

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Mateus de Freitas Martins

Análise e modelagem do processo de separação por membranas e do processo de adsorção com modulação de pressão para purificação de biogás

Belo Horizonte
2023

Mateus de Freitas Martins

Análise e modelagem do processo de separação por membranas e do processo de adsorção com modulação de pressão para purificação de biogás

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Prof. Marcelo Cardoso

Coorientador: Prof. Eduardo Coutinho de Paula

Belo Horizonte
2023

M379a

Martins, Mateus de Freitas.

Análise e modelagem do processo de separação por membranas e do processo de adsorção com modulação de pressão para purificação de biogás [recurso eletrônico] / Mateus de Freitas Martins. – 2023.

1 recurso online (126f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Marcelo Cardoso.

Coorientador: Eduardo Coutinho de Paula.

Dissertação (mestrado) –Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices:118-126.

Bibliografia: f. 106-117.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária –Teses. 2. Meio ambiente –Teses.
3. Resíduos sólidos urbanos –Tratamento – Teses. 4. Resíduos orgânicos – Tratamento – Teses. 5. Gases – Absorção e adsorção – Teses. 6. Biogás –Teses. 7. Metano – Teses. 8. Python (Linguagem de programação de computador) – Teses. I. Cardoso, Marcelo. II. Paula, Eduardo Coutinho de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[ESCOLA DE ENGENHARIA]
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS
HÍDRICOS]

FOLHA DE APROVAÇÃO

["Análise e Modelagem dos Processos de separação por membranas e de uma coluna de adsorção para purificação de biogás"]

MATEUS DE FREITAS MARTINS

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. Marcelo Cardoso

Prof. Eduardo Coutinho de Paula

Prof. Juan Canellas Bosch Neto

Prof. Eliton Fontana

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Priscilla Macedo Moura

Prof. Marcelo Cardoso

Coordenadora

Orientador

Belo Horizonte, 08 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Coutinho de Paula, Professor do Magistério Superior**, em 08/05/2023, às 17:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juan Canellas Bosch Neto, Usuário Externo**, em 08/05/2023, às 21:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 08/05/2023, às 22:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eliton Fontana, Usuário Externo**, em 12/05/2023, às 13:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2277720** e o código CRC **7169A723**.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio incondicional.

Ao Pe Airton Freire, pelas palavras e pelos silêncios.

A todos os professores que participaram da minha formação.

Aos professores Marcelo Cardoso e Eduardo Coutinho, pela orientação cuidadosa, paciente e dedicada.

Aos professores Márcio Viana e Daniel Dornelas, pela atenciosa disponibilidade.

A todos que, de alguma forma, me auxiliaram ao longo desses dois anos.

Por último, mas não menos importante, muito pelo contrário: a Deus, por tudo.

“[...] o paradigma mais amplo, em cujo âmbito essa pesquisa é desenvolvida, nunca será livre de valores.

[...] os cientistas são responsáveis pelas suas pesquisas não apenas intelectualmente mas também moralmente.”

(CAPRA; A TEIA DA VIDA, 1996)

RESUMO

A economia circular é um modelo que visa a reinserção de materiais ao ciclo produtivo ao invés do seu descarte. Seguindo essa ideologia, a Lei 12305/2010 ressalta a importância da implementação de práticas capazes de reaproveitar os resíduos antes deles serem destinados para a disposição final. Apesar de já fazer mais de uma década da instituição dessa lei, quase todo o resíduo sólido gerado no Brasil segue diretamente para a disposição final, sem nenhum tratamento prévio. Em contrapartida, recentemente alguns municípios brasileiros aprovaram leis que proíbem a destinação de resíduos orgânicos para aterros sanitários, exigindo que esse tipo de resíduo passe por tratamento adequado. Nesse sentido, a digestão anaeróbia se apresenta como solução, sendo uma tecnologia capaz de tratar os resíduos orgânicos e gerando, entre seus subprodutos, o biogás, um combustível renovável. Esse gás pode ainda ser purificado obtendo-se o biometano, um gás com altas concentrações de metano capaz de substituir combustíveis fósseis. Existem muitas vantagens vinculadas à cadeia de produção do biogás e do biometano e, no Brasil, observa-se que esse setor ainda tem muito a crescer. Na Europa, por outro lado, já se observa um grande número de plantas voltadas para a produção de biogás e biometano, sendo reportadas várias informações sobre suas operações. Em relação às plantas de biometano especificamente, relata-se que as tecnologias de purificação mais usadas são a adsorção com modulação de pressão (PSA), a absorção e a separação por membranas e, ainda, se observa que várias operações usam resíduos orgânicos municipais como matéria-prima. Paralelamente, encontram-se na literatura vários estudos que analisam processos de produção de biometano por meio de ferramentas de simulação, uma estratégia muito útil já que, com esse tipo de ferramenta, é possível estudar o funcionamento do processo sem a necessidade de realizar experimentos laboratoriais. Dentro desse contexto, os objetivos do presente trabalho foram modelar o processo PSA e a separação por membranas; simular a produção de biometano por meio desses modelos; validar os modelos elaborados com resultados de simulações validados previamente em outros trabalhos; e comparar as duas tecnologias. A simulação dos processos foi realizada por meio da linguagem Python. O modelo da separação por membranas foi validado, obtendo-se por meio dele indicadores de performance do processo como a pureza e a recuperação de metano. Em relação ao modelo do processo PSA, não foi possível validá-lo, mas observou-se ser capaz de representar o comportamento do sistema de forma condizente com o que se espera na realidade. Pela simulação realizada, já foi possível obter indicadores de performance do processo, como o tempo de ruptura do gás carbônico. No que diz respeito à comparação das duas tecnologias, constatou-se que a modelagem do processo de separação por membranas é bem mais simples do que a modelagem do processo PSA. Ademais, a partir de dados técnicos e econômicos, percebeu-se que não se pode afirmar que uma tecnologia é melhor do que a outra. Numa situação onde se deve escolher por uma das duas tecnologias, inferiu-se ser necessário considerar o cenário mais amplo, avaliando-se fatores como a disponibilidade da tecnologia na região, a presença de mão de obra qualificada para construir e operar a planta, o incentivo do governo por meio de subsídios e a viabilidade de obtenção de matéria-prima.

Palavras-chave: Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos; Biogás; Biometano; PSA; Separação por membranas; Python.

ABSTRACT

The circular economy is a model that aims to reinsert materials into the production cycle instead of discarding them. Following this path, Law 12305/2010 emphasizes the importance of waste treatment practices previously to its final disposal. Unfortunately, more than a decade has passed since the institution of this law and, still, almost all solid waste generated in Brazil goes directly to final disposal, without any prior treatment. On the other hand, some Brazilian municipalities have recently approved laws that prohibit the disposal of organic waste to landfills, requiring that this type of waste undergo proper treatment. In this sense, anaerobic digestion presents itself as a solution, being a technology capable of treating organic waste and generating, among its by-products, biogas, a renewable fuel. This gas can also be purified to biomethane, a gas with high concentrations of methane and capable of replacing fossil fuels. There are many advantages linked to the biogas and biomethane production chain and, in Brazil, it is observed that this sector still has a lot to grow. In Europe, on the other hand, a large number of biogas and biomethane production plants can already be observed, with plenty information about their operations being reported. Regarding biomethane plants specifically, it is reported that the most commonly used purification technologies are pressure swing adsorption (PSA), absorption, and membrane separation, and several operations use municipal organic waste as a raw material. At the same time, there are several studies in the literature that analyze biomethane production processes using simulation tools, a very useful strategy as it allows the study of the process's operation without the need for laboratory experiments. Within this context, the objectives of this work were to model the PSA process and membrane separation; simulate the production of biomethane through these models; validate the models with simulation results previously validated in other works; and compare both technologies. The process simulation was performed using Python language. The membrane separation model was validated, obtaining process performance indicators such as purity and methane recovery. Regarding the PSA process model, it could not be validated, but it was observed to be capable of representing the system's behavior in a manner consistent with what is expected in reality. Through the simulation performed, it was already possible to obtain process performance indicators, such as the carbon dioxide breakthrough time. Regarding the comparison of the two technologies, it was found that modeling the membrane separation process is much simpler than modeling the PSA process. Furthermore, based on technical and economic data, it was noticed that there is no better technology. In a situation where one of the two technologies must be chosen, it was inferred that it is necessary to consider the bigger picture, evaluating factors such as the availability of technology in the region, the presence of qualified people to build and operate the plant, the government incentive through subsidies and the feasibility of obtaining raw material.

Keywords: Organic fraction of urban solid waste; Biogas; Biomethane; PSA; Membrane separation; Python.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Ilustração do processo de separação por membranas | 31 |
| Figura 2.2 - Tipos de membranas de acordo com a morfologia | 34 |
| Figura 2.3 - Ilustração dos módulos tipos placa-e-quadro (esquerda) e espiral (direita) | 35 |
| Figura 2.4 - Ilustração do módulo tipo tubular | 35 |
| Figura 2.5 - Ilustração dos módulos tipos capilar e fibra oca..... | 36 |
| Figura 2.6 - Representação do mecanismo de transporte de gases no modelo sorção/difusão | 38 |
| Figura 2.7 - Os 5 tipos das isotermas de adsorção | 50 |
| Figura 2.8 - Representação gráfica do processo de dessorção quando ocorre variação de temperatura ou de pressão | 52 |
| Figura 2.9 - Representação da montagem do ciclo Skarstrom..... | 53 |
| Figura 2.10 - Curva de ruptura para um único componente | 54 |
| Figura 2.11 - Ilustração do Interpretador Python em funcionamento..... | 62 |
| Figura 3.1 - Fluxograma simplificado da produção de biometano a partir da FORSU | 64 |
| Figura 3.2 – Ilustração do processo de separação por membranas em um módulo de fibra oca..... | 65 |
| Figura 3.3 - Ilustração da coluna PSA..... | 71 |
| Figura 3.4 - Representação da malha usada na implementação do Método das Diferenças Finitas para simular o processo PSA | 79 |
| Figura 4.1 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH ₄ considerando-se diferentes valores para a área efetiva da membrana | 86 |
| Figura 4.2 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH ₄ considerando-se diferentes valores para a vazão de entrada | 88 |
| Figura 4.3 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH ₄ considerando-se diferentes valores para a pressão no interior da membrana | 89 |
| Figura 4.4 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH ₄ considerando-se diferentes valores para a permeância de CO ₂ | 91 |
| Figura 4.5 - Gráficos das concentrações dos componentes na fase gasosa, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção..... | 93 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.6 – Comparação entre duas curvas obtidas com diferentes números de pontos na malha de resolução | 94 |
| Figura 4.7 - Gráficos da velocidade de propagação da corrente gasosa, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção..... | 95 |
| Figura 4.8 - Gráficos das concentrações dos componentes na fase adsorvida, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção..... | 96 |
| Figura 4.9 – Curva de ruptura obtida pela simulação do processo PSA com base nos dados de Durán <i>et al.</i> (2022)..... | 98 |
| Figura 4.10 - Curva de ruptura obtida pela simulação do processo PSA com base nos dados de Shen <i>et al.</i> (2018) | 99 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 - Área e número de plantas de biometano em determinados territórios ao redor do mundo | 28 |
| Tabela 2.2 - Tipos de módulos e suas densidades de empacotamento..... | 36 |
| Tabela 3.1 – Dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e dados de entrada usados para implementação do modelo..... | 70 |
| Tabela 3.2 – Dados de Durán, Rubiera e Pevida (2022) usados para implementação do modelo..... | 83 |
| Tabela 3.3 – Dados de Shen <i>et al.</i> (2018) usados para implementação do modelo . | 84 |
| Tabela 4.1 – Dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e dados obtidos pela simulação da separação por membranas..... | 85 |
| Tabela 4.2 – Informações técnicas e econômicas dos processos PSA e separação por membranas aplicados à purificação de biogás para biometano..... | 102 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PSA – Pressure Swing Adsorption

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

RSU – Resíduo sólido urbano

FORSU – Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos

GLP – Gás liquefeito de petróleo

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ETE – Estação de tratamento de esgoto

EBA – Associação Europeia de Biogás

GIE – Infraestrutura de Gás Europa

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 19 |
| 2.1 | A gestão dos resíduos sólidos urbanos no Brasil..... | 19 |
| 2.2 | Digestão anaeróbia: uma possível solução | 20 |
| 2.3 | Biogás e biometano..... | 22 |
| 2.3.1 | Composições, aplicações e tratamentos requeridos..... | 22 |
| 2.3.2 | Vantagens sistêmicas | 23 |
| 2.4 | Produção de biometano | 27 |
| 2.4.1 | Cenário brasileiro VS cenário europeu | 27 |
| 2.4.2 | Matéria-prima e tecnologias usadas | 29 |
| 2.5 | Separação por membranas | 30 |
| 2.5.1 | Histórico breve | 31 |
| 2.5.2 | Classificação de membranas | 32 |
| 2.5.3 | Módulos de membranas..... | 34 |
| 2.5.4 | Princípios de funcionamento..... | 37 |
| 2.5.5 | Modelo sorção/difusão | 38 |
| 2.5.6 | Parâmetros operacionais | 41 |
| 2.5.7 | Aplicações..... | 44 |
| 2.5.8 | Modelagem | 46 |
| 2.6 | Adsorção com Modulação de Pressão | 48 |
| 2.6.1 | Histórico breve | 48 |
| 2.6.2 | Princípios de funcionamento..... | 49 |
| 2.6.3 | O ciclo Skarstrom..... | 51 |
| 2.6.4 | Parâmetros operacionais | 55 |
| 2.6.5 | Aplicações..... | 55 |
| 2.6.6 | Modelagem | 58 |
| 2.7 | Simulação computacional | 59 |
| 2.7.1 | Python..... | 61 |
| 3 | SIMULAÇÃO | 64 |
| 3.1 | Simulação da separação por membranas | 64 |
| 3.1.1 | Modelagem do módulo de fibra oca | 64 |
| 3.1.2 | Lógica computacional para simular a separação por membranas | 67 |
| 3.1.3 | Dados de entrada..... | 70 |
| 3.2 | Simulação do processo PSA..... | 71 |
| 3.2.1 | Balanço de componente da coluna de adsorção | 71 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2.2 | Lógica computacional para simular o processo PSA | 76 |
| 3.2.3 | Dados de entrada..... | 83 |
| 3.3 | Comparação das duas tecnologias | 84 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 85 |
| 4.1 | Simulação da separação por membranas | 85 |
| 4.1.1 | Resultados da simulação realizada..... | 85 |
| 4.1.2 | Análise de sensibilidade: área | 86 |
| 4.1.3 | Análise de sensibilidade: vazão de alimentação..... | 87 |
| 4.1.4 | Análise de sensibilidade: pressão | 89 |
| 4.1.5 | Análise de sensibilidade: permeância de CO ₂ | 90 |
| 4.2 | Simulação do processo PSA..... | 92 |
| 4.2.1 | Concentrações na fase gasosa..... | 93 |
| 4.2.2 | Velocidade do gás..... | 95 |
| 4.2.3 | Concentrações dos componentes na fase sólida..... | 96 |
| 4.2.4 | Tempo de ruptura..... | 97 |
| 4.3 | Análise comparativa das tecnologias | 100 |
| 5 | CONCLUSÕES | 104 |
| | REFERÊNCIAS | 106 |
| | APÊNDICE A – Código Python para simulação do processo de separação por membranas | 118 |
| | APÊNDICE B – Código Python para simulação do processo PSA | 121 |

1 INTRODUÇÃO

Economia circular é um modelo de desenvolvimento sustentável que permite devolver os materiais ao ciclo produtivo, contrapondo-se ao modelo econômico linear que visa a extração de recursos, a produção de bens e, por fim, o descarte. Esse modelo, inspirando-se nos mecanismos de reabsorção e reciclagem dos ecossistemas naturais, promove um modelo econômico no qual sistemas de produção e consumo estabelecem circuitos fechados. (ASTROLÁBIO, 2021)

No Brasil, no ano de 2010, foi instituída a Lei 12305/2010, uma lei que, alinhada com a economia circular, visa fomentar a reinserção de resíduos na cadeia de produção, parando de descartá-los como materiais sem valor. No entanto, mais de uma década já se passou desde a criação dessa lei e, ainda, 98% do resíduo sólido gerado no país segue diretamente para a disposição final, sem nenhum tipo de tratamento (BRASIL, 2010; MDR; SNS, 2021). Por outro lado, caminhando na direção da Lei 12305/2010, recentemente foram aprovadas leis em grandes municípios brasileiros que proíbem a destinação dos resíduos orgânicos para aterros sanitários, exigindo-se que esse tipo de resíduo passe por processos de tratamento como compostagem ou outros tratamentos biológicos. (DISTRITO FEDERAL, 2020; FLORIANÓPOLIS, 2019; JUIZ DE FORA, 2022; MANAUS, 2021)

Nesse sentido, a digestão anaeróbia se apresenta como solução, uma tecnologia por meio da qual é possível tratar resíduos orgânicos. Seu mecanismo consiste na decomposição da matéria orgânica por microrganismos anaeróbios e gera como produtos uma fase líquida, uma sólida e uma gasosa, todas com um potencial de aproveitamento. A fase gasosa, comumente chamada de biogás, pode ser aproveitada como combustível ou, ainda, ser purificada em processos subsequentes gerando-se o biometano, um gás com altas concentrações de metano capaz de substituir combustíveis fósseis. (FNR, 2010)

O desenvolvimento de cadeias de produção de biogás e de biometano estão vinculadas a diversas vantagens sistêmicas. Algumas delas são a criação de novos negócios e geração de emprego, a consolidação de gestões de resíduos eficientes, a redução da dependência brasileira das importações de combustíveis e o alinhamento com políticas internacionais de redução de emissão de CO₂. No entanto, apesar de

tantas vantagens, percebe-se que, no Brasil, ainda há muito a ser desenvolvido nesse setor, sendo alguns gargalos desse desenvolvimento a falta de *know-how* próprio e de pessoal capacitado para operar e manter as plantas, os altos custos de importação de tecnologias e a falta de um mercado regulado que forneça garantia aos consumidores e investidores interessados. (ABILOGÁS, 2018)

A fim de se entender melhor as particularidades da produção de biogás e biometano, o cenário europeu pode ser usado como referência, já que lá esse setor se encontra bem mais desenvolvido que no Brasil (CIBILOGÁS, 2020; EBA; GIE, 2020). Especificamente em relação às plantas de biometano, foco do presente trabalho, é possível constatar que as matérias-primas mais usadas provém de plantações energéticas, de resíduos da agricultura e da pecuária, do lodo de esgoto e de resíduos orgânicos municipais e, além disso, que as tecnologias mais usadas nessas plantas são a adsorção com modulação de pressão (abreviada de PSA - *Pressure Swing Adsorption*), a absorção e a separação por membranas (EBA; GIE, 2020). Assim, já se constata que a geração de biometano a partir de resíduos orgânicos municipais pode ser viável e, além disso, já se identificam tecnologias por meio das quais esse combustível é produzido.

Ocorre que tanto na produção de biogás quanto na de biometano gastam-se recursos, consome-se energia e geram-se impactos ambientais. Assim, é importante que o processo aconteça sob altos níveis de eficiência e esteja estabelecido de tal forma que os impactos adversos gerados sejam minimizados, não representando perigo para a sociedade nem para o meio ambiente. Nesse sentido, para implementar plantas novas, eficientes e ambientalmente integradas, o uso de ferramentas de simulação é muito útil. Por meio dessas ferramentas é possível variar condições operacionais e avaliar o que acontece com o processo, sendo uma forma econômica e segura de se projetar.

Em relação à produção de biometano, existem vários estudos envolvendo ferramentas de simulação (ABD; OTHMAN; HELWANI, 2023a; DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2022; SEONG *et al.*, 2020; SPITZER; MILTNER; HARASEK, 2019) e, de forma geral, observa-se que dois tipos de simuladores são usados: os simuladores comerciais, que requerem licenças para serem usados, e os simuladores autorais, elaborados pelos

próprios autores dos trabalhos ou elaborados previamente por algum outro grupo de pesquisa acadêmica. Ocorre que, o que se denomina por “simulador autoral” é, na realidade, apenas um método para se resolver um sistema de equações capaz de descrever o processo de produção de biometano. Para resolver os sistemas mais complexos, comumente recorre-se a métodos numéricos e, para implementá-los, geralmente se usam linguagens de programação (CHOUIKHI *et al.*, 2020; JANUSZ-CYGAN; JASCHIK; TAŃCZYK, 2021). Atualmente existem várias linguagens de programação e, nos últimos anos, a linguagem Python vem se tornando muito popular. (PYPL, 2023; TIOBE, 2023)

Dentro desse amplo contexto, os objetivos do presente trabalho foram elaborar a modelagem matemática do processo PSA e da separação por membranas, duas tecnologias por meio das quais é possível se obter biometano; simular a produção de biometano por meio dessas tecnologias; e validar os modelos elaborados com estudos prévios. As simulações foram realizadas por meio da linguagem Python e, ao final, foi realizada uma comparação geral entre as duas tecnologias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A gestão dos resíduos sólidos urbanos no Brasil

A Lei 12305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, traz a seguinte definição para “resíduo sólido”: “material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade [...]”. Nessa mesma lei, categorizam-se os resíduos sólidos de diferentes formas a depender de sua origem. Existem os resíduos sólidos de origem domiciliar, industrial, agrossilvopastoril, de limpeza urbana, de serviços de saúde, da construção civil, de serviços de transportes e de mineração. (BRASIL, 2010)

No contexto do gerenciamento dos resíduos sólidos no Brasil, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) agrupou no termo “resíduo sólido urbano” (RSU) os resíduos sólidos de origem domiciliar (*i.e.*, restos de comida, embalagens, etc.) e os provenientes da limpeza urbana (*i.e.*, resíduos produzidos por atividades como varrição, capina, poda e limpeza de boca-de-lobo). O resíduo sólido urbano pode ainda ser dividido em outras três categorias: resíduos secos, úmidos e rejeitos. Os resíduos secos são vidro, plástico, metal e papel; os resíduos úmidos, também denominados de fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), são restos de alimentos e cascas de frutas; e os rejeitos são os resíduos sólidos que não apresentam mais possibilidade de tratamento viável, técnica ou economicamente falando (BRASIL, 2010). Com essas definições em mente, é possível compreender melhor alguns dados relativos à produção, à gravimetria, à reciclagem e à destinação final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil.

No ano de 2020, estima-se que foram geradas 66,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no Brasil e, em relação à composição gravimétrica desse montante, estima-se que 45% é resíduo úmido e 40% é resíduo seco. Reporta-se ainda que, neste mesmo ano, aproximadamente 1,07 milhão de toneladas de resíduos secos e 0,27 milhão de toneladas de resíduos úmidos foram recuperados enquanto que, para disposição final, foram destinados 65,3 milhões de toneladas. (ABRELPE, 2021; MDR; SNS, 2021)

De acordo com os números apresentados, de todo resíduo úmido gerado, aproximadamente 1% foi recuperado e, de todo resíduo seco gerado,

aproximadamente 4% foi recuperado. Assim, o que se indica é que praticamente todo o resíduo sólido urbano produzido vai diretamente para a disposição final.

Tendo em vista o potencial de reaproveitamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, bem como a preconização pela Lei 12305/2010 de que os resíduos passem por processos de “reutilização, reciclagem e tratamento” antes da sua disposição final (BRASIL, 2010), recentemente foram aprovadas leis em grandes municípios brasileiros que proíbem a destinação de resíduos orgânicos para aterros sanitários, exigindo que estes passem por processos como compostagem ou outros tratamentos biológicos. Exemplos são os municípios de Manaus, Florianópolis e Juiz de Fora, bem como o Distrito Federal (DISTRITO FEDERAL, 2020; FLORIANÓPOLIS, 2019; JUIZ DE FORA, 2022; MANAUS, 2021). Existem também projetos de lei que caminham na mesma direção, como é o caso do PL 410/2019, que visa instituir, no município de São Paulo, a obrigatoriedade da reciclagem progressiva dos resíduos sólidos orgânicos compostáveis como forma de destinação final ambientalmente adequada, e o PL 505/2022, que dispõe sobre a instituição do Programa nacional de Incentivo à Compostagem de Resíduos Orgânicos escolar em todas as escolas da rede pública de ensino do país (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2022; CÂMARA MUNICIPAL DE SÃO PAULO, 2019). Assim, percebe-se atualmente a importância de se estabelecerem rotas de tratamento para os resíduos orgânicos, de forma que não sejam destinados diretamente para a disposição final.

2.2 Digestão anaeróbia: uma possível solução

A digestão anaeróbia é uma das tecnologias disponíveis para o tratamento dos resíduos orgânicos (BABU; VERAMENDI; RENE, 2021) e consiste na decomposição da matéria orgânica por microrganismos anaeróbios, gerando como produtos uma fase líquida, uma sólida e uma gasosa, todas com um potencial de aproveitamento. A fase líquida, por exemplo, pode ser reinserida no próprio processo, sendo usada como fonte de microrganismos anaeróbios para o processamento de matéria orgânica fresca (ORNELAS-FERREIRA *et al.*, 2020). A fase sólida, chamada de digestato, pode ser usada como biofertilizante conforme mostra FNR (2010), geralmente exigindo que haja algum tipo de tratamento precedente a essa aplicação. Já a fase gasosa, comumente chamada de biogás, pode ser aproveitada como combustível em

processos subsequentes. O biogás produzido pode ainda ser tratado dando origem ao biometano, tema central no presente trabalho.

É importante destacar que a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos pode ser tratada por meio de diferentes tecnologias. Babu, Veramendi e Rene (2021) explicitam algumas dessas tecnologias, identificando seus avanços mais recentes e analisando os critérios usados para se escolher a mais adequada. Digestão anaeróbia, compostagem, carbonização hidrotérmica, pirólise e aterro sanitário foram as tecnologias abordadas pelos autores. Vale ressaltar que, no estudo, o aterro sanitário é identificado como a última opção a ser usada como forma de tratamento, seguindo a mesma ideia por trás da Lei 12305/2010.

Em relação à análise dos critérios usados para se decidir entre essa ou aquela tecnologia, Babu, Veramendi e Rene (2021), ressaltando a complexidade envolvida nessa análise, comentam que vários fatores devem ser levados em consideração, incluindo aspectos técnicos, econômicos, ambientais, socioculturais, políticos, institucionais e legislativos.

De forma complementar, avaliando diferentes rotas de tratamento de matérias orgânicas, FNR (2010) aborda a questão da sustentabilidade. Com o objetivo de responder a pergunta “*Qual rota de tratamento é mais sustentável?*”, disserta-se que três fatores condicionam a sustentabilidade, sendo eles:

- 1 Escolha do substrato;
- 2 Qualidade da tecnologia da usina de processamento;
- 3 Uso eficiente do biocombustível;

Na escolha do substrato, deve-se levar em consideração fatores como a quantidade e a qualidade de matéria disponível a ser processada e o quão grande é a distância a ser percorrida por ela até chegar à unidade de processamento. Em relação à qualidade da tecnologia da usina de processamento, destaca-se a importância de se estabelecer um processo onde os impactos adversos gerados sejam minimizados, não representando perigo para a sociedade nem para o meio ambiente, e, além disso, haja alta degradação da matéria orgânica, fazendo-se bom proveito do seu potencial. Por fim, comenta-se que os usos eficientes do biocombustível são aqueles que

utilizam o máximo de energia disponível e são capazes de substituir os vetores energéticos não renováveis, tais como o carvão mineral e o petróleo. (FNR, 2010)

Tanto a análise de Babu, Veramendi e Rene (2021) quanto a de FNR (2010) indicam que existem muitos fatores que influenciam a forma como a FORSU é gerenciada em uma determinada região e que, além disso, não existem tecnologias que são intrinsecamente mais sustentáveis do que outras. A sustentabilidade da opção se revela apenas quando as variadas condições de um determinado cenário são levadas em consideração.

2.3 Biogás e biometano

No presente tópico, apresentam-se maiores detalhes sobre o que são o biogás e o biometano, onde esses combustíveis podem ser aplicados e quais são as vantagens sistêmicas vinculadas às suas cadeias de produção.

2.3.1 Composições, aplicações e tratamentos requeridos

De acordo com Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011), o biogás bruto é composto principalmente por metano (CH_4 , 40-75%) e dióxido de carbono (CO_2 , 15-60%), podendo estar presente concentrações traço de outros componentes como água (H_2O , 5-10%), sulfeto de hidrogênio (H_2S , 0,005-2%), siloxanos (0-0,02%), hidrocarbonetos halogenados (COV, <0,6%), amônia (NH_3 , <1%), oxigênio (O_2 , 0-1%), monóxido de carbono (CO, <0,6%) e nitrogênio (N_2 , 0-2%). FNR (2010) relata que as variações nessa composição estão associadas, principalmente, ao uso de diferentes tipos de resíduos orgânicos como matéria-prima e às variadas condições operacionais dos biodigestores. Essa mesma fonte aponta uma série de aplicações para o biogás, sendo comum que ele passe por algum tipo de tratamento prévio à aplicação. No relatório, comenta-se que o biogás pode ser usado como combustível em usinas de produção de calor e/ou energia elétrica e, além disso, pode ser injetado em redes locais de distribuição, sendo previamente necessário, em ambos os casos, a secagem e a dessulfurização do biogás. Esses tratamentos são necessários porque a água e os compostos de enxofre reagem, formando ácido sulfúrico, substância que corrói tubulações e equipamentos, como aquecedores residenciais, fogões e motores. Outras aplicações mencionadas são a injeção na rede de gás natural e o uso como combustível para veículos, sendo, nesses casos, necessário o aumento do poder

calorífico do biogás. Isso é feito por meio da remoção do dióxido de carbono e, com essa característica, o biogás passa a ser chamado de biometano. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define, por meio da Resolução Nº 906/2022, que para um gás ser caracterizado como biometano ele precisa apresentar uma composição com no mínimo 90% mol de metano e no máximo 0,8% mol de oxigênio, 10% mol de dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio somados, 3% mol de dióxido de carbono, 70 mg m⁻³ de enxofre total e 10 mg m⁻³ de sulfeto de hidrogênio. (ANP, 2022)

2.3.2 Vantagens sistêmicas

Analisando a cadeia do biogás e do biometano, desde a obtenção da matéria-prima até o uso final, existem muitas vantagens. Em relação à matéria-prima, ao serem usados resíduos orgânicos, alivia-se a pressão exercida sobre os aterros sanitários, aumentando suas vidas úteis. Além disso, onde houver biogás sendo produzido a partir de resíduos orgânicos, haverá um sistema de gestão de resíduos que contribui para a efetivação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, política que prevê o tratamento de resíduos antes da sua disposição final. (ABIOGÁS, 2022)

Pensando no final da cadeia, onde ocorre a queima do biogás ou do biometano, também existem muitos pontos positivos. Como fontes renováveis de energia, o biogás e o biometano estão integrados ao ciclo biogeoquímico do carbono e, por isso, o gás carbônico emitido na queima desses combustíveis não aumenta a concentração global de gás carbônico na atmosfera. Inclusive, é possível integrar às cadeias produtivas de biogás e biometano práticas de captura de carbono, tornando-as potenciais emissoras negativas de CO₂ e alinhando-as com políticas internacionais de redução de emissões de gás carbônico (ABIOGÁS, 2022; UNFCCC, 2015). Esses são pontos muito relevantes, tendo em vista a característica inerente dos combustíveis fósseis de serem recursos limitados e a relação direta que existe entre o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera e o aumento da temperatura média global (IPCC, 2015).

Ainda em relação ao final da cadeia produtiva, onde ocorre a combustão do biogás e do biometano, é importante ressaltar que existe uma preocupação associada às características dos gases que são gerados. Nesse sentido, relata-se que, na queima

do biogás, os gases que mais impactam a saúde humana são os gases NO_x, mas que é possível usar esse biocombustível atendendo-se satisfatoriamente as regulações ambientais associadas às emissões de poluentes (CHANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; MACOR; BENATO, 2020). Reporta-se também que, para o consumo caseiro, o biogás causa menos impactos ao ambiente e ao ser humano quando comparado a outros combustíveis, como carvão e GLP (ABERILLA *et al.*, 2020). Em relação à queima de biometano, existem estudos que mostram que os níveis de gases NO_x emitidos são menores do que na queima do gás natural (CIGNINI *et al.*, 2020; LIM *et al.*, 2015) e, além disso, outros estudos mostram que o uso do biometano é capaz de reduzir significativamente impactos ambientais, especialmente ao substituir o diesel no setor automotivo pesado. (FERREIRA *et al.*, 2019; GUSTAFSSON; SVENSSON, 2021; TRATZI *et al.*, 2022)

Ademais, Abiogás (2022), considerando a cadeia de produção de biogás e biometano como um todo, relata muitas vantagens associadas a novos negócios, geração de empregos e novas fontes de renda. Relata-se, por exemplo, que o digestato, resíduo sólido da digestão anaeróbia, pode ser usado para produção de biofertilizante, promovendo a reciclagem dos nutrientes e gerando receita para o empreendimento (no caso da venda) ou reduzindo seus custos (no caso do consumo pelo próprio produtor). Em relação ao setor de energia elétrica, também se relatam várias vantagens associadas à cadeia do biogás, entre elas a capacidade do biogás em ser armazenado e consumido quando necessário; a alta relação, em plantas alimentadas por biogás, entre a energia elétrica efetivamente gerada e o potencial máximo de geração de energia; e a possibilidade da criação de pequenas usinas de energia em áreas rurais. Além disso, diante da intercambialidade do biometano com o gás natural (ANP, 2022), bem como do seu potencial para substituir outros combustíveis fósseis (FERREIRA *et al.*, 2019; GUSTAFSSON; SVENSSON, 2021; TRATZI *et al.*, 2022), destaca-se também a colaboração que o desenvolvimento da produção nacional de biometano traz na redução da dependência brasileira das importações de combustíveis e, portanto, reduzindo a exposição do mercado nacional às flutuações do preço do petróleo e ao câmbio.

É importante também chamar a atenção para a relação existente entre a sustentabilidade financeira do setor de saneamento e a cadeia produtiva do biogás.

Nesse sentido, MDR e SNS (2022) apresentam várias informações sobre a gestão dos resíduos sólidos no Brasil para o ano de 2020, por meio das quais é possível identificar o estado da situação financeira nacional da gestão de resíduos. Os dados mostram que, dos 4.589 municípios analisados, apenas 40,3% realiza algum tipo de cobrança pelos serviços prestados (*i.e.*, coleta domiciliar, transporte e destinação final dos resíduos). Além disso, nos municípios onde a cobrança existe, a receita cobre, em média, apenas 56,5% das despesas totais, informações que apontam para um grande problema de sustentabilidade financeira na prestação de serviços desse setor.

Nesse sentido, a produção de biogás aparece no caminho da solução. Tendo em mente todos os aspectos já mencionados, percebe-se que a infraestrutura da gestão de resíduos de um município pode se beneficiar financeiramente da cadeia de produção de biogás. É possível explorar a comercialização de biofertilizante, de biogás, de biometano e de energia elétrica, diferentes fontes de renda que podem sustentar os custos da operação do saneamento em um município.

Existem estudos que avaliaram a viabilidade econômica da implementação de sistemas de produção de biogás e de biometano associados ao processamento da FORSU. Nascimento *et al.* (2019), por exemplo, estudaram a viabilidade econômica da implementação de um sistema de geração de energia elétrica com biogás, no Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa, avaliando a operação da planta entre 2018 e 2042. Os custos levados em consideração incluíram o investimento inicial com equipamentos e construção, a manutenção de equipamentos, a folha de pagamento dos empregados na operação da planta, o equipamento de proteção individual para os operadores e uma caminhonete. Já a receita foi calculada considerando que toda a energia elétrica gerada pelo biogás seria vendida. Por fim, os autores concluíram que a implantação da geração de energia elétrica no aterro é economicamente rentável, gerando um lucro bruto de aproximadamente 32 milhões de reais ao longo do período considerado.

Outros estudos nesse sentido foram realizados por Cucchiella, D'Adamo e Gastaldi (2019) e Silva *et al.* (2022), ambos levando em consideração a produção de biometano. Cucchiella, D'Adamo e Gastaldi (2019) realizaram uma análise econômica da produção de biometano a partir do processamento da fração orgânica dos resíduos

sólidos urbanos. A análise foi elaborada para 15 municípios italianos, sendo que para cada um deles ainda foram criados quatro cenários diferentes, considerando-se, por exemplo, a variação na quantidade e na qualidade de resíduo sólido urbano usado como substrato. Os autores mostraram que, para todos os quatro cenários considerados, plantas de biometano a partir de $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ são economicamente viáveis. Ademais, observou-se ainda que plantas a partir de $150 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ já podem ser economicamente viáveis a depender do cenário considerado. Para se ter noção das dimensões desses números, dentre as 15 cidades estudadas, o potencial de geração de biometano variou de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, na cidade de Messina, até $2392 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, na cidade de Roma. Já no trabalho de Silva *et al.* (2022), estudou-se a viabilidade econômica de se usar biometano como combustível veicular, produzindo-o em aterros sanitários. Os autores avaliaram consórcios de aterros sanitários na região do Sudeste do Brasil e concluíram que, dos 50 consórcios estudados, apenas sete não eram economicamente viáveis para venda de biometano.

Nesse ponto, coloca-se a seguinte pergunta: a quantidade de dinheiro que se lucra com negócios de geração de biogás e biometano a partir de resíduos orgânicos é capaz de tornar a gestão dos resíduos sólidos urbanos no Brasil financeiramente sustentável? Como resposta, uma estimativa grosseira pode ser feita considerando-se o trabalho de Nascimento *et al.* (2019). Nele, observou-se que, em 25 anos, o investimento feito na produção de energia elétrica a partir dos resíduos do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa retornaria aproximadamente R\$ 32.000.000,00 de lucro bruto. De acordo com MDR e SNS (2022), no município de João Pessoa, as despesas e as receitas per capita associadas ao manejo de resíduos sólidos urbanos no ano de 2020 foram, respectivamente, R\$ 145,16 e R\$ 34,46, enquanto a população estimada para este mesmo ano foi de 817.511 pessoas (IBGE, 2022). Nesse sentido, no ano de 2020, houve um déficit financeiro anual da ordem de R\$ 90.500.000,00. Considerando esse déficit como uma constante no tempo, o lucro calculado por Nascimento *et al.* (2019) no período de 25 anos conseguiria compensar cerca de apenas 1% do déficit financeiro total desse mesmo período. Apesar de deixar de levar em consideração muitos fatores importantes, como a variação no tamanho da população do município, variações no preço da energia elétrica e possíveis subsídios e isenções de impostos do governo, essa linha de raciocínio aponta para a ideia de que investimentos na produção de biogás e de biometano não sejam uma

solução significativa para o problema da sustentabilidade financeira do setor do manejo de RSU no Brasil.

Contudo, é importante ressaltar que, nas análises econômicas, muitos aspectos associados a um projeto não conseguem ser precificados. Em relação aos estudos previamente apresentados sobre a viabilidade econômica de empreendimentos que vinculam biogás e biometano aos resíduos sólidos urbanos, não foram precificados, por exemplo, o avanço da consciência ambiental da população, a geração de emprego, a mitigação de contaminações e sobrecarga do meio ambiente, os benefícios ambientais com a substituição de combustível fóssil, a melhoria na segurança energética nacional, os benefícios com a descentralização da geração de energia e nem o alinhamento com políticas internacionais de emissões de gás carbônico. Infelizmente, essa é uma característica inerente às análises econômicas e, nesse sentido, é de extrema importância que os responsáveis por tomar as decisões de grande escala levem em consideração não só o retorno financeiro, mas todos os benefícios estruturais e inestimáveis vinculados aos projetos que analisam.

2.4 Produção de biometano

No presente tópico, apresentam-se informações sobre a situação da produção de biometano no Brasil e na Europa e sobre as matérias-primas e as tecnologias usadas nas plantas de produção europeias.

2.4.1 Cenário brasileiro VS cenário europeu

Quando se trata de produção de biometano, os cenários nos países europeus e no Brasil são bem diferentes. A Tabela 2.1 traz algumas informações que ilustram essa diferença, apresentando alguns dados sobre o Brasil, o estado de Minas Gerais e alguns países europeus. Nessa tabela constam a área do território, o número de plantas que produzem biometano nessa área e um indicador criado para fins didáticos. Esse indicador diz quantas plantas existiriam em uma determinada região, hipoteticamente, caso ela tivesse uma área do tamanho de Minas Gerais e levando em consideração a proporção real entre a extensão desse território e o número de plantas de biometano reportadas nele.

Tabela 2.1 - Área e número de plantas de biometano em determinados territórios ao redor do mundo

| Regiões | Área (km²) ¹ | Plantas de biometano ² | Número de plantas / Área de MG |
|----------------|---|--|---------------------------------------|
| Brasil | 8 510 346 | 9 | 0,6 |
| França | 638 475 | 131 | 120,3 |
| Minas Gerais | 586 514 | 1 | 1,0 |
| Suécia | 447 424 | 70 | 91,8 |
| Alemanha | 357 569 | 232 | 380,5 |
| Finlândia | 338 411 | 17 | 29,5 |
| Itália | 302 079 | 18 | 34,9 |
| Reino Unido | 244 423 | 80 | 192,0 |
| Áustria | 83 878 | 15 | 104,9 |
| Dinamarca | 42 925 | 46 | 628,5 |
| Suíça | 41 287 | 38 | 539,8 |
| Holanda | 37 378 | 53 | 831,6 |

Fontes:

1. Área do Brasil e de Minas Gerais: IBGE (2021); Área dos países europeus: EUROSTAT (2022)
2. Plantas do Brasil e de Minas Gerais: CIBIOGÁS (2020); Plantas europeias: EBA e GIE (2020)

Analisando a Tabela 2.1, percebe-se que existem muito mais plantas de biometano por extensão territorial nos países europeus do que no Brasil. Por exemplo, se a Holanda fosse do tamanho de Minas Gerais haveria cerca de 830 plantas produtoras de biometano nesse país. Enquanto isso, na realidade, Minas Gerais possui apenas uma planta produtora de biometano. Nesse sentido, é possível dizer que, quando comparados com o Brasil, os países europeus enxergam mais valor na produção de biometano, direcionando maiores investimentos para esse setor. Os números de plantas de biometano na França, entre 2020 e 2021, mostram isso com ênfase. Em 2020, havia 131 plantas de biometano, enquanto em 2021 já foram reportadas 337 plantas, correspondendo a um aumento de 157,2%. (EBA; GIE, 2021)

É importante ressaltar que o número de plantas de biometano existentes em um determinado território é influenciado por suas particularidades socioeconômicas e geopolíticas e, nesse sentido, o baixo número de plantas de biometano do Brasil frente ao cenário europeu pode ser explicado por diversos motivos. Entre eles, citam-se a falta de *know-how* próprio e de pessoal capacitado para operar e manter as plantas, os altos custos de importação de tecnologias e a falta de um mercado regulado que forneça garantia aos consumidores e investidores interessados. (ABILOGÁS, 2018)

Em contrapartida, nos últimos anos, constata-se várias ações que vem mudando esse cenário. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), atual responsável por autorizar a produção, operação e comercialização de biometano, publicou em 2015 a primeira especificação de qualidade de biometano com a resolução ANP 8/2015. No ano de 2017, com a resolução 685/2017, a ANP regulamentou o uso do biometano oriundo de aterros e ETE's e, nesse mesmo ano, aprovou a qualidade do biometano produzido pela usina de Dois Arcos, em São Pedro da Aldeia-RJ, permitindo a comercialização do biocombustível. No ano de 2021, quatro empreendimentos já estavam autorizados pela ANP a produzir biometano e, além desses, mais dois estavam em processo de autorização. (ABIOGÁS, 2018)

Além das ações da ANP destacadas, muita coisa também aconteceu no âmbito legislativo. Constata-se que sete estados brasileiros já apresentam legislações específicas para o biogás e/ou o biometano, contribuindo para a inserção desses biocombustíveis no mercado. O Programa Paulista de Biocombustíveis, em São Paulo, a Política Estadual de Gás Natural Renovável, no Rio de Janeiro, a Política Estadual do Biogás e do Biometano, no Paraná e o Programa Gaúcho de Incentivo à Geração e Utilização de Biogás e de Biometano, no Rio Grande do Sul, são alguns frutos dessas legislações (ABIOGÁS, 2018). Além disso, está em trâmite o Projeto de Lei 2193/2020, que visa instituir a Política Federal do Biogás e do Biometano. Essa política tem o objetivo de incentivar a produção, as pesquisas e o consumo de gás produzido a partir de resíduos orgânicos e se baseia em dois pilares: incentivos fiscais e financiamento do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2023)

2.4.2 Matéria-prima e tecnologias usadas

De acordo com a Associação Europeia de Biogás (EBA) e a Infraestrutura de Gás Europa (GIE), as matérias-primas usadas na produção de biometano podem ser provenientes dos resíduos da agricultura e da pecuária, do lodo de esgoto, de plantações energéticas, do resíduo orgânico municipal, do resíduo orgânico da indústria alimentícia e de bebida e do aterro sanitário. Relata-se que, das 729 plantas de biometano em atividade na Europa no ano de 2020, as que utilizam resíduos orgânicos municipais como matéria-prima representam 12%. Isso corresponde, na realidade, a 94 plantas, um número expressivo especialmente quando comparado às

9 plantas de biometano brasileiras. Ainda, vale chamar a atenção para os dados reportados na Finlândia e na Itália. Das 17 plantas finlandesas, 12 utilizavam resíduos orgânicos municipais como matéria-prima, o que representa cerca de 70% das plantas. Já na Itália, das 18 plantas reportadas, também 12 utilizavam, como matéria-prima, resíduos orgânicos municipais, representando cerca de 67% das plantas (EBA; GIE, 2020). Esses dados ratificam a ideia de que utilizar a FORSU como fonte de substrato para produção de biometano é uma alternativa atraente.

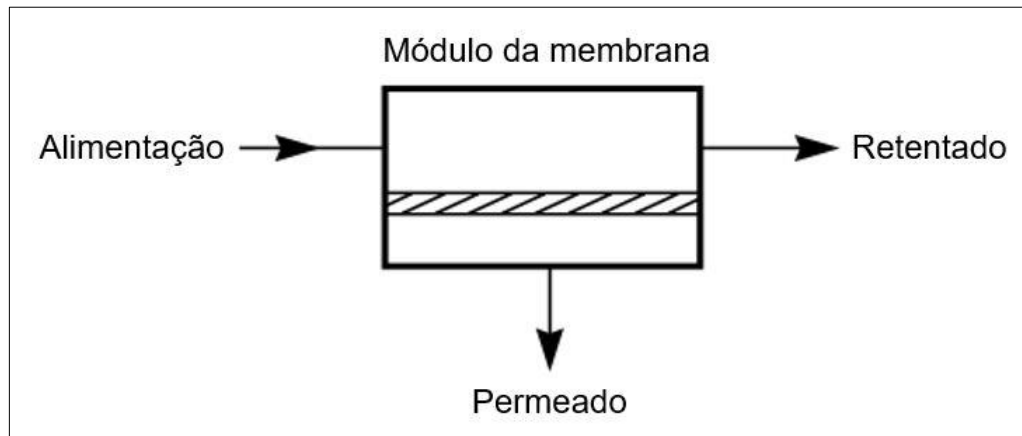
Já em relação às principais tecnologias usadas nas plantas de produção de biometano na Europa, relata-se que a adsorção com modulação de pressão (abreviada de PSA - *Pressure Swing Adsorption*), a absorção e a separação por membranas são as tecnologias mais usadas (EBA e GIE, 2020). No presente trabalho, serão abordados o PSA e a separação por membranas. Os tópicos a seguir trazem informações relevantes sobre esses processos.

2.5 Separação por membranas

Basicamente, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas através dela. Em outras palavras, a membrana é uma interface que modera a permeação das substâncias em contato com ela. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

A Figura 2.1 ilustra o funcionamento básico de um processo de separação por membranas. A corrente de alimentação é o que entra no processo, composta pela mistura que se deseja separar; a corrente denominada de permeado é composta pelas substâncias que atravessam a membrana; e a corrente denominada de retentado é a corrente da qual substâncias são removidas. (MULDER, 1996)

Figura 2.1 - Ilustração do processo de separação por membranas



Fonte: adaptado de Mulder (1996)

2.5.1 Histórico breve

O primeiro registro sobre estudos associados às membranas do qual se tem notícia data de 1748 e se deve a um abade francês chamado Jean-Antoine Nollet. Em sua experiência, Nollet emergiu, em água pura, um copo cheio de um destilado de vinho vedado por uma membrana de origem animal (uma bexiga). Ele observou, após um certo tempo, que a bexiga estufava, chegando até a se romper em alguns casos. Assim, Nollet constatou que a água permeava através da interface da bexiga, de fora para dentro, e, ao mesmo tempo, percebeu que a mistura que estava contida no interior da bexiga não saía. Observando esse fenômeno, Nollet cunhou o termo “osmose” para descrever a permeação da água através de uma bexiga. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

Desde essa época até os primeiros anos do século 20, as membranas foram usadas majoritariamente como ferramentas de laboratório para o desenvolvimento de teorias físicas e químicas. Nesse período, os pesquisadores da área de membranas não eram apenas físicos e químicos, mas também biólogos, bioquímicos, biofísicos e zoólogos. Ademais, relata-se que, nesses estudos, comumente usavam-se membranas de origem animal, como bexiga e intestino. As primeiras membranas produzidas pelo ser humano datam do início do século 20 e, no pioneirismo do desenvolvimento delas, H. Bechhold, W. J. Elford, R. Zsigmondy, W. Bachmann e J. D. Ferry são alguns nomes importantes. (BAKER, 2004; MULDER, 1996)

Na primeira metade do século 20, embora membranas já fossem usadas em processos de separação e, além disso, métodos de produzi-las já existissem, ainda

não se observavam aplicações em grandes escalas. Essa inviabilidade se devia, principalmente, aos baixos fluxos da corrente de permeado que eram obtidos. A mudança significativa na escala dos processos de separação por membranas se deu no início da década de 1960, com o trabalho de S. Loeb and S. Sourirajan. Esses pesquisadores conseguiram desenvolver membranas cujo fluxo do permeado era 10 vezes maior do que o fluxo de qualquer outra membrana disponível no mercado, viabilizando, assim, os processos de separação por membranas em níveis industriais. Nessa mesma época, outras importantes aplicações com membranas foram consolidadas nos setores médico, com o uso de membranas em órgãos artificiais, e farmacêutico, com a aplicação de membranas em sistemas de liberação controlada de drogas. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

O período entre 1960 e 1980 trouxe mudanças significativas no cenário da tecnologia de membranas. Nessa época, baseando-se na técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan, outros processos de produção de membranas foram desenvolvidos, resultando em membranas de alta performance com diferentes tipos de aplicação. Já na década de 1980, encontravam-se ao redor do mundo processos de separação por membranas com diversas aplicações, bem estabelecidos, operando em plantas de larga escala. Nessa época, o principal desenvolvimento do setor foi a emergência de membranas industriais para processos de separação de gases, como a separação de hidrogênio, a remoção de nitrogênio do ar e a remoção de dióxido de carbono do gás natural. (BAKER, 2004)

Atualmente existem diversos processos, bem estabelecidos, que se baseiam na separação por membranas, observando-se uma ampla variedade de aplicações. São relatadas aplicações envolvendo biotecnologia, papel e celulose, farmacêuticos, processamento de alimentos, petróleo e dessalinização de água. (ASAD; SAMEOTO; SADRZADEH, 2019)

2.5.2 Classificação de membranas

Um processo de separação por membranas se baseia no fato de que algumas substâncias são capazes de passar através de determinadas membranas, enquanto outras substâncias não. Diz-se que, nessas membranas, há uma permeação seletiva e, para entender melhor os pormenores desse fenômeno, é importante, a princípio,

conhecer mais sobre as características dessas interfaces. Nesse sentido, a depender do tipo de característica que se considera, as membranas podem ser agrupadas de diferentes formas.

A distinção mais clara possível diz respeito à natureza das membranas, *i.e.*, se elas são encontradas naturalmente na natureza (biológicas) ou se são sintetizadas pelo ser humano (sintéticas). Nos primórdios da pesquisa com membranas, durante os séculos 18 e 19, o que se usava eram as membranas biológicas, como bexigas e intestinos de animais. As membranas sintéticas só começaram a ser utilizadas no início do século 20, quando descobriram-se os meios para produzi-las. Ressalta-se que as membranas biológicas podem ser subdivididas entre vivas e não-vivas, enquanto as membranas sintéticas podem ser subdivididas entre orgânicas e inorgânicas. Para mais, as membranas sintéticas orgânicas podem, ainda, ser subdivididas entre líquidas e sólidas. (MULDER, 1996)

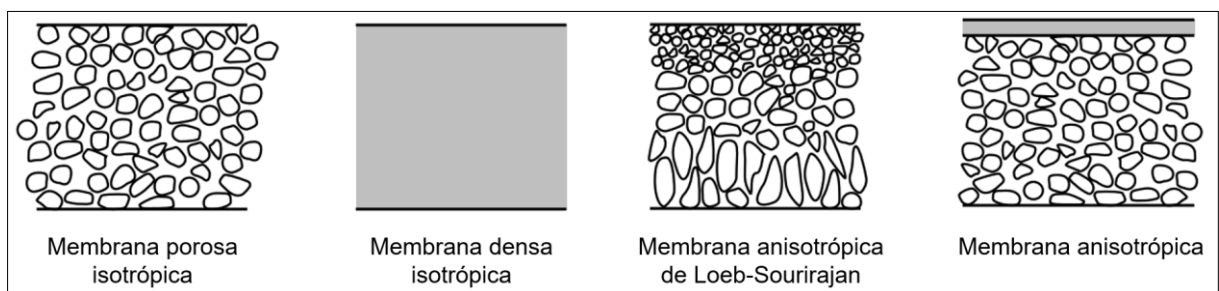
Atendo-se ao grupo das membranas sintéticas orgânicas sólidas, também chamadas de membranas poliméricas, existe uma outra forma de classificação muito útil que leva em consideração a morfologia, ou seja, a estrutura que a membrana apresenta. Nessa classificação, as membranas são separadas em dois grupos diferentes. Em um desses grupos, elas se subdividem entre membranas porosas e densas. No outro, se subdividem entre membranas isotrópicas (ou simétricas) e anisotrópicas (ou assimétricas). (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

Pensando no primeiro grupo, as membranas porosas apresentam, em sua estrutura, espaços vazios e interconectados, da ordem de 0,01 a 10 μm de diâmetro. Já nas membranas densas não se observam espaços vazios como nas membranas porosas. Na realidade, ainda existem espaços vazios na estrutura desse tipo de membrana, mas a magnitude desses espaços é de ordem molecular (2 a 5 Å de diâmetro). (BAKER, 2004; MULDER, 1996)

Pensando no segundo grupo, as membranas simétricas são aquelas que apresentam propriedades homogêneas em toda sua extensão, ou seja, são completamente uniformes em composição e em estrutura. Já as membranas assimétricas apresentam alguma heterogeneidade em relação à sua composição ou estrutura. Elas se

caracterizam por uma região mais densa, de espessura relativamente pequena, suportada sobre uma estrutura mais porosa e de espessura maior. Percebe-se, portanto, que as membranas assimétricas podem apresentar características de membranas densas bem como de membranas porosas. A grande vantagem desse tipo de membrana está associada aos altos fluxos de permeado com elas produzidos. A membrana desenvolvida por Loeb e Sourirajan, por exemplo, que marcou a mudança na escala dos processos de separação por membranas, foi uma membrana assimétrica. Levando em consideração as classificações pela morfologia, a Figura 2.2 ilustra os diferentes tipos de membranas. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

Figura 2.2 - Tipos de membranas de acordo com a morfologia



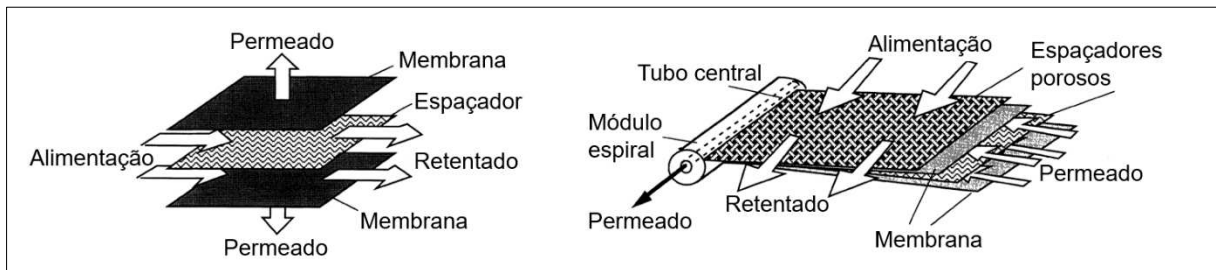
Fonte: adaptado de Baker (2004)

2.5.3 Módulos de membranas

Plantas industriais que utilizam processos de separação por membranas geralmente necessitam de centenas de metros quadrados de membrana para realizarem seus processos. Assim, métodos para empacotar grandes áreas de membrana de forma eficiente e econômica se fazem essenciais, sendo esses “pacotes” denominados módulos. (BAKER, 2004)

Os módulos se baseiam em dois tipos de configuração de membranas: planas e cilíndricas. Placa-e-quadro e espiral são os tipos de módulos que se baseiam nas membranas planas, ambos ilustrados na Figura 2.3. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

Figura 2.3 - Ilustração dos módulos tipos placa-e-quadro (esquerda) e espiral (direita)

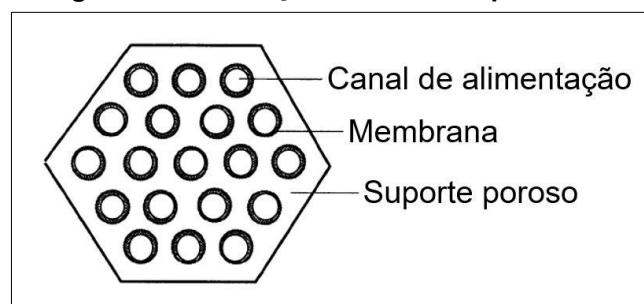


Fonte: adaptado de Mulder (1996)

No módulo placa-e-quadro, as membranas estão dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. Esses suportes fornecem resistência mecânica à membrana, quando submetida a diferenças de pressão elevadas. O módulo espiral, por sua vez, funciona como um sistema placa-e-quadro enrolado em torno de um tubo coletor central. As camadas são dispostas de forma que a corrente de alimentação segue a direção axial do tubo, enquanto o permeado flui radialmente em direção ao tubo central. Espaçadores porosos são usados para possibilitar o fluxo da corrente de alimentação e de permeado. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

Existem também os módulos que se baseiam nas membranas cilíndricas, podendo ser dos tipos tubular, capilar ou fibra oca. Um módulo tipo tubular é ilustrado na Figura 2.4. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

Figura 2.4 - Ilustração do módulo tipo tubular

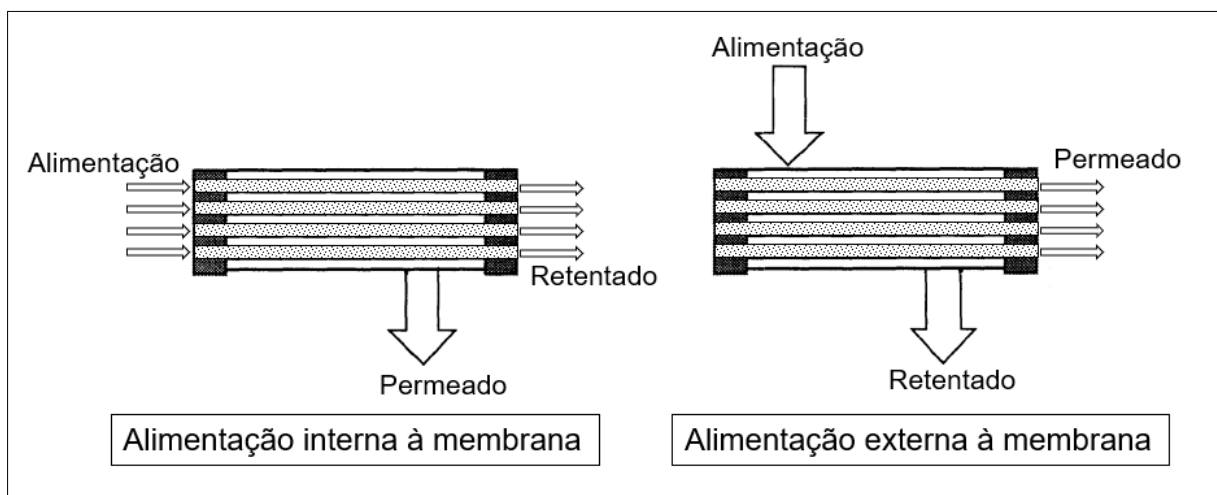


Fonte: adaptado de Mulder (1996)

O módulo tubular consiste em um suporte poroso no qual estão inseridas membranas em configurações cilíndricas. O número de membranas colocadas em um mesmo suporte pode variar e, geralmente, o diâmetro interno dessas membranas são maiores que 10 mm. A corrente de alimentação flui através do centro das membranas enquanto o permeado flui através do suporte poroso (MULDER, 1996).

Os módulos tipo capilar e fibra oca se assemelham muito ao tubular. As diferenças estão, principalmente, no diâmetro da membrana e no fato de que, para os módulos capilar e fibra oca, não é necessário haver um suporte poroso para a membrana, ou seja, a membrana já é seu próprio suporte. Em relação às diferenças de diâmetro, de forma geral, enquanto o diâmetro da membrana no módulo tubular é maior que 10 mm, no módulo capilar está entre 0,5 e 10 mm e no módulo fibra oca é menor que 0,5 mm. Além disso, vale ressaltar que os módulos tipo capilar e fibra oca possibilitam que a alimentação da mistura ocorra tanto pelo interior da membrana quanto pelo exterior. A Figura 2.5 ilustra esses tipos de módulos e explicita como se dão as diferentes formas de se alimentar o sistema.

Figura 2.5 - Ilustração dos módulos tipos capilar e fibra oca



Fonte: adaptado de Mulder (1996)

Um parâmetro muito importante relacionado aos tipos de módulos é a densidade de empacotamento, definida como a razão entre a área efetiva da membrana e seu volume total. A Tabela 2.2 traz informações relacionando as densidades de empacotamento e os tipos de módulo.

Tabela 2.2 - Tipos de módulos e suas densidades de empacotamento

| Tipo de módulo | Densidade de empacotamento ($m^2 m^{-3}$) |
|----------------|---|
| Tubular | <300 |
| Placa-e-quadro | 100-400 |
| Espiral | 300-1000 |
| Capilar | 600-1200 |
| Fibra oca | 10000-30000 |

Fonte: adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006) e Mulder (1996)

Por fim, é importante ressaltar que, de forma geral, um sistema de separação por membranas não é formado por apenas um módulo, mas consiste em um arranjo de módulos operando em conjunto a fim de atender ao requisito de área de membrana para cada caso. O tipo de módulo a ser usado, bem como o arranjo a ser adotado no processo, precisam ser levados em consideração pelo profissional responsável por projetar o sistema. Alguns aspectos a serem considerados são o tipo de mistura que se deseja separar, a viabilidade de limpeza, manutenção e operação, a compactação do sistema e a escala de produção. (MULDER, 1996)

2.5.4 Princípios de funcionamento

Em qualquer processo de separação por membranas, é necessário que haja alguma força atuando sobre a substância para que ela atravesse a interface. De forma geral, essa força é resultante de uma diferença de pressão, de concentração, de temperatura ou de potencial elétrico entre as faces da membrana, sendo denominada de força motriz, ou gradiente de potencial. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996)

A fim de explicar melhor o mecanismo por meio do qual as substâncias permeiam uma membrana polimérica, são usados dois modelos. Um deles é o modelo *pore-flow*, vinculado às separações com membranas porosas. Nesse modelo, os permeantes são transportados em um fluxo convectivo através de pequenos poros. A separação nesse caso se fundamenta na diferença entre os tamanhos das partículas, funcionando de forma análoga a uma filtração. O outro modelo, vinculado às separações com membranas densas, é o modelo de sorção/difusão. Nesse modelo, considera-se que os permeantes inicialmente se solubilizam na matriz polimérica, depois difundem-se através dela e, já na outra face da membrana, desorvem-se. Assim, a separação se fundamenta na diferença entre as solubilidades das substâncias na membrana e nas velocidades com as quais as substâncias se difundem através dela. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

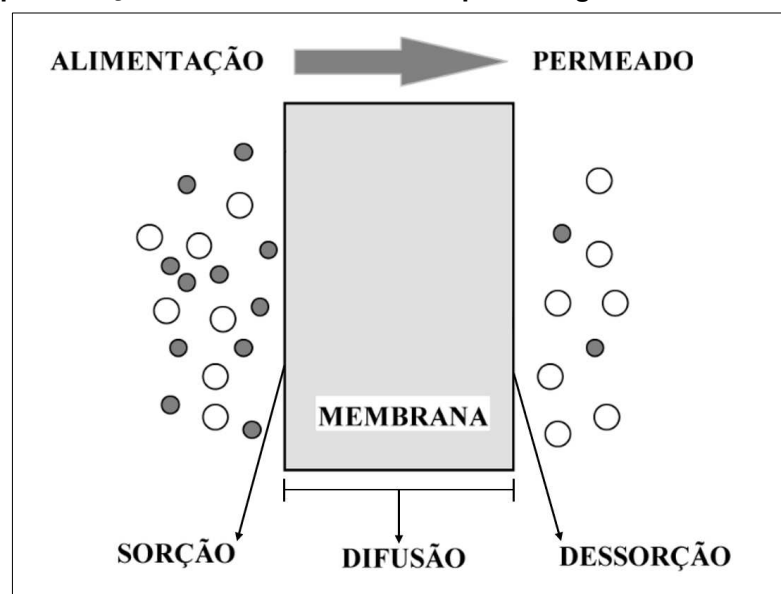
A diferença entre o modelo de sorção/difusão e o modelo *pore-flow* reside no tamanho e na permanência dos espaços vazios na estrutura das membranas. Nas membranas porosas, vinculadas ao modelo *pore-flow*, os espaços vazios são relativamente grandes, estão interconectados e não variam de posição ou de volume conforme o

permeante atravessa a membrana. Já nas membranas densas, vinculadas ao modelo de sorção/difusão, os espaços vazios são gerados pela vibração térmica das cadeias poliméricas que compõem a estrutura da membrana e, por isso, variam de posição e de volume. Esses espaços não estão fixos, mas aparecem e desaparecem dentro da mesma escala de tempo na qual os permeantes atravessam a membrana. Como regra geral, tem-se que a transição entre poros transientes (membranas densas) e permanentes (membranas porosas) acontece na faixa de 5 a 10 Å de diâmetro. Em membranas cujas estruturas apresentam espaços vazios dessa ordem, o mecanismo de transporte exhibe características vinculadas tanto ao modelo de sorção/difusão quanto ao modelo *pore-flow*. (BAKER, 2004)

2.5.5 Modelo sorção/difusão

Relata-se que, para a separação de gases, as membranas tipicamente usadas são as membranas poliméricas densas (SAMEI; RAISI, 2022). Nesse tipo de membrana, considera-se que o mecanismo de transporte de gases segue o modelo de sorção/difusão e a força motriz nesse processo é a diferença de pressão parcial dos gases entre os lados da alimentação e do permeado. De acordo com esse modelo, os gases passam pelas seguintes etapas: sorção (na superfície da membrana); difusão (através da membrana); e dessorção (no outro lado da membrana). Esse processo está ilustrado na Figura 2.6. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

Figura 2.6 - Representação do mecanismo de transporte de gases no modelo sorção/difusão



Fonte: adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006)

A difusão é o processo por meio do qual matéria é transportada de uma parte de um sistema para outra devido a um gradiente de concentração entre essas regiões. No caso, o fluxo gerado caminha da região de alta concentração para a região de baixa concentração. Em 1855, Adolf Fick, como resultado de seus experimentos, descreveu matematicamente esse fenômeno por uma equação diferencial, atualmente conhecida como Lei de Fick. Essa equação está explicitada na Equação 1. (BAKER, 2004)

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

Nessa equação, J_i representa o fluxo do componente i [$\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], dx representa uma distância infinitesimal entre dois pontos [cm^{-1}] e dc_i representa a variação na concentração do componente i entre esses dois pontos [g cm^{-3}]. A derivada dc_i/dx representa a força motriz [$\text{g cm}^{-3} \text{cm}^{-1}$] e o termo D_i é chamado de coeficiente de difusão [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], uma medida da mobilidade das moléculas difusivas. Basicamente, quanto maior for a mobilidade das moléculas de uma substância em um meio, maior será o coeficiente de difusão dela. O sinal negativo indica que a direção do fluxo segue para a região de menor concentração. (BAKER, 2004)

Já o fenômeno de sorção se refere à solubilização de uma substância em um meio, sendo a dessorção o processo contrário. No caso, para descrever a solubilização de gases, é muito comum se usar a Lei de Henry. Essa lei diz que há uma relação de proporcionalidade direta entre a pressão parcial de um gás e sua concentração no solvente. Essa lei está explicitada na Equação 2. (MULDER, 1996)

$$c_i = S_i p_i \quad (2)$$

Na Equação 2, c_i representa a concentração da substância i no solvente, p_i representa a pressão parcial da substância i na fase gasosa e S_i é o coeficiente de solubilidade da substância i no solvente. Esse coeficiente, de certa forma, é uma medida da energia requerida pelo fenômeno de sorção da substância. Basicamente, quanto maior for a condensabilidade da molécula, maior será seu coeficiente de solubilidade. (BAKER, 2004; MULDER, 1996)

Para se obter uma representação matemática do modelo de sorção/difusão, é necessário, inicialmente, considerar que os fluidos na alimentação e no permeado estão em equilíbrio com o material da membrana. Implícito nessa consideração é que

as taxas de sorção e desorção nas superfícies da membrana são muito maiores do que a taxa de difusão, o que se revela verdadeiro para a maioria dos processos com membranas. Segue-se que, considerando que a Lei de Henry é válida, as concentrações dos permeantes nas superfícies da membrana podem ser representadas pela Equação 2. Além disso, relata-se que para descrever a difusão de substâncias gasosas através de uma matriz polimérica, a Lei de Fick é frequentemente utilizada. Nesse caso, tanto a lei de Henry quanto a de Fick são válidas para descrever o transporte de gases através de uma membrana densa, decorrendo que o termo que representa a concentração da substância na Equação 1 pode ser substituído pela Equação 2. A equação resultante dessa substituição está explicitada na Equação 3. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

$$J_i = -D_i \frac{d(S_i p_i)}{dx} \quad (3)$$

Tomando-se como constante o coeficiente de solubilidade, pode-se removê-lo de dentro do termo derivativo e, assim, é possível calcular o fluxo de uma substância gasosa através de uma membrana densa integrando-se a Equação 3. Ao considerar uma membrana de espessura e e que p_1 e p_2 são, respectivamente, as pressões parciais de um gás na alimentação e no permeado, a integração resulta na Equação 4, uma equação amplamente usada para descrever o transporte de um gás através de uma membrana densa. (BAKER, 2004; MULDER, 1996)

$$J_i = -\frac{D_i S_i}{e} (p_2 - p_1) \quad (4)$$

A Equação 4 indica que o fluxo da substância através da membrana é diretamente proporcional ao gradiente de pressão entre as superfícies da membrana e inversamente proporcional à espessura da membrana. (MULDER, 1996)

O produto entre o coeficiente de difusão (D) e o coeficiente de solubilidade (S) é chamado de coeficiente de permeabilidade (P). Nesse sentido, enfatiza-se que, no modelo de sorção/difusão, a permeabilidade de um componente em determinado polímero está vinculada às etapas de sorção e difusão. Basicamente, esse coeficiente é uma medida da capacidade da membrana para permear um gás. (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

Vale ressaltar que existem casos onde a difusão e a sorção não podem ser descritas pelas leis mencionadas. No caso do fenômeno de sorção, observa-se que existem substâncias, e.g., vapores orgânicos, cujas pressões parciais na fase gasosa não apresentam uma relação de proporcionalidade direta com suas concentrações quando dissolvidas, conforme descreve a Lei de Henry. Nesses casos, outras relações precisam ser usadas para descrever esse fenômeno. (MULDER, 1996)

Em relação ao fenômeno de difusão, relata-se que, quando o coeficiente de difusão não é constante, a Lei de Fick não pode ser usada. Esse é o caso quando, em separações de gases por membranas, determinadas substâncias, e.g., grandes moléculas orgânicas, são capazes de interagir com a matriz polimérica causando nela um inchaço e, conseqüentemente, aumentando a mobilidade das moléculas. Nesses casos, diz-se que o coeficiente de difusão é dependente da concentração do permeante e outras relações precisam ser levadas em consideração para descrever o fenômeno de difusão. Esses casos de não-idealidade não são aprofundados no presente trabalho. (MULDER, 1996)

2.5.6 Parâmetros operacionais

Em um processo de separação por membranas, existem vários parâmetros que influenciam a performance da operação. No presente tópico, destacam-se: o fluxo permeado, a seletividade, a recuperação e a pureza.

O fluxo permeado é definido como o volume de substância que permeia a membrana por unidade de área e de tempo. No caso da permeação de gases ou vapores, a fim de se comparar diferentes fluxos permeados, é necessário estabelecer em qual pressão e em qual temperatura os gases se encontram, visto que, nesse estado físico, o volume é altamente dependente dessas variáveis. O que se costuma fazer é usar valores padronizados para a temperatura e a pressão (STP – *Standart Temperature and Pressure*): 0 °C e 1 atm. (MULDER, 1996)

Associado à magnitude do fluxo permeado está o coeficiente de permeabilidade, parâmetro frequentemente expresso na unidade Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1} = 0.76 \times 10^{-17} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). A unidade desse coeficiente mostra sua invariância em relação à espessura da membrana, à área da membrana e

ao gradiente de potencial, *i.e.*, um coeficiente normalizado. Na unidade Barrer explicitada a força motriz é o gradiente de pressão, mas, a depender do processo, poderia ser outra, como a concentração ou o potencial elétrico. (MULDER, 1996)

Já a seletividade é uma medida da capacidade da membrana em separar substâncias, usualmente expressa por um dos seguintes indicadores: a retenção (R), o fator de separação (α) ou a seletividade ideal (α^{id}).

A retenção expressa a extensão na qual uma determinada substância é capaz de ser retida por uma membrana. O cálculo desse parâmetro está explicitado na Equação 5. (MULDER, 1996)

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (5)$$

Na Equação 5, c_f é a concentração da substância na corrente de alimentação e c_p é a concentração dessa mesma substância no permeado. Assim, o valor de R varia entre 0, quando a substância passa livremente através da membrana, e 1, quando a substância é completamente retida pela membrana. (MULDER, 1996)

O fator de separação, por sua vez, é usado como indicador da seletividade quando existem duas substâncias na corrente de alimentação. Para uma mistura contendo componentes A e B , o fator de separação é explicitado na Equação 6. (MULDER, 1996)

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (6)$$

Na Equação 6, y representa a concentração do componente no permeado e x representa a concentração do componente na corrente de alimentação. O fator de separação é definido de forma que sempre resulte em um valor maior do que 1, ou seja, a fração do numerador (y_A/y_B) seja sempre maior do que a fração do denominador (x_A/x_B). Isso acontece vinculando o índice A à espécie mais permeável. Ademais, se o fator de separação é igual a 1, a proporção entre as substâncias A e B , tanto na alimentação quanto no permeado, são iguais e, portanto, não há nenhuma separação. (MULDER, 1996)

Por fim, a seletividade ideal é obtida por meio da razão entre os coeficientes de permeabilidade dos componentes puros, ou seja, as permeabilidades intrínsecas dos penetrantes no material polimérico. A Equação 7 explicita o cálculo desse indicador. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

$$\alpha_{A/B}^{id} = \frac{P_A}{P_B} \quad (7)$$

É importante salientar que inferir sobre a seletividade de uma membrana em um dado processo com base na seletividade ideal pode ser um equívoco. Isso se deve ao fato de que, na prática, é possível que a sorção de um componente afete a sorção do outro. Isso ocorre, por exemplo, na separação do dióxido de carbono e do metano com membranas de acetato de celulose. Nesse caso, a seletividade ideal se revela muito boa, mas observa-se que a sorção do dióxido de carbono aumenta o coeficiente de permeabilidade do metano. Como resultado, a seletividade real é significativamente menor do que a seletividade ideal. (BAKER, 2004)

Por sua vez, a recuperação (θ) é definida como a parcela da corrente de alimentação que permeia através da membrana. A Equação 8 explicita o cálculo desse parâmetro. (MULDER, 1996)

$$\theta = \frac{q_p}{q_f} \quad (8)$$

Na Equação 8, q_p representa o fluxo total de permeado e q_f representa o fluxo total da corrente de alimentação. Assim, o valor da recuperação, um parâmetro importante em análises de viabilidade econômica, varia entre 0 e 1. É importante salientar que o aumento da recuperação está associado ao aumento da permeação de todas as substâncias, tanto as que se deseja quanto as que não se deseja permear. Assim, à medida que se aumenta a recuperação do processo, a pureza do permeado diminui, e vice-versa. (BAKER, 2004; MULDER, 1996)

Outro ponto importante de ser comentado é que o conceito de recuperação também pode estar vinculado à corrente do retentado. Nesses casos, a recuperação é a razão entre a quantidade de matéria de determinado componente que entra no processo de separação e que sai na corrente de retentado. Esse conceito é relevante, por exemplo, em separações onde o que se deseja fica concentrado na corrente do retentado.

Como exemplo, considerando uma separação das substâncias A e B, onde B é a mais permeável, é possível dizer que a recuperação de A foi de 70%, significando que, de toda a quantidade de matéria do componente A que entrou, 70% estava presente no retentado.

A pureza, último parâmetro operacional para o qual se chama a atenção, é a concentração do componente desejado na corrente de saída. Uma forma de se calcular esse parâmetro é pela razão entre a vazão molar de saída do componente desejado e a vazão molar de saída total.

2.5.7 Aplicações

A respeito dos detalhes operacionais da produção de biometano por meio da separação por membranas é possível encontrar muitas informações na literatura, desde operações em escalas laboratoriais até grandes escalas industriais. As capacidades de produção de várias plantas ao redor do mundo são reportadas por Baena-Moreno *et al.* (2020), tendo as maiores uma capacidade de produção na faixa de 10000 a 18000 m³ h⁻¹ enquanto as menores, na faixa de 80 a 120 m³ h⁻¹.

Koutsiantzi *et al.* (2022) reportam um estudo experimental em escala de laboratório. Os pesquisadores, usando um módulo de fibra oca com uma membrana de polissulfona, avaliaram a performance da separação CO₂/CH₄ variando alguns parâmetros operacionais, como pressão, vazão de alimentação e composição de alimentação. No caso, operaram com vazões de alimentação entre 1500 e 3000 mL min⁻¹. De forma geral, purezas de CH₄ acima de 95% só foram obtidas quando as recuperações dessa substância ficavam abaixo de 40%. Assim, percebe-se que altas remoções de CO₂ aconteceram conjuntamente a altas perdas de CH₄. Para contornar esse problema, uma solução comumente usada é fazer com que a corrente de permeado seja usada como alimentação de outros módulos.

Peppers *et al.* (2019) e Žák *et al.* (2018) já reportam trabalhos cujas recuperações são bem mais altas. Peppers *et al.* (2019) estudaram a performance de um sistema móvel de purificação de biogás com membranas. No estudo, operaram o sistema em três geradores diferentes de biogás, sendo que dois deles usavam FORSU como substrato e o outro usava dejetos animais. O sistema em estudo usava módulos de fibra oca

com membranas de poliimida e operava com reaproveitamento do permeado e repurificação do retentado. As operações aconteceram com vazões de alimentação entre 50 e 70 Nm³ h⁻¹, sendo que todas produziram biometano com purezas acima de 91%. A recuperação não foi reportada, mas com base em outros dados relatados foi possível estimá-la em aproximadamente 87%. O biometano produzido nas operações não atendeu a vários requisitos para ser injetado na rede de gás, como o poder calorífico superior mínimo e as concentrações de CO₂ e N₂ máximas. Já Žák *et al.* (2018) estudaram a performance de um sistema de separação por membranas aplicado à produção de biometano a partir de biogás bruto. Os autores usaram módulos de fibra oca com membranas de carbonato de poliéster, operaram com vazão de alimentação de 54 m³STP h⁻¹ e obtiveram, como melhores resultados, biometano com pureza próxima a 96% e recuperação acima de 89%. É importante ressaltar que, nos trabalhos de purificação de biogás, é comum haver várias etapas de tratamento antes que o biogás seja inserido no processo de separação por membranas. Nesse sentido, esse trabalho traz uma inovação interessante, já que consegue produzir biometano com boa performance sem a necessidade de remoção prévia de impurezas.

Esposito *et al.* (2019) apresentam um estudo em escala industrial. No processo, biogás gerado a partir da digestão anaeróbia de resíduos alimentares urbanos passa inicialmente por remoção de impurezas para, então, ser alimentado no processo de separação por membranas. A vazão de alimentação do processo como um todo é de 6250 m³ h⁻¹ e, na separação por membranas, usam-se módulos de fibra oca com membranas de poliimide. A pureza do biometano gerado ao final é de 96,3% e a recuperação não é reportada. Apesar disso, comenta-se que a vazão de biometano gerada é de 3000 Nm³ h⁻¹. Uma particularidade muito interessante desse trabalho é que os autores conseguiram produzir uma corrente de CO₂ com qualidade para ser usada na indústria alimentícia. Para isso, após deixar a etapa de separação por membranas já com uma pureza de 98,06%, a corrente rica em CO₂ ainda passou por outro processo de purificação, atingindo uma pureza de 99,9%. Nesse sentido, esse trabalho também se insere no contexto das soluções de captura e uso de carbono.

2.5.8 Modelagem

Uma maneira simples e econômica de avaliar a performance de um processo de separação por membranas é fazendo-se uso de ferramentas de simulação e, na literatura, encontram-se muitos trabalhos que analisam a separação por membranas dessa maneira. De forma geral, para simular a operação, é necessário realizar um balanço de componente no módulo da membrana e representar matematicamente a permeação das substâncias. No caso da purificação de biogás, predominam nas simulações elaboradas o uso de módulos de fibra oca e o uso do modelo sorção/difusão para descrever matematicamente a permeação das substâncias.

Simular um processo de purificação de biogás com membranas consiste, na realidade, em resolver simultaneamente o conjunto de equações que descrevