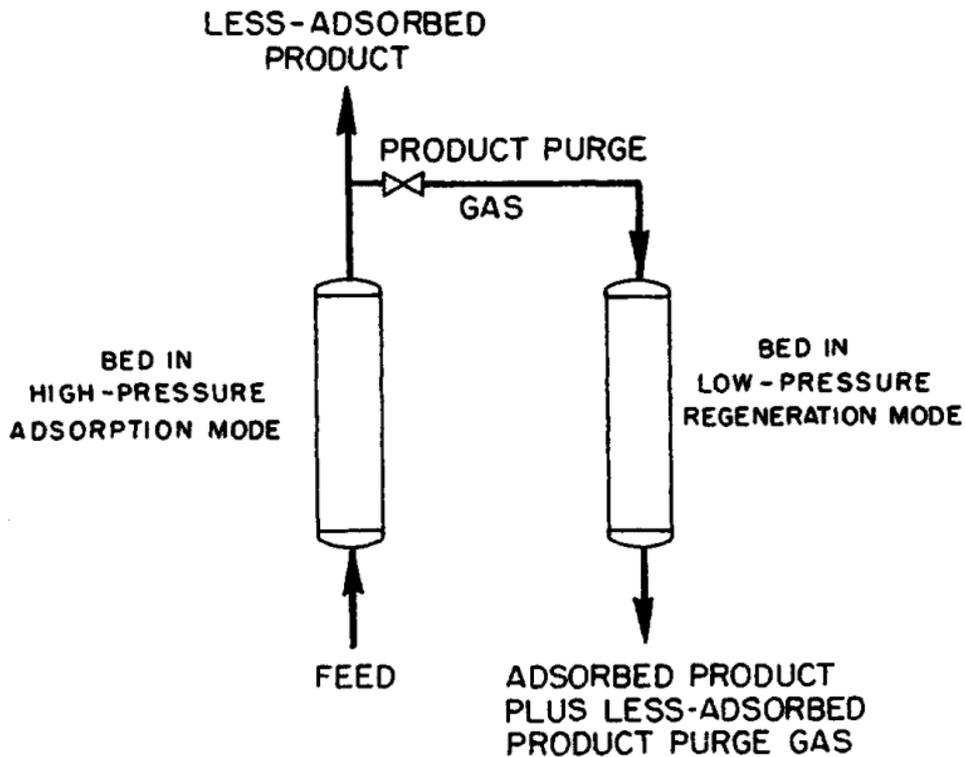
1.3.4.1 *Adsorção*

Baseando-se no princípio da regeneração, os métodos utilizados para captura de carbono por adsorção podem ser divididos em: adsorção por oscilação de temperatura, adsorção por oscilação de pressão, adsorção por oscilação no vácuo, adsorção por oscilação elétrica e processos híbridos (CHAO *et al.*, 2021).

Embora, em comparação com outros métodos, a adsorção possua uma capacidade de *loading* maior, menor consumo energético, uma ampla faixa de temperatura de operação, não produza resíduos líquidos e os resíduos sólidos produzidos sejam inertes, o custo de produção para estes sistemas ainda são altos, como também os processos de adsorção/dessorção são mais complexos se comparados aos mecanismos de absorção (DAVIDSON, 2009).

A figura 2 descreve o processo de adsorção por oscilação de pressão.

Figura 2 – Ciclo de adsorção por oscilação de pressão



Fonte: Rousseau (1987)

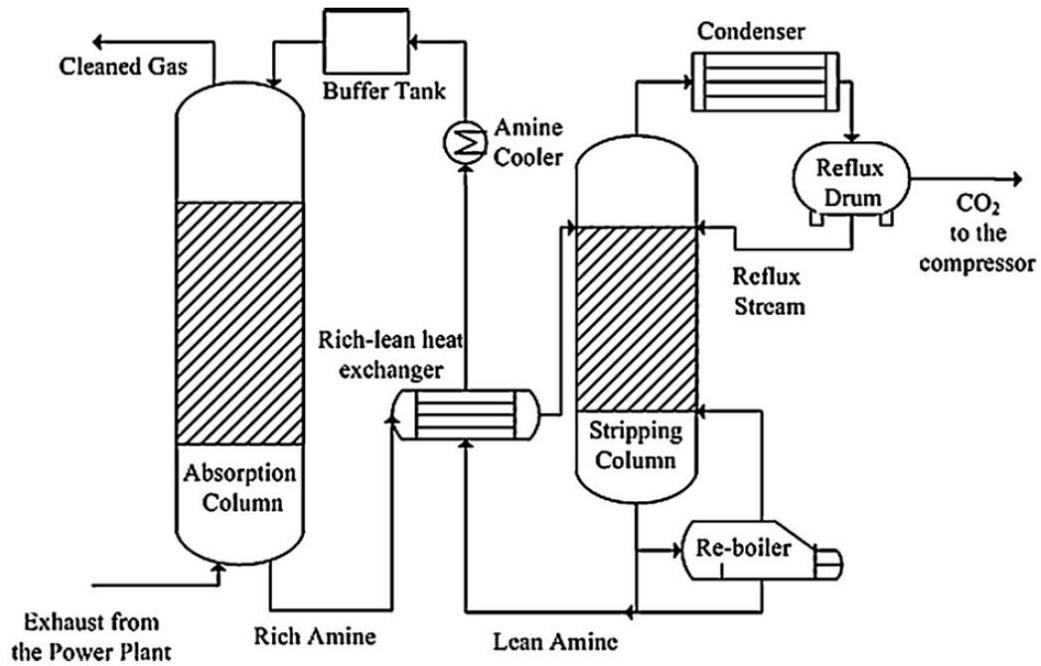
1.3.4.2 Absorção

Dominando os mais diversos estudos, seja na academia ou na indústria, a captura de carbono através de técnicas de absorção tem se mostrado se a mais eficaz (possui uma maior razão de captura) quando o processo é aplicado em larga escala, desde que o solvente correto seja utilizado (PANT *et al.*, 2021). Kuckshinrichs e Hake (2016) diz que o objetivo principal das pesquisas hoje, em relação à absorção para captura de CO₂, é a busca por solventes adequados para o processo, e que já existe uma considerável experiência no estudo das alcanolaminas como solventes (os quais atuam de maneira física e quimicamente no processo). Portanto, a captura de CO₂ proveniente de gases de exaustão via absorção em sistemas com soluções aquosas de alcanolaminas pode ser considerada a técnica com potencial mais madura no momento (JAYARATHNA *et al.*, 2013).

A absorção, em geral, ocorre em colunas que podem utilizar recheios estruturados ou randômicos, ou até mesmo pratos, sendo tradicionalmente acoplado a um processo de *stripping*, o qual recupera o solvente utilizado e o recicla no sistema (ver figura 3). A transferência de massa entre uma fase gasosa e outra líquida rege o processo, onde o componente a ser absorvido

(o soluto, no caso o CO_2), migra do gás para o solvente na coluna de absorção, enquanto que o inverso ocorre na torre de *stripping* (WILCOX, 2012).

Figura 3 – Processo convencional de captura de CO_2 em planta de absorção



Fonte: Jayarathna *et al.* (2013).

Todavia, ainda que existam vastos estudos, pesquisas e até plantas em larga escala envolvendo a absorção química do CO_2 através de colunas, e a utilização do solvente seja bastante otimizada em comparação com outros métodos, além de existir uma tendência à formação de espuma e de corrosão dos equipamentos, uma grande quantidade de energia é requerida para este processo (AL-FATTAH *et al.*, 2011), o que tem feito cientistas voltarem sua atenção para tecnologias de captura alternativas à esta.

1.4 Objetivos deste trabalho

A proposta principal deste trabalho é realizar a modelagem matemática de um sistema de captura de CO_2 proveniente de uma corrente de pós-combustão através de contadores de membranas de fibra oca, simulando o processo em regime transiente e sob condições específicas de operação.

Entretanto, alguns objetivos específicos são considerados, os quais estão listados a seguir:

- Realizar os balanços molares para o volume de controle tomado, levando em consideração os efeitos dinâmicos e espaciais, gerando um sistema de equações diferenciais parciais;
- Descrever as equações constitutivas utilizadas para o desenvolvimento das equações;
- Analisar o problema, citando as hipóteses simplificadoras consideradas para a modelagem;
- Apresentar as condições de contorno do sistema, e os parâmetros de simulação a serem utilizados;
- Implementar a solução numérica do sistema através do método das diferenças finitas, realizando a discretização das equações, convertendo-as em um sistema de equações diferenciais ordinárias;
- Efetuar a análise do conjunto de soluções.

2 CONTADORES DE MEMBRANA DE FIBRA OCA

2.1 Separação gasosa por membranas

Embora o desenvolvimento de estudos envolvendo membranas possam ser encontrados desde o século XVII, apenas nas últimas quatro décadas os processos de separação por membranas vêm ganhando destaque, seja no meio acadêmico ou industrial, causando impactos técnicos e comerciais significativos (NATH, 2017). Wilcox (2012) diz que estes processos possuem inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais de absorção e adsorção, destacando a inexistência de regeneração, a fácil integração em uma planta industrial, a continuidade do processo e a ausência de mudança de fase, trazendo uma maior eficiência para o sistema.

No meio industrial, já existem várias aplicações de processos envolvendo membranas em larga escala, seja para separação, purificação ou concentração de componentes. Algumas destas aplicações podem ser vistas em produção de químicos, fármacos, comida, biotecnologia, óleo, e até mesmo no tratamento de água (PURKAIT e SINGH, 2018).

2.1.1 Classificação

Os processos de separação por membranas podem ser definidos, basicamente, como técnicas de filtração onde as membranas fazem o papel de barreira seletiva entre duas fases distintas (o permeado e o retentado), e o componente selecionado (o soluto) atravessa a barreira, sendo transportado para a fase do permeado sob a influência de uma força motriz (PURKAIT e SINGH, 2018).

Tendo em vista que tais processos são usualmente classificados de acordo com a força motriz utilizada, Nath (2017) e Purkait e Singh (2018) os dividem em quatro grupos distintos: (1) processos guiados por pressão, onde a força motriz é um gradiente de pressão, e está presente processos como osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração; (2) processos guiados por concentração, cuja força motriz é um gradiente de concentração, e se dá em processos como separação gasosa em membranas densas, pervaporação, diálise e extração; (3) processos guiados por temperatura, em que o gradiente de temperatura é a força motriz e ocorre na destilação por membrana e na osmose térmica; e (4) e processos guiados eletricamente, onde

o potencial elétrico é a força motriz, e são utilizados na eletrodialise, eletrofiltração e na troca eletroquímica de íons.

2.1.2 Vantagens e desvantagens

Algumas vantagens dos métodos de separação por membranas citadas por Nath (2017) são: a economia energética (devido a capacidade de separação sem a necessidade de se utilizar calor), a tecnologia limpa e fácil de se operar (não existe a necessidade de equipamentos com mecanismos complicados de transferência de calor), a alta flexibilidade no projeto de sistemas (com *scale-up* mais fácil) e o desenvolvimentos de processos híbridos (onde as unidades de operação com membranas são utilizadas como parte de um projeto com outras unidades).

Todavia, algumas desvantagens também podem se citada: ainda que as membranas não precisem de uma grande quantidade de energia para operação (como na absorção), em geral, membranas seletivas possuem custo elevado, além de possuírem problemas com a retenção de matérias sólidos presentes nas correntes de alimentação, com incrustação (o que reduz drasticamente a vida útil das membranas) e a rara pureza de um produto proveniente de uma alimentação multicomponente para alguns processos (NATH, 2017; PURKAIT e SINGH, 2018).

2.2 Tipos de membranas para separação de CO₂

Dada a sua interessante engenharia e suas inúmeras vantagens (principalmente a econômica) se comparada aos demais métodos de captura de carbono, processos envolvendo membranas agora estão sendo explorados para o sequestro de CO₂ a partir de correntes oriundas de plantas de geração de energia como também de outros gases provenientes da queima de combustíveis fósseis (JAWAD, 2019).

Nakao *et al.* (2019) diz que, majoritariamente, existem três alvos na separação de CO₂ através de membranas: o sequestro de CO₂ a partir de uma corrente gasosa proveniente de uma combustão (CO₂/N₂), a separação de CO₂ de uma corrente de gás natural (CO₂/CH₄) e a separação de CO₂ de uma corrente advinda de processos de ciclo combinado de gaseificação integrada (CO₂/H₂).

Embora exista uma diversidade de designs para módulos de operação com separação com membranas, de acordo com o formato e a estrutura, Nath (2017) cita os quatro tipos mais comumente utilizados: de placas, tubulares, espirais e de fibra oca (ver item 2.4).

2.3 Tipos de materiais para fabricação de membranas

Existe um grande número de estudos voltados para separação de CO₂ a partir de misturas gasosas de CO₂/CH₄ e CO₂/N₂ utilizando membranas poliméricas, entretanto, uma pequena quantidade há que é utilizada para o sequestro de dióxido de carbono a partir de gás hidrogênio (NAKAO *et al.*, 2019). Alguns dos polímeros amplamente utilizados e tidos como materiais em potencial para a fabricação de membranas (entre eles, derivados de celulose, poliamidas, poliamidas aromáticas, polissulfonas, policarbonato, politetrafluoretileno e polipropileno) são discutidos por Nath (2017).

Além das membranas poliméricas, as membranas inorgânicas são estudadas e já atestadas para a separação de CO₂, possuindo tamanhos de poros que agem apropriadamente “como peneiras moleculares” de forma efetiva, algumas delas possuindo alta afinidade com o soluto, demonstrando uma alta seletividade quando separando-o de N₂ e CH₄ (NAKAO *et al.*, 2019). Este tipo de membrana ainda pode ser dividido em dois tipos: as membranas densas (ou não-porosas), as quais são bastante específicas quanto a separação, e as membranas porosas, como as membranas cerâmicas (como sílica, alumina, titânia e zeólitas) e as membranas metálicas porosas de vidro (aço inoxidável e prata), que são exemplos comerciais (ISMAIL *et al.*, 2015).

Embora as membranas poliméricas sejam relativamente baratas, existe uma relação entre seletividade e permeabilidade que limita as mesmas, em contraste com as membranas inorgânicas, que apresentam alta permeabilidade, facilitam a limpeza, possuem resistência térmica e química, mas geralmente possuem custo elevado (YAMPOLSKII e FREEMAN, 2010). Por isso, vários métodos híbridos de fabricação de membranas foram praticados nas últimas décadas, dando origem às membranas híbridas ou MMMs (*mixed-matrix membranes*), as quais possuem uma fase contínua (geralmente polimérica) embebida com uma fase cuja natureza química é diferente (YAMPOLSKII e FREEMAN, 2010; ISMAIL *et al.*, 2015).

Na captura de CO₂, as membranas de líquido iônico têm chamado a atenção dos pesquisadores em anos recentes, dadas as suas características de baixas pressões de vapor e estabilidade em altas temperaturas (NAKAO *et al.*, 2019). Yampolskii e Freeman (2010) descreve os resultados experimentais de uma membrana deste tipo para separar CO₂ de hidrogênio, e relata a complexidade do processo.

2.4 Módulos de membranas de fibra oca

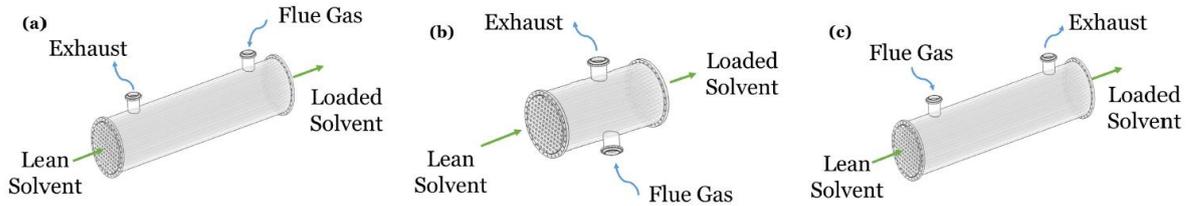
Um contator de membrana é um equipamento que usufrui das vantagens existentes na tecnologia das membranas com as do processo de absorção líquida, onde a membrana atua como uma interface entre a fase gasosa da alimentação com o solvente (SIMONS *et al.*, 2009). Tendo em vista que o sistema utiliza um solvente líquido de varredura ao invés de do vácuo para transportar o soluto através da membrana, como na maioria das tecnologias de captura de carbono em plantas de geração de energia, o processo torna-se mais efetivo (a depender da afinidade de solvente com o soluto), além de reduzir significativamente os custos, pois a necessidade de se ter uma membrana seletiva é descartada, como a também a necessidade da criação de vácuo no sistema (RIVERO *et al.*, 2020).

Wang *et al.* (2005) diz que os contadores de membrana de fibra oca microporosa tem potencial para suprir as desvantagens dos métodos convencionais de captura de CO₂, como inundação, formação de espuma ou arraste, principalmente quando o processo é integrado com a absorção química. Algumas das mais diversas vantagens dos processos de captura de carbono envolvendo contadores de membrana em comparação com as colunas de absorção e outros métodos convencionais são citadas por Gabelman e Hwang (1999), estando entre elas: uma interface gás-líquido muito grande, a não dispersão fluido/fluido, a eficiência substancialmente elevada, o baixo *holdup* de solvente, a ausência de formação de emulsões e a flexibilidade para o aumento ou redução da escala.

2.4.1 Configurações de operação

O contator de membrana de fibra oca (HFMC – *hollow fiber membrane contactor*) consiste em um casco recheado com diversas fibras membranas longas, estreitas, ocas e tubulares, as quais são organizadas em uma matriz, ou um feixe de cilindros, possuindo semelhança com um trocador de calor, podendo também ser operado em diferentes regimes de escoamento: concorrente, contracorrente e em seção cruzada (RIVERO *et al.*, 2020). Stanojević *et al.* (2003) reúne estes três tipos de escoamento em um único grupo (acrescido do tipo de mistura perfeita), e os chama de “modo de operação em fluxo cruzado”, que é alternativo ao modo “*dead-end*”, que consiste, basicamente, em uma filtração em batelada (o que torna o primeiro modo de operação mais útil para aplicações industriais). A figura 4 ilustra os três tipos de configuração mais usuais.

Figura 4 – Tipos mais usuais de configuração do HFMC



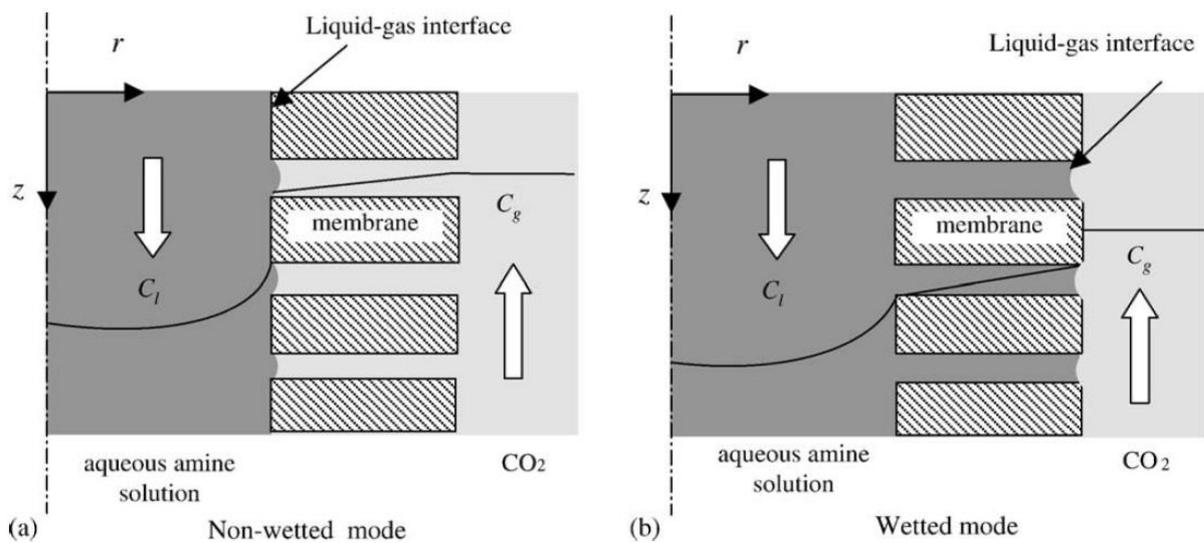
Fonte: Rivero *et al.* (2020)

A parte (a) da figura 4 descreve a operação do HFMC em fluxo contracorrente, enquanto que a parte (b) exhibe a operação em fluxo cruzado, e a parte (c), em fluxo concorrente.

2.4.2 Considerações quanto ao molhamento das membranas

É considerado que os poros de uma membrana porosa podem ser preenchidos com um dos fluidos (líquido) do sistema, a depender de sua polaridade: caso a membrana seja feita de um material hidrofóbico (como polipropileno), um líquido apolar irá adentrar aos poros da membrana, enquanto de membranas compostas por materiais hidrofílicos (como poliacrilonitrila) serão preenchidas por fluidos polares (GABELMAN e HWANG, 1999). A figura 5 detalha como ocorre molhamento.

Figura 5 – Dois dos modos de operação de um HFMC quanto ao molhamento



Fonte: Wang *et al.* (2005)

A parte (a) da figura 5 descreve a operação de uma membrana considerada hidrofóbica, onde a solução aquosa de monoetanolamina não preenche seus poros, enquanto que a parte (b) ilustra uma membrana hidrofílica, onde o solvente entra em seus poros.

Wang *et al.* (2005) analisa um modelo matemático desenvolvido para a absorção de CO₂ em água, ao lado de experimentos em laboratório, e compara os resultados para diferentes tipos de configuração quanto ao molhamento da membrana, chegando à conclusão de que a taxa de absorção obtida para a operação com os poros não-molhados foi seis vezes maior que para as outras configurações, identificando, também, que para um sistema com os poros parcialmente molhas em apenas 5% faz o coeficiente de transferência de massa reduzir o seu valor em 20%. Isso se dá porque o líquido dentro dos poros adiciona uma resistência a mais no sistema, diminuindo a transferência de massa total.

Sabendo que o não molhamento das membranas é essencial para se ter uma alta performance no processo de captura, uma das formas de prevenção contra este efeito é a operação do contator de membrana a pressões moderadas (GABELMAN e HWANG, 1999; WANG *et al.*, 2005).

2.5 Algumas abordagens de modelos matemáticos para HFMCs

Existem inúmeros trabalhos na literatura em que trazem diversos modelos matemáticos distintos para descrever o processo de captura de CO₂ em um contactor de membranas de fibra oca. Wang *et al.* (2005) provê um estudo utilizando um modelo simplificado bidimensional para absorção de CO₂ em água através de um HFMC, analisando, como já citado, a influência do molhamento dos poros. Pakšiová *et al.*, (2016) também realiza uma modelagem um tanto quanto simplificada do sequestro de CO₂ proveniente de uma mistura CO₂/CH₄ em MEA puro, porém, por sua vez, em regime transiente, realizando balanços molares para as fases líquida e gasosa de um módulo absorvedor, e um módulo desabsorvedor (substituindo a torre de *stripping* convencional). A semelhança entre os dois modelos citados, além serem isotérmicos e isobáricos, está na utilização da média logarítmica das diferenças de concentração do soluto no HFMC (à semelhança do que acontece quando aplicado à temperatura em um trocador de calor) como força motriz para a transferência de massa. A eq. (1) define a média logarítmica das diferenças de concentração utilizadas nos contadores de membrana operados em escoamento contracorrente, utilizando a constante de Henry (H) para definir o equilíbrio na interface líquido-gás.

$$\Delta C_{ML} = \frac{(HC_{ent}^G - C_{sai}^L) - (HC_{sai}^G - C_{ent}^L)}{\ln\left(\frac{HC_{ent}^G - C_{sai}^L}{HC_{sai}^G - C_{ent}^L}\right)} \quad (1)$$

Na eq. (1), as concentrações são denotadas por C , os sobrescritos G e L indicam as fases líquida e gasosa, respectivamente, e os subscritos ent e sai referem-se ao local das concentrações (respectivamente, entrada e saída do sistema).

Um modelo unidimensional (variando apenas com o eixo axial do sistema) em estado estacionário, detalhando um pouco mais a transferência de massa, foi estudado por Rode *et al.* (2012) avaliando a captura CO_2 proveniente de uma mistura gasosa de pós-combustão ($H_2O + N_2 + O_2$) utilizando MEA aquosa 30% (m/m) como solvente. Nesta abordagem, o autor descreve o processo de transferência de massa aplicando o conceito de resistências em série, onde uma é calculada uma resistência global do sistema a partir das resistências locais do sistema (dadas como o inverso dos coeficientes de transferência de massa locais), e obtendo um coeficiente de transferência de massa global, como na eq. (2). O modelo considera que não há líquido no interior dos poros, que o escoamento é caracterizado em contracorrente (onde o gás percorre o casco e o solvente flui no interior das membranas), que a Lei de Henry também descreve o equilíbrio na interface gás-líquido, que não tem efeitos térmicos (dada a temperatura considerada constante), e que a fase gasosa varia idealmente com a concentração e com a queda de pressão.

$$\frac{1}{K_{OV}} = \frac{1}{mEk_L} + \frac{1 - \delta/r_e}{\delta/r_e} \ln\left(\frac{1}{1 - \delta/r_e}\right) \frac{1}{k_M} + \frac{1 - \delta/r_e}{k_G} \quad (2)$$

O coeficiente global de transferência de massa aqui é denotado por K_{OV} , e os coeficientes locais no líquido, membrana e gás são representados por k_L , k_M e k_G , respectivamente. Aqui, os efeitos da reação química são levados em consideração e adicionados ao sistema pelo fator de aumento (E). O termo m é o coeficiente de partição volumétrico líquido-gás, e os termos δ e r_e referem-se à espessura e ao raio externo das membranas, respectivamente.

A modelagem proposta por Rode *et al.* (2012) leva em consideração todos os parâmetros da geometria do equipamento, e permite relacionar cada um com o comportamento do sistema, além de utilizar uma equação do tipo Kozeny-Karman para descrever o balanço de momento na fase gasosa (HAPPEL, 1959). Esse mesmo modelo é analisado em comparação com uma

abordagem bidimensional do processo por Zaidiza *et al.* (2014), onde foi constatado que para reações rápidas ocorrendo no filme líquido, as abordagens produzem resultados muito semelhantes, podendo, então, ser descartada a necessidade da utilização do modelo bidimensional diminuindo a complexidade da modelagem da captura presente nos contadores de membrana.

Zaidiza *et al.* (2015) e Zaidiza *et al.* (2016) trazem um tratamento mais completa do processo adicionando os efeitos térmicos do sistema, utilizando tanto uma abordagem unidimensional como uma bidimensional (respectivamente). Hoff *et al.* (2004) também provê uma análise envolvendo um estudo experimental e uma modelagem bidimensional com efeitos térmicos para captura de CO₂ utilizando MEA e MDEA como solventes.

Além de prover uma fundamentação teórica acerca das leis constitutivas necessárias para o entendimento mais amplo da transferência de massa no sistema (primeira Lei de Fick da difusão e a Lei da viscosidade de Newton), como também das equações que governam o processo (equações de conservação de massa, de momento linear, de convecção e difusão e ainda equações de energia), Rivero *et al.* (2020) descreve a modelagem da captura de CO₂ em HFMC utilizando as abordagens unidimensional, bidimensional e tridimensional, aplicando os conceitos de resistências em séries para especificar a transferência de massa e como calcular os coeficientes locais.

3 MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS

3.1 O que é o método

Grossman *et al.* (2007) diz que, apesar das resoluções numéricas de equações diferenciais parciais serem dominadas pelo método dos elementos finitos, o método das diferenças finitas para a solução deste tipo de equações ainda é considerado amplamente válido, ainda que possua muitas implicações.

O método das diferenças finitas pode ser definido como uma maneira de tratar numericamente uma equação diferencial parcial em que a solução diferencial é aproximada por uma “função de grade” ou “de malha”, que consiste em uma função definida em um número finito de pontos em uma malha que se encontram no domínio subjacente e em seu contorno (GROSSMAN *et al.*, 2007). Esta aproximação de uma função contínua em um conjunto de pontos discretos em determinado domínio é chamada de “discretização” (LONA, 2018).

As aproximações feitas neste método podem ser concebidas de diversas formas, porém as mais conhecidas na literatura são: através de uma expansão de Taylor e através de equações de balanços locais (GROSSMAN *et al.*, 2007).

3.2 Expansão em séries de Taylor

De acordo com Lona (2018), considerando variável dependente genérica u que varia com duas variáveis independentes (também genéricas) x e y , e chamando os índices destas últimas de i e j , respectivamente, ao se tomar um valor de u em uma dada condição de x e y ($u_{i,j}$), é possível representar u utilizando incrementos de x (Δx) ou y (Δy) através de expansões em séries de Taylor. Assim sendo, pode-se obter o valor de u anterior ao conhecido ($u_{i-1,j}$ fixando y ou $u_{i,j-1}$ fixando y), como nas eqs. (3) e (4), ou o valor de u posterior ($u_{i+1,j}$ fixando y ou $u_{i,j+1}$ fixando y), mostrado nas eqs. (5) e (6).

$$\begin{aligned}
 u_{i-1,j} = u_{i,j} + (-\Delta x) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2!} (-\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots \\
 + \frac{1}{n!} (-\Delta x)^n \left(\frac{\partial^n u}{\partial x^n} \right)_{i,j} + R_n
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

$$u_{i,j-1} = u_{i,j} + (-\Delta y) \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} + \frac{1}{2!} (-\Delta y)^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)_{i,j} + \dots + \frac{1}{n!} (-\Delta y)^n \left(\frac{\partial^n u}{\partial y^n} \right)_{i,j} + Rn \quad (4)$$

$$u_{i+1,j} = u_{i,j} + \Delta x \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2!} \Delta x^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots + \frac{1}{n!} \Delta x^n \left(\frac{\partial^n u}{\partial x^n} \right)_{i,j} + Rn \quad (5)$$

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + \Delta y \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} + \frac{1}{2!} \Delta y^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)_{i,j} + \dots + \frac{1}{n!} \Delta y^n \left(\frac{\partial^n u}{\partial y^n} \right)_{i,j} + Rn \quad (6)$$

Trucando as equações em seus primeiros termos e desprezando o erro de truncamento (Rn), obtém-se a aproximação das derivadas parciais de primeira ordem da função u por diferenças finitas, seja pelas chamadas diferenças finitas passadas de acordo com as eqs. (7) e (8), ou pelas diferenças finitas adiantadas nas eqs. (9) e (10).

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (7)$$

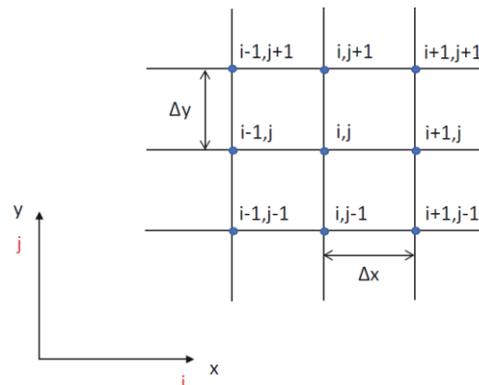
$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta y} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta y} \quad (10)$$

A figura 6 traz a ilustração de uma malha (x, y) para a visualização do método.

Figura 6 – Malha de diferenças finitas

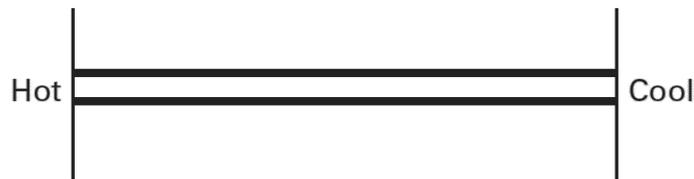


Fonte: Lona (2018)

3.3 Aproximação por equações de balanço

Chapra e Canale (2009) traz um balanço de energia genérico para ilustrar o método das diferenças finitas aplicadas a um problema de condução de calor transiente (apresentado pela figura 7)

Figura 7 – Cilindro fino isolado (exceto pelas pontas)



Fonte: Chapra e Canale (2009).

O balanço diferencial geral é dado pela eq. (11), aplicando-se a equação da conservação de energia, onde os fluxos de calor (q) de entrada e saída são considerados em um segmento do eixo x (Δx), as seções transversais são tomadas como elementos diferenciais de y e z , resultando na quantidade de energia acumulada (dada pelo produto entre a densidade, o calor específico e a temperatura).

$$q(x)\Delta y\Delta z\Delta t - q(x + \Delta x)\Delta y\Delta z\Delta t = \Delta x\Delta y\Delta z(\rho C_p\Delta T) \quad (11)$$

Se a equação for dividida pelo volume diferencial ($\Delta y\Delta z\Delta t$) e pelo elemento diferencial de tempo (Δt), a equação toma a forma da definição de uma derivada (desde que os elementos diferenciais se tornem infinitesimais), trazendo à tona o conceito das diferenças finitas adiantadas. As eqs. (12) e (13) trazem esta resolução, retornando na equação de calor, dada pela eq. (14), onde a Lei de Fick da difusão foi aplicada.

$$\frac{q(x) - q(x + \Delta x)}{\Delta x} = \rho C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (12)$$

$$-\frac{\partial q}{\partial x} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (13)$$

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (14)$$

3.4 Formas de aplicação do método

A discretização, segundo Lona (2018), ainda por ser realizada de duas formas distintas: discretizando todas as variáveis (tornando o sistema de equações diferenciais parciais em um sistema de equações algébricas) ou discretizando todas menos uma (convertendo o sistema em um conjunto de equações diferenciais ordinárias).

3.4.1 Discretização para um sistema de equações algébricas

Tomando por base o exemplo da equação da condição de calor, uma forma de resolução poder ser dada pela discretização, tanto do termo espacial – a discretização de uma derivada de ordem superior pode ser dada através do truncamento nos termos subsequentes da expansão de Taylor – quanto no termo temporal, conforme as eqs. (15) e (16), respectivamente.

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{i,j} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} \quad (16)$$

Esta aproximação resulta em um sistema de equações algébricas, descrita pela equação genérica de malha dada na eq. (17).

$$T_{i,j+1} = \frac{k}{\rho C_p} \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} (T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}) + T_{i,j} \quad (17)$$

3.4.2 Discretização para um sistema de equações diferenciais ordinárias

Seguindo o exemplo do item anterior, para este tipo de aplicação, uma das variáveis permanece em sua forma diferencial, e a EPD se converte em um sistema de equações diferenciais ordinárias, podendo ser resolvida através de outros métodos numéricos para a resolução de EDOs. A eq. (18) demonstra a equação resultante da discretização no espaço.

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{k}{\rho C_p} \left[\frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} \right] \quad (18)$$

4 DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO

4.1 Considerações para a presente modelagem

Para a modelagem realizada neste trabalho, algumas premissas foram seguidas, visando a facilitação da compreensão do processo, como também da resolução aplicada.

4.1.1 Sistema

Em suma, o sistema foi modelado em regime transiente, visando obter o comportamento dinâmico do processo. Todavia, a variação espacial também foi considerada no eixo axial do equipamento estudado (desprezando as variações radiais e angulares nas dadas coordenadas cilíndricas do HFMC).

O escoamento concorrente foi utilizado devido as limitações por parte do método de resolução das equações diferenciais obtidas quando aplicadas para o escoamento em contracorrente (embora saiba-se que o último seja mais efetivo por permitir uma maior transferência de massa no processo). Também foi considerado que a fase líquida está escoando no interior das membranas de fibra oca, enquanto que o gás percorre o casco do HFMC, escoando sobre as fibras.

Alguns parâmetros da geometria do HFMC foram fixados, devido sua aplicabilidade comercial: a fração de volume de fibras no sistema (φ) foi adotada como sendo 60% do volume total do sistema, pois esse é um valor “típico de contadores de membrana acessíveis comercialmente” (RODE *et al.*, 2012). Assim sendo, o raio do casco do equipamento (r_s) está vinculado ao valor de φ , ao raio externo das membranas (r_e) e também à quantidade de tubos considerada, seguindo a eq. (19).

$$r_s = r_e \sqrt{\frac{N_{Tubes}}{\varphi}} \quad (19)$$

Não foram avaliados os efeitos térmicos do processo, considerando que não há variações na temperatura em nenhuma das fases. A queda de pressão também não foi adicionada à modelagem, assumindo que a pressão é constante para ambas as fases ao longo do processo.

4.1.2 Fases

A fase gasosa considerada foi uma mistura de CO₂ e ar saturado (remetendo a uma corrente de pós-combustão) formada por oxigênio, nitrogênio e vapor d'água. O comportamento do gás foi considerado ideal, onde sua concentração total (em mols/m³) permanece constante ao longo do processo, e a variação devido à migração do soluto é compensada através da variação de sua velocidade, que é uma restrição utilizada por Porcheron e Drozd (2009) e aplicada neste trabalho. Ainda foi assumido que não há dispersão axial para esta fase.

Como solvente, uma solução aquosa de monoetanolamina (MEA) foi considerada, em uma proporção de 30% em massa amplamente utilizada na literatura e em aplicações industriais (SHEN e LI, 1992; MA'MUN *et al.*, 2005; ROCHELLE, 2009; GJERNES *et al.*, 2017). As variações das propriedades do líquido devido dissolução do CO₂ foram desprezadas, mantendo, também, sua velocidade constante. Também foi negligenciada a pressão de vapor do solvente, considerando que não há perdas por evaporação ao longo do processo.

4.1.3 Membranas

Embora as membranas tenham sido consideradas como macroporosas, e a transferência de massa seja dada por difusão molecular, foi assumido que o líquido não adentra aos poros (membranas feita de material hidrofóbico), onde se caracteriza o regime não-molhado, o qual reduz a resistência à transferência de massa no processo (WANG *et al.*, 2005).

Assim sendo, a interface gás-líquido é localizada na superfície interna das membranas, onde ocorre o equilíbrio termodinâmico das fases, o qual foi descrito pela Lei de Henry, onde a constante de Henry (e conseqüentemente o coeficiente de partição volumétrico) foi considerada constante (MA'MUN *et al.*, 2005).

4.2 **Desenvolvimento das equações de balanço**

4.2.1 Balanço molar na fase gasosa

Assumindo um volume de controle na fase gasosa do HFMC (ΔV_G), o balanço molar parcial diferencial para o CO₂ (que será representado por A) resulta na eq. (20).

$$\Delta V_G \frac{dC_G^A}{dt} = F_{G,\Delta V_G}^A - F_{G,V_G+\Delta V_G}^A - F_{GM}^A \quad (20)$$

Na eq. (20), o termo C representa a concentração (mol/m³), F indica vazão molar (mol/s), os subscritos G e GM referem-se à fase gasosa e a membrana preenchida com gás, respectivamente.

Os termos de vazões molares podem ser substituídos pela relação entre concentração e vazão volumétrica, e esta última, pelo produto entre velocidade (v em m/s) e área transversal (A^t em m²), de acordo com a eq. (21). O termo F_{GM}^A indica a taxa de CO₂ que é transferida da fase gasosa para a membrana, a qual pode ser representada por uma equação de transferência de massa por convecção, de onde surge o coeficiente de transferência de massa do filme gasoso (k_G em m/s), conforme a eq. (22). A eq. (23) demonstra o resultado da substituição das eqs. (21) e (22) na eq. (20).

$$F_G = C_G v_G A_G^t \quad (21)$$

$$F_{GM}^A = k_G (C_G^A - C_{GM}^A) A_{GM} \quad (22)$$

$$\Delta V_G \frac{dC_G^A}{dt} = (C_{G,V_G}^A v_{G,V_G} - C_{G,V_G+\Delta V_G}^A v_{G,V_G+\Delta V_G}) A_G - k_G (C_G^A - C_{GM}^A) A_{GM} \quad (23)$$

Haja visto que a área transversal ao escoamento (A_G^t) é constante ao longo de todo o equipamento, o elemento de volume pode ser substituído pelo produto entre a área e um segmento de z (Δz), resultando, após alguns rearranjos, na eq. (24).

$$\frac{dC_G^A}{dt} = \frac{C_{G,z}^A v_{G,z} - C_{G,z+\Delta z}^A v_{G,z+\Delta z}}{\Delta z} - k_G (C_G^A - C_{GM}^A) \frac{A_{GM}}{\Delta z A_G^t} \quad (24)$$

Desde que o segmento de z se aproxime de zero ($\Delta z \rightarrow 0$), a definição de derivada pode ser aplicada, o que converte a equação diferencial ordinária em uma equação diferencial parcial, conforme a eq. (25).

$$\frac{\partial C_G^A}{\partial t} = - \frac{\partial C_G^A v_G}{\partial z} - k_G (C_G^A - C_{GM}^A) \frac{A_{GM}}{dz A_G^t} \quad (25)$$

Sabendo que A_G^t depende da fração volumétrica de fibras no equipamento (φ), consequentemente, a mesma pode ser substituída pela sua relação com o número de tubos no sistema e o raio externo da membrana, como dado na eq. (26). A área do fluxo mássico para a membrana também pode ser definida de acordo com a geometria e características das membranas, como raio externo (r_e) e porosidade (ε) e o número de tubos, conforme a eq. (27).

$$A_G^t = \pi r_s^2 (1 - \varphi) = \pi r_e^2 \frac{N_t}{\varphi} (1 - \varphi) \quad (26)$$

$$A_{GM} = N_t 2\varepsilon \pi r_e dz \quad (27)$$

Substituindo as eqs. (26) e (27) na eq. (25), e desenvolvendo a derivada espacial, tem-se a equação do balanço molar utilizada no modelo, dada pela eq. (28).

$$\frac{\partial C_G^A}{\partial t} = -v_G \frac{\partial C_G^A}{\partial z} - C_G^A \frac{\partial v_G}{\partial z} - k_G (C_G^A - C_{GM}^A) \frac{2\varepsilon}{r_e \left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right)} \quad (28)$$

4.2.2 Balanço molar na membrana

O balanço molar para A na membrana é descrito pela eq. (29).

$$V_M \frac{dC_{GM}^A}{dt} = F_{GM}^A - F_{LM}^A \quad (29)$$

O termo V_M é o volume que o gás ocupa na membrana, e o subscrito L indica que o parâmetro se encontra na fase líquida. As taxas de massa podem ser substituídas, por equações de transferência de massa, onde, agora, o coeficiente de transferência de massa do líquido (k_L) aparece, como também a concentrações de CO_2 na interface (C_{LM}^A) e no seio da fase líquida (C_L^A). A eq. (30) realiza estas substituições.

$$V_M \frac{\partial C_{GM}^A}{\partial t} = k_G (C_G^A - C_{GM}^A) A_{GM} - k_L (C_{LM}^A - C_L^A) A_{LM} \quad (30)$$

A área de troca de massa no líquido (A_{LM}) pode ser substituída à semelhança da eq. (27), substituindo o raio externo (r_e) pelo raio interno (r_i), e o volume das membranas onde ocorre o processo pode ser calculado pela eq. (31). Portanto, aplicando-se a Lei de Henry, conforme a eq. (32), e rearranjando a equação, de balanço molar diferencial para a membrana é descrita pela eq. (33), onde m é o coeficiente de partição volumétrico líquido-gás.

$$V_M = \varepsilon dz \pi (r_e^2 - r_i^2) \quad (31)$$

$$C_{LM}^A = m C_{GM}^A \quad (32)$$

$$\frac{\partial C_{GM}^A}{\partial t} = k_G (C_G^A - C_{GM}^A) \frac{2r_e}{(r_e^2 - r_i^2)} - k_L (m C_{GM}^A - C_L^A) \frac{2r_i}{(r_e^2 - r_i^2)} \quad (33)$$

4.2.3 Balanço molar na fase líquida

Considerando o fluxo escoando paralelamente ao gás, o balanço parcial molar do soluto para a fase líquida é dado pela eq. (34).

$$\Delta V_L \frac{dC_L^A}{dt} = F_{L,\Delta V_L}^A - F_{L,V_L+\Delta V_L}^A + F_{LM}^A \quad (34)$$

Sabendo-se que o elemento de volume de líquido pode ser substituído pela eq. (34), as vazões podem ser relacionadas semelhantemente às vazões da fase gasosa, o fluxo de CO₂ para o solvente já foi mostrado anteriormente, e a área transversal ao escoamento do líquido pode ser computada pela eq. (35), a equação de balanço molar de soluto na fase líquida é dada, após a aplicação da definição da derivada espacial, pela eq. (36).

$$A_L^t = N_t \pi r_i^2 \quad (35)$$

$$\frac{\partial C_L^A}{\partial t} = -v_L \frac{\partial C_L^A}{\partial z} + k_L (m C_{GM}^A - C_L^A) \frac{2\varepsilon}{r_i} \quad (36)$$

4.2.4 Restrição para a fase gasosa

Ainda foi adicionado um balanço molar global para o gás, como segue na eq. (37).

$$dV_G \frac{dC_G^T}{dt} = F_{G,dV_G}^T - F_{G,V_G+dV_G}^T - F_{GM}^A \quad (37)$$

A partir desta última equação, foram aplicadas as considerações de que a pressão e a temperatura na fase gasosa não sofrem variações durante o processo, tornando a concentração total do gás C_G^T constante e resultando em zero qualquer variação da mesma, conforme a eq. (38). Portanto, após alguns rearranjos, o balanço molar global do gás toma a forma da eq. (38).

$$dC_G^T = d\left(\frac{P}{RT}\right) = 0 \quad (37)$$

$$\frac{\partial v_G}{\partial z} = -k_G(C_G^A - C_{GM}^A) \frac{2\varepsilon}{r_e \left(\frac{1}{\phi} - 1\right)} \left(\frac{RT}{P}\right) \quad (38)$$

A eq. (38) define a variação da velocidade do gás no espaço, tornando-a dependente da transferência de massa, permitindo que a concentração total do gás não varie durante o processo.

4.3 Considerações sobre transferência de massa no processo

Áreas de superfície para a transferência são atingidas em contadores de membrana quando o raio das fibras é tomado em escala milimétrica ou micrométrica, o que faz com que o número de Reynolds alcance valores suficientemente baixos, caracterizando o escoamento laminar no lúmen das membranas (RODE *et al.*, 2012).

À semelhança dos processos de transferência de calor, na maior parte das vezes a transferência de massa dada por convecção é avaliada de forma análoga, através de números adimensionais, como o número de Reynolds, o número de Sherwood (à semelhança no número de Nusselt) e o número de Schmidt (à semelhança do número de Prandtl) e correlações já difundidas na literatura (BEEK *et al.*, 1999; GABELMAN e HWANG, 1999; RIVERO, 2020). Todavia, em sistemas cilíndricos caracterizados pelo regime laminar, é possível integrar a equação de Graetz e obter bons resultados para a estimativa de coeficientes de transferência de calor e massa por convecção (SKELLAND, 1985; BEEK *et al.*, 1999).

Embora a avaliação dos coeficientes de transferência de massa através do número de Graetz (Gz) seja usualmente aplicada para um regime laminar no interior de um tubo, Rode *et al.* (2012) provê um estudo do uso desta mesma analogia para a região externa das membranas

(o escoamento sobre uma matriz tubular), e propõe uma solução para a equação de Graetz que se torna aplicável para ambas as regiões do HFMC (casco e lúmen das fibras). Esta analogia também foi utilizada em outros trabalhos da literatura (ZAIDIZA *et al.*, 2014, 2015, 2016) e será abordada neste trabalho.

O número de Graetz está definido na eq. (39), podendo ser utilizando tanto para a fase líquida quanto para a fase gasosa (o subscrito F indica o fluido de referência). A eq. (40) e a eq. (41) denotam as condições para o cálculo do número de Sherwood (Sh) de acordo com o valor de Gz obtido (o qual avalia se o perfil de concentração é plenamente desenvolvido ou não), e a eq. (42) é a definição do número de Sh .

$$Gz_F = \frac{D_{A,F}Z}{v_F d_h^2} \quad (39)$$

$$Gz_F < 0,03 \rightarrow Sh_F = 1,3Gz_F^{-1/3} \quad (40)$$

$$Gz_F > 0,03 \rightarrow Sh_F = 4,36 \quad (41)$$

$$Sh_F = \frac{k_F d_h}{D_{A,F}} \quad (42)$$

O coeficiente de difusividade do soluto na fase é representado por $D_{A,F}$, e o termo d_h consiste no diâmetro hidráulico de fluxo da seção, o qual pode ser obtido em função do raio externo das membranas (r_e), de sua espessura (δ) e da fração volumétrica de fibras (φ), de acordo com a eq. (43) e a eq. (44), para as seções externa e interna, respectivamente (RODE *et al.*, 2012).

$$d_{h,ext} = 2r_e(1 - \varphi)/\varphi \quad (43)$$

$$d_{h,int} = 2r_e(1 - \delta/r_e) \quad (44)$$

Ainda que a monoetanolamina seja amplamente utilizada devido sua afinidade tanto química quanto física com o soluto, diminuindo a resistência no filme líquido, e contribuindo de forma positiva para a transferência de massa do processo, os efeitos da reação química entre o MEA e o CO₂ foram desprezados neste trabalho.

Para que a transferência de massa seja quantificada, foi utilizado o parâmetro de razão de captura, identificando o quando do soluto foi sequestrado da fase gasosa. A eq. (45) define esta razão (θ) em função da fração molar de CO₂ no gás na entrada (y_A^0) e na saída (y_A).

$$\theta = 1 - \frac{y_A(1 - y_A^0)}{(1 - y_A)y_A^0} \quad (45)$$

4.4 Aplicação do método das diferenças finitas ao modelo obtido

Neste trabalho, o método das diferenças finitas passadas foi utilizado, pois o mesmo torna o problema em um PVI (problema de valor inicial), facilitando a resolução do sistema através de algum método numérico de sistemas de equações diferenciais ordinárias.

O método foi aplicado de duas formas diferentes, de maneira que os seus resultados pudessem ser analisados separadamente e comparados: a discretização do espaço (tornando o sistema de EDOs dependentes do tempo), analisando a dinâmica do processo para cada ponto no espaço, e a discretização do tempo (convertendo o sistema em EDOs espaciais), onde os perfis das variáveis de processo podem ser observados ao longo do comprimento do HFMC, para cada ponto no tempo.

4.4.1 Discretizando o espaço

Considerando o modelo matemático representado pelas eqs. (28), (33), (36) e (38), a discretização das derivadas relativas ao espaço é feita de acordo com as eqs. (46) – (48), onde o índice i representa o ponto de referência no eixo z .

$$\left(\frac{\partial C_G^A}{\partial z}\right)_i = \frac{(C_G^A)_i - (C_G^A)_{i-1}}{\Delta z} \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial C_L^A}{\partial z}\right)_i = \frac{(C_L^A)_i - (C_L^A)_{i-1}}{\Delta z} \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial v_G}{\partial z}\right)_i = \frac{(v_G)_i - (v_G)_{i-1}}{\Delta z} \quad (48)$$

Portanto, após as devidas substituições e os devidos rearranjos, as eqs. (28), (33) e (36) são transformadas em equações diferenciais ordinárias (eqs. (49) - (51)), e a eq. (38) é reduzida a uma equação algébrica (eq. (52)).

$$\begin{aligned} \frac{d(C_G^A)_i}{dt} = & -(v_G)_i \left[\frac{(C_G^A)_i - (C_G^A)_{i-1}}{\Delta z} \right] - (C_G^A)_i \left[\frac{(v_G)_i - (v_G)_{i-1}}{\Delta z} \right] \\ & - (k_G)_i [(C_G^A)_i - (C_{GM}^A)_i] \frac{2\varepsilon}{r_e \left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right)} \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(C_{GM}^A)_i}{dt} = & (k_G)_i [(C_G^A)_i - (C_{GM}^A)_i] \frac{2r_e}{(r_e^2 - r_i^2)} \\ & - (k_L)_i [m(C_{GM}^A)_i - (C_L^A)_i] \frac{2r_i}{(r_e^2 - r_i^2)} \end{aligned} \quad (50)$$

$$\frac{d(C_L^A)_i}{dt} = -v_L \left[\frac{(C_L^A)_i - (C_L^A)_{i-1}}{\Delta z} \right] + (k_L)_i [m(C_{GM}^A)_i - (C_L^A)_i] \frac{2\varepsilon}{r_i} \quad (51)$$

$$(v_G)_i = (v_G)_{i-1} - (k_G)_i [(C_G^A)_i - (C_{GM}^A)_i] \frac{2\varepsilon}{r_e \left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right)} \left(\frac{RT}{P} \right) \Delta z \quad (52)$$

4.4.2 Discretizando o tempo

Uma abordagem diferente também foi seguida, por sua vez, discretizando as derivadas em relação ao tempo e convertendo o modelo em um sistema de EDOs dependendo do espaço (z). Esta discretização foi efetuada de acordo com as eqs. (53) – (55).

$$\left(\frac{\partial C_G^A}{\partial t} \right)_i = \frac{(C_G^A)_i - (C_G^A)_{i-1}}{\Delta t} \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial C_L^A}{\partial t} \right)_i = \frac{(C_L^A)_i - (C_L^A)_{i-1}}{\Delta t} \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial C_{GM}^A}{\partial t} \right)_i = \frac{(C_{GM}^A)_i - (C_{GM}^A)_{i-1}}{\Delta t} \quad (55)$$

Realizada da discretização, foram obtidas três equações diferenciais (eqs. (56) – (58)) e uma equação algébrica (eq. (59)).

$$\begin{aligned} \frac{d(C_G^A)_i}{dz} = & - \frac{(C_G^A)_i - (C_G^A)_{i-1}}{\Delta t} \frac{1}{(v_G)_i} \\ & + (k_G)_i [(C_G^A)_i - (C_{GM}^A)_i] \frac{2\varepsilon}{r_e \left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right)} \left[(C_G^A)_i \left(\frac{RT}{P} \right) - 1 \right] \frac{1}{(v_G)_i} \end{aligned} \quad (56)$$

$$\frac{d(v_G)_i}{dz} = -(k_G)_i [(C_G^A)_i - (C_{GM}^A)_i] \frac{2\varepsilon}{r_e \left(\frac{1}{\varphi} - 1\right)} \left(\frac{RT}{P}\right) \quad (57)$$

$$\frac{d(C_L^A)_i}{dz} = -\frac{(C_L^A)_i - (C_L^A)_{i-1}}{\Delta t} \frac{1}{v_L} + (k_L)_i [m(C_{GM}^A)_i - (C_L^A)_i] \frac{2\varepsilon}{r_i} \frac{1}{v_L} \quad (58)$$

$$(C_{GM}^A)_i = \frac{\frac{(C_{GM}^A)_{i-1}}{\Delta t} + (k_G)_i (C_G^A)_i \frac{2r_e}{(r_e^2 - r_i^2)} + (k_L)_i (C_L^A)_i \frac{2r_i}{(r_e^2 - r_i^2)}}{\frac{1}{\Delta t} + (k_G)_i \frac{2r_e}{(r_e^2 - r_i^2)} + m(k_L)_i \frac{2r_i}{(r_e^2 - r_i^2)}} \quad (59)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 traz os valores dos parâmetros físico-químicos e as condições utilizados nas simulações. Tanto os parâmetros de geometria quanto as vazões estão ajustados para se obter uma razão de captura de CO₂ de 90,03% (para o sistema discretizado no espaço) e 89,42% (para o sistema discretizado no tempo). As propriedades das fases foram retiradas de dados da literatura (VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1988; SNIJDER *et al.*, 1993; CHENG *et al.*, 1996; POLING *et al.*, 2001; MA'MUN e SVENDSEN, 2009; PORCHERON e DROZDZ, 2009).

Tabela 1 – Parâmetros de simulação

Nome do parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Fração de volume de fibra	φ	0,6	-
Raio externo da fibra	r_e	1×10^{-3}	m
Espessura relativa da membrana	δ/r_e	0,4	-
Permeabilidade da membrana	ε/τ	0,2	-
Tortuosidade da membrana	τ	3,5	-
Número de fibras	N_t	24000	-
Comprimento das fibras	L	3,0	m
Temperatura de operação	T	313	K
Pressão de operação	P	$1,05 \times 10^5$	Pa
Constante dos gases ideais	R	8,314	Pa m ³ /mol K
Fração molar de entrada de CO ₂	y_A^0	0,15	-
Concentração molar de entrada de CO ₂	$C_{A,G}^0$	6,0524	mol _A /m ³
Vazão volumétrica de gás	Q_G	$5,0 \times 10^{-5}$	m ³ /s
Concentração de CO ₂ na entrada do líquido	$C_{A,L}^0$	0	mol _A /m ³
Vazão volumétrica de líquido	Q_L	$6,0 \times 10^{-4}$	m ³ /s
Concentração inicial de CO ₂ no gás	$C_{A,G}^i$	0	mol _A /m ³
Concentração inicial de CO ₂ na membrana	$C_{A,MG}^i$	0	mol _A /m ³
Concentração de CO ₂ na fase líquida	$C_{A,L}^i$	0	mol _A /m ³
Coeficiente de difusão de CO ₂ no gás	$D_{A,G}$	$1,65 \times 10^{-5}$	m ² /s
Coeficiente de difusão de CO ₂ no líquido	$D_{A,L}$	$1,29 \times 10^{-9}$	m ² /s
Coeficiente de partição volumétrico	m	0,610	m _G ³ /m _L ³

5.1 Resultados para a discretização do espaço

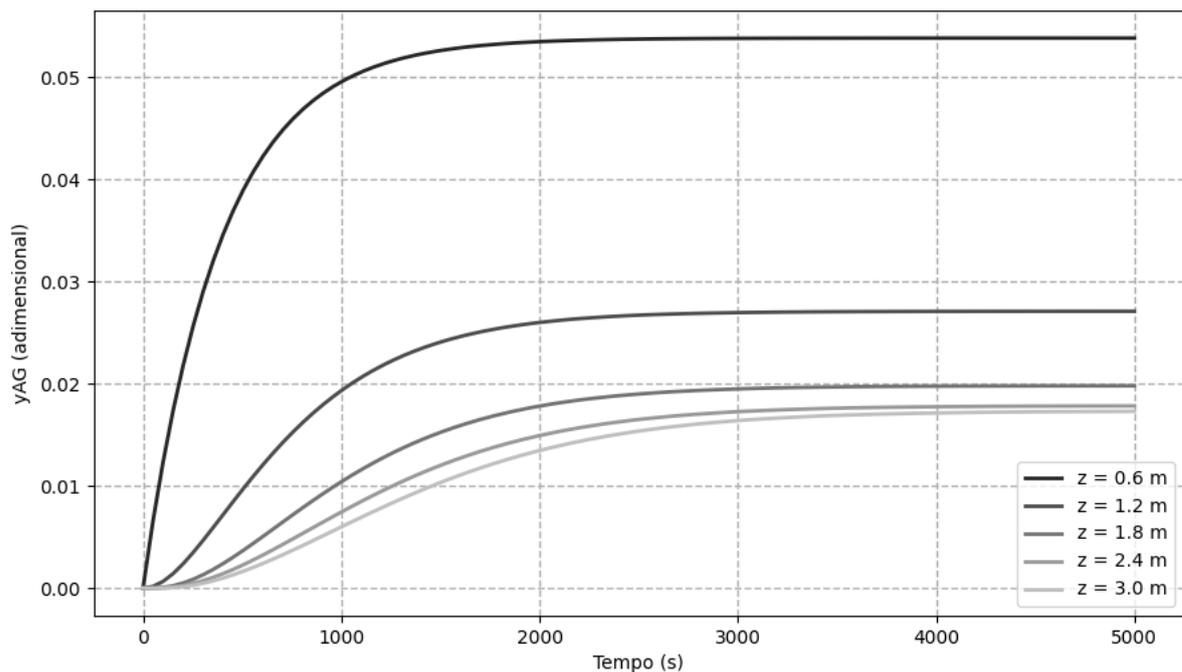
Todas as simulações foram manipuladas com o software Python (versão 3.9), onde foram rotinas para a montagem dos sistemas de equações diferenciais ordinárias obtidos, e o

solvers *scipy.integrate.odeint* foi utilizado como rotina para a resolução numérica destes sistemas.

Para se obter o comportamento transiente do sistema (com o espaço discretizado), foi necessário realizar uma pequena aproximação: haja vista que a velocidade da fase gasosa e o coeficiente de transferência de massa no filme gasoso são interdependentes, o cálculo do número de Graetz usou como referência o valor da velocidade do ponto anterior ($i - 1$), obtendo o número de Sherwood, e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa para, então, o cálculo da velocidade no ponto i . O erro desta aproximação torna-se desprezível desde que o incremento do espaço seja suficientemente pequeno.

Os resultados foram plotados em cinco pontos diferentes da malha espacial. A figura 8 mostra o comportamento da fração molar de CO_2 na fase gasosa no tempo para os respectivos pontos do espaço.

Figura 8 – Comportamento da fração molar de CO_2 no gás ao longo do processo

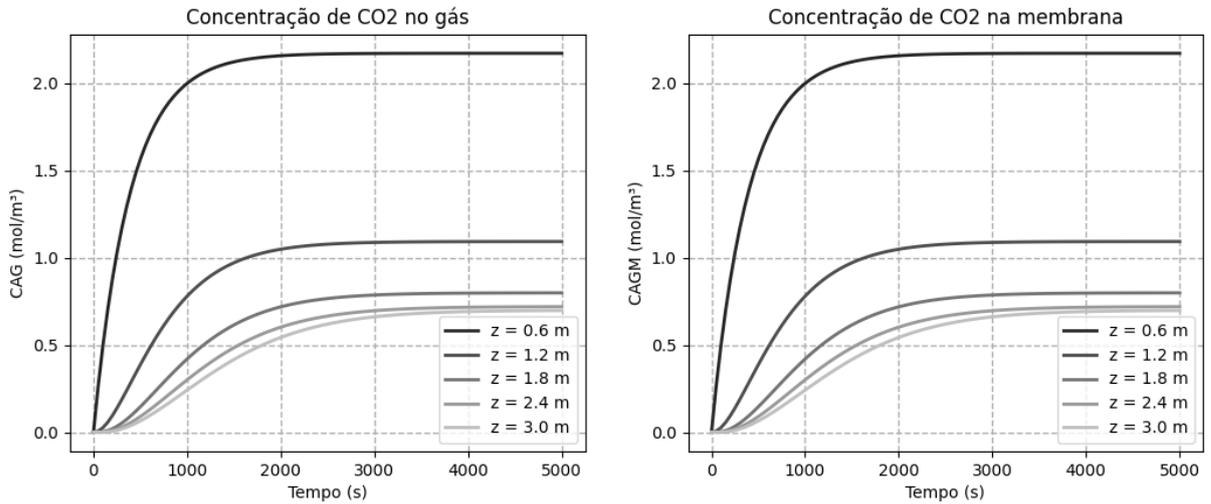


Como esperado, no início do eixo axial do HFMC, o soluto ainda se apresenta, em sua maior parte, na fase gasosa, e à medida em que os pontos da malha se aproximam do fim da extensão das fibras, a fração molar decai, atingindo seu valor final de 0,0173 (chegando a uma razão de captura de 0,9003).

As concentrações do soluto no gás e no interior dos poros das membranas assumem valores bastante aproximados, haja vista que a membrana foi considerada macroporosa, e a

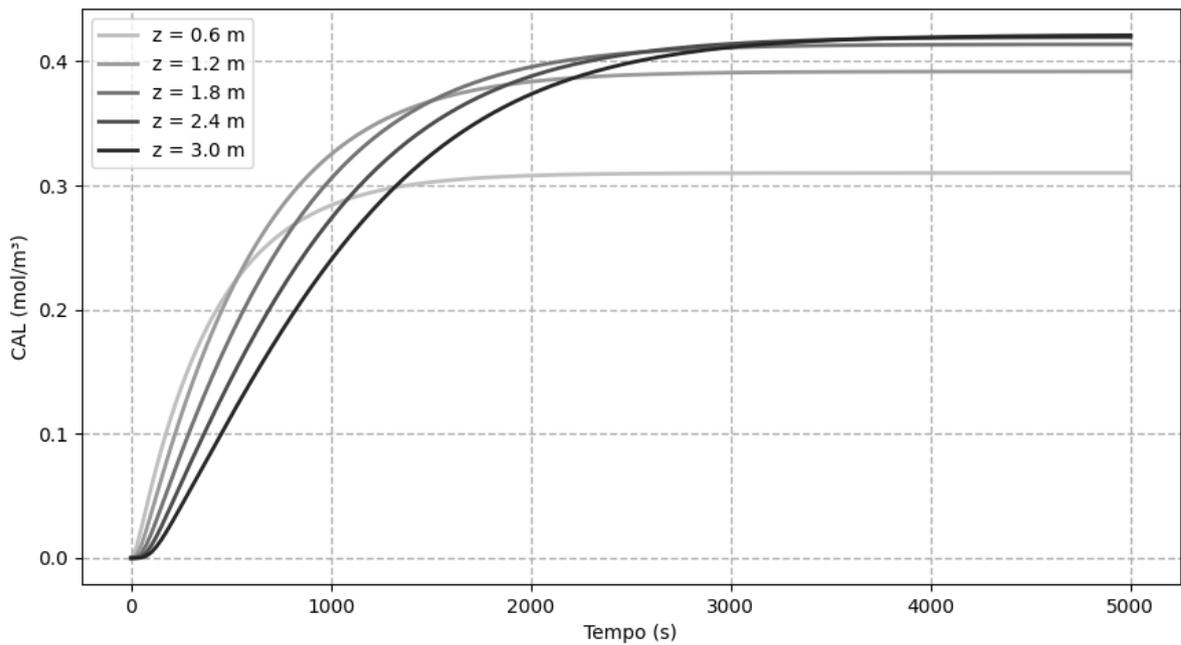
resistência à transferência de massa no filme gasoso é mínima. Esta aproximação pode ser observada na figura 9.

Figura 9 – Comparação entre as concentrações no gás e na membrana



Ainda o comportamento da concentração de CO₂ no solvente (fase líquida) é apresentado pela figura 10.

Figura 10 – Dinâmica da concentração de CO₂ na corrente líquida

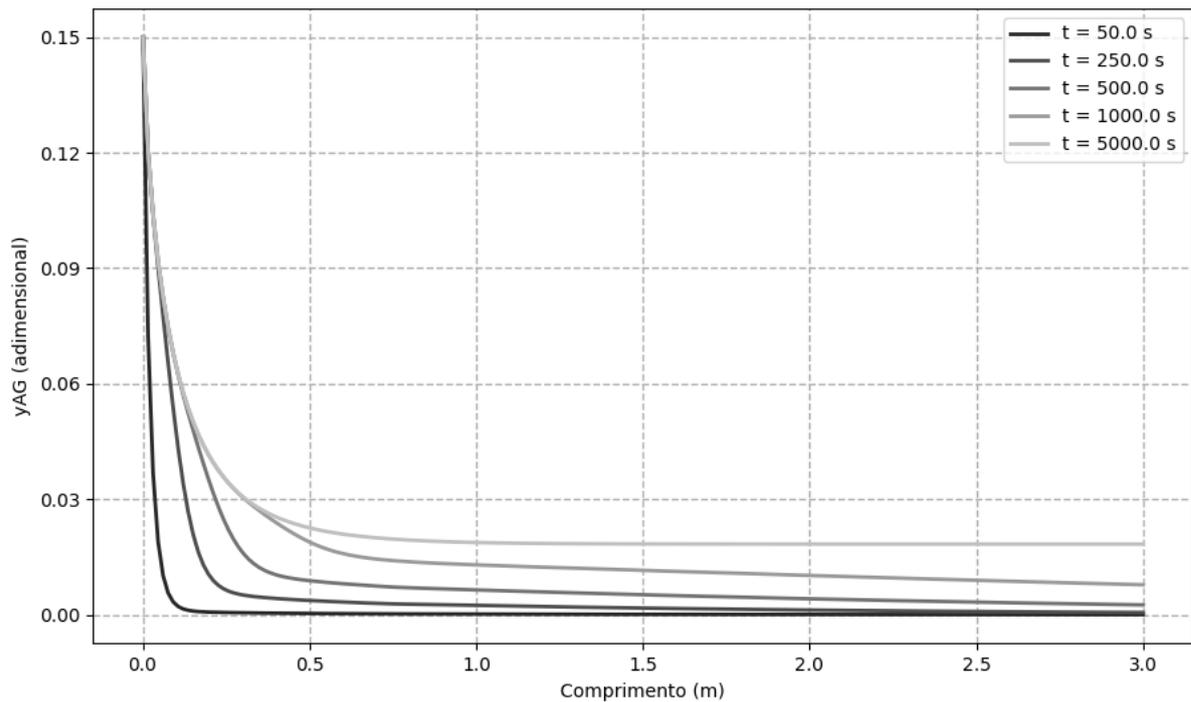


Iniciando-se do zero, a concentração do soluto na fase líquida cresce à medida em que o processo ocorre, atingindo o valor de $0,42 \text{ mol}_A/\text{m}^3$ quando $z = L$.

5.2 Resultados para a discretização do tempo

A simulação do sistema em função do eixo axial do HFMC não necessitou de nenhuma aproximação extra, e os perfis foram avaliados também em cinco pontos diferente do tempo. Os perfis da fração molar podem ser observados na figura 11.

Figura 11 – Perfis da fração molar de CO₂ no gás

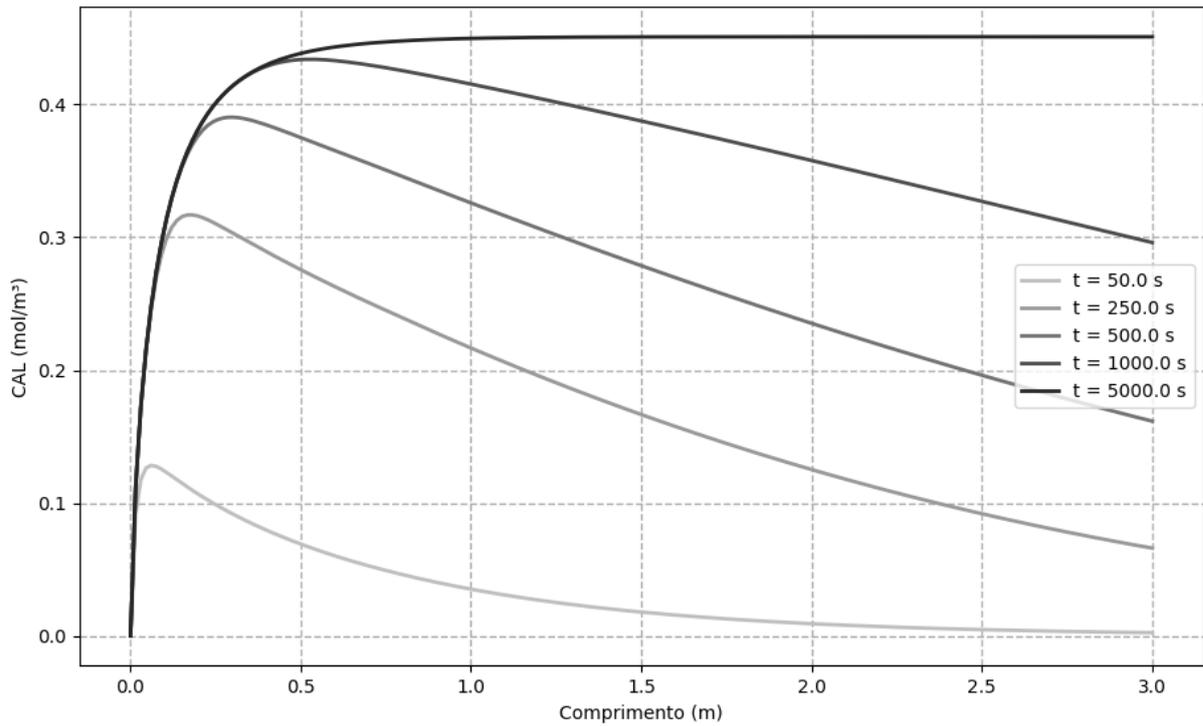


Para as mesmas condições de simulação, o valor fração molar de CO₂ na saída da fase gasosa é ligeiramente diferente para esta abordagem, se comparado com o sistema onde o espaço foi discretizado (a fração molar assume o valor de 0,0183 e a razão de captura decai para 0,8943). Duas possíveis causas para esta diferença podem ser discutidas: o erro referente a aproximação em diferenças finitas para diferentes variáveis do mesmo processo, e a consideração feita para a resolução do sistema no tempo.

Todavia, os perfis seguem o previsto pela equação e pela natureza do processo, onde, ao aumento do tempo, os valores que a fração molar assume se aproximam do estado estacionário, os quais não variam mais com o tempo.

A figura 12 apresenta os perfis da concentração do soluto na fase líquida, também para os mesmos cinco pontos no tempo.

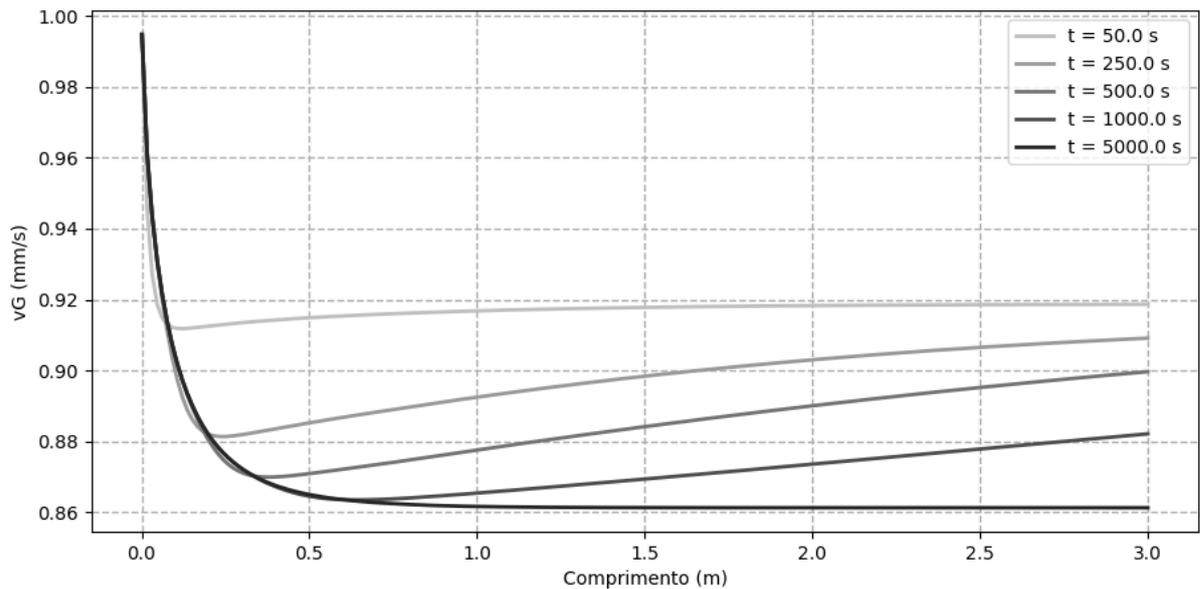
Figura 12 – Perfis da concentração de CO₂ na corrente de solvente



O valor da concentração aproximou-se do obtido na outra abordagem, sendo de 0,45 mol_A/m³ na saída do líquido ao atingir o estado estacionário.

Ainda seguindo a atual abordagem, é possível obter diretamente das equações os perfis da velocidade da fase gasosa, os quais seguem na figura 13.

Figura 13 – Perfis da velocidade da fase gasosa



6 CONCLUSÕES

O presente trabalho se propôs a analisar o processo de captura de CO₂ proveniente de uma corrente de pós-combustão em regime transiente em um contator de membrana de fibra oca (HFMC), analisando o comportamento das variáveis de processo dadas as condições de simulação. O modelo matemático foi desenvolvido através de equações de balanços molares para as regiões de interesse da transferência de massa no equipamento, obtendo-se um sistema de equações diferenciais parciais, onde as concentrações do soluto nas fases líquida e gasosa, como também na membrana dependem do tempo e da coordenada axial do sistema.

O modelo transiente, isotérmico, isobárico e unidimensional em relação ao espaço, mostrou-se consistente e seguindo o comportamento esperado, dadas suas características. O método utilizado para a resolução do sistema de EDPs mostrou-se eficaz, apesar de sofrer críticas, dados os métodos dominantes na literatura para este fim. As diferenças finitas passadas conseguiram determinar o comportamento do processo com um todo. O equipamento foi dimensionado para atingir uma razão de captura de CO₂ em torno de 90%, possuindo ligeiras diferenças frente às diferentes abordagens do método de resolução do modelo.

Para trabalhos futuros, as propostas mais promissoras são a adição do efeito da reação química entre o soluto e a monoetanolamina, de onde se espera atingir razões de captura ainda maiores devido a redução da resistência total do sistema, e a integração de um balanço de energia ao sistema, para que os efeitos térmicos sejam levados em consideração, tendo uma abordagem mais minuciosa do processo. Todavia, o controle preditivo deste sistema ainda pode, também, ser de grande interesse, tanto acadêmico quanto industrial.

REFERÊNCIAS

AL-FATTAH, Saud M.; BARGHOUTY, Murad F.; DABBOUSI, Bashir O. **Carbon capture and storage: technologies, policies, economics, and implementation strategies**. CRC press, 2011.

BEEK, Wiero Jan; MUTTZALL, Klaus Max Karl; VAN HEUVEN, Jan Willem. **Transport phenomena**. Chichester: Wiley, 1999.

CHAO, Cong et al. Post-combustion carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110490, 2021.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Numerical Methods for Engineers**. McGraw Hill, 2009.

CHENG, S.; MEISEN, A.; CHAKMA, A. Predict amine solution properties accurately. **Hydrocarbon processing**, v. 75, n. 2, 1996.

DAVIDSON, R. M. **Post combustion carbon capture from coal fired plants: solid sorbents and membranes**. IEA Clean Coal Centre, 2009.

GABELMAN, Alan; HWANG, Sun-Tak. Hollow fiber membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1-2, p. 61-106, 1999.

GJERNES, Erik et al. Results from 30 wt% MEA performance testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. **Energy Procedia**, v. 114, p. 1146-1157, 2017.

GROSSMANN, Christian; ROOS, Hans-Görg; STYNES, Martin. **Numerical treatment of partial differential equations**. Berlin: Springer, 2007.

HAPPEL, John. Viscous flow relative to arrays of cylinders. **AIChE Journal**, v. 5, n. 2, p. 174-177, 1959.

HERZOG, Howard J. **Carbon capture**. MIT Press, 2018.

HOFF, Karl Anders et al. Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions using a membrane contactor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 16, p. 4908-4921, 2004.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; KHULBE, K. Chandra; MATSUURA, Takeshi. Gas separation membranes. **Switz. Springer**, v. 10, p. 978-3, 2015.

JAYARATHNA, Sanoja A.; LIE, Bernt; MELAAEN, Morten C. Amine based CO₂ capture plant: Dynamic modeling and simulations. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 14, p. 282-290, 2013.

JAWAD, Zeinab Abbas (Ed.). **Membrane Technology for CO₂ Sequestration**. CRC Press, 2019.

JUNGES, Alexandre Luis et al. Efeito estufa e aquecimento global: uma abordagem conceitual a partir da física para educação básica. **Experiências em Ensino de Ciências. Cuiabá. Vol. 13, n. 5 (dez. 2018), p. 126-151**, 2018.

KUCKSHINRICHS, Wilhelm; HAKE, Jürgen-Friedrich. **Carbon Capture, Storage and Use**. Springer International Pu, 2016.

LEUNG, Dennis YC; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014.

LONA, Liliane Maria Ferrareso. **Step by Step Approach to the Modeling of Chemical Engineering Processes**. Springer International Publishing AG, 2018.

MA'MUN, Sholeh et al. Solubility of carbon dioxide in 30 mass% monoethanolamine and 50 mass% methyldiethanolamine solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 630-634, 2005.

MA'MUN, Sholeh; SVENDSEN, Hallvard F. Solubility of N₂O in aqueous monoethanolamine and 2-(2-Aminoethyl-amino) ethanol solutions from 298 to 343 K. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 837-843, 2009.

NAKAO, Shin-ichi et al. **Advanced CO₂ capture technologies: absorption, adsorption, and membrane separation methods**. Springer, 2019.

NATH, Kaushik. **Membrane separation processes**. PHI Learning Pvt. Ltd., 2017.

PAKŠIOVÁ, Daniela; FIKAR, Miroslav; SKOGESTAD, Sigurd. Modeling of carbon dioxide removal using membrane contactors. In: **2016 Cybernetics & Informatics (K&I)**. IEEE, 2016. p. 1-6.

PANT, Deepak et al. **Advances in Carbon Capture and Utilization**. In: **Advances in Carbon Capture and Utilization**. Springer, Singapore, 2021. p. 3-7.

POLING, Bruce E.; PRAUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P. **Properties of gases and liquids**. McGraw-Hill Education, 2001.

PORCHERON, F.; DROZDZ, S. Hollow fiber membrane contactor transient experiments for the characterization of gas/liquid thermodynamics and mass transfer properties. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 2, p. 265-275, 2009.

PURKAIT, Mihir K.; SINGH, Randeep. **Membrane technology in separation science**. CRC Press, 2018.

QIANCHENG, M. Greenhouse gases: Refining the role of carbon dioxide. **National Aeronautics and Space Administration**, 1998. Disponível em: <https://www.giss.nasa.gov/research/briefs/1998_ma_01/>. Acesso em: 11 nov. 2021.

RIVERO, Joanna R. et al. Hollow fiber membrane contactors for post-combustion carbon capture: A review of modeling approaches. **Membranes**, v. 10, n. 12, p. 382, 2020.

ROCHELLE, Gary T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**, v. 325, n. 5948, p. 1652-1654, 2009.

ROUSSEAU, Ronald W. (Ed.). **Handbook of separation process technology**. John Wiley & Sons, 1987.

SHEN, Keh Perng; LI, Meng Hui. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. **Journal of chemical and Engineering Data**, v. 37, n. 1, p. 96-100, 1992.

SIMONS, Katja; NIJMEIJER, Kitty; WESSLING, Matthias. Gas-liquid membrane contactors for CO₂ removal. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1-2, p. 214-220, 2009.

SKELLAND, Anthony Harold Peter. **Diffusional mass transfer**. Krieger Publishing Company, 1985.

SNIJDER, Erwin D. et al. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. **Journal of Chemical and Engineering data**, v. 38, n. 3, p. 475-480, 1993.

STANOJEVIĆ, Miroslav; LAZAREVIĆ, Bojan; RADIĆ, Dejan. Review of membrane contactors designs and applications of different modules in industry. **FME Transactions**, v. 31, n. 2, p. 91-98, 2003.

VERSTEEG, Geert F.; VAN SWAAIJ, Wim PM. Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 33, n. 1, p. 29-34, 1988.

WANG, R. et al. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors. **Separation and Purification Technology**, v. 46, n. 1-2, p. 33-40, 2005.

WANG, Wan-Hui; FENG, Xiujuan; BAO, Ming. **Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol**. Springer Singapore, 2018.

WILCOX, Jennifer. **Carbon capture**. Springer Science & Business Media, 2012.

YAMPOLSKII, Yuri; FREEMAN, Benny. **Membrane gas separation**. John Wiley & Sons, 2010.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Modeling of CO₂ post-combustion capture using membrane contactors, comparison between one-and two-dimensional approaches. **Journal of membrane science**, v. 455, p. 64-74, 2014.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Adiabatic modelling of CO₂ capture by amine solvents using membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 106-119, 2015.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Rigorous modelling of adiabatic multicomponent CO₂ post-combustion capture using hollow fibre membrane contactors. **Chemical Engineering Science**, v. 145, p. 45-58, 2016.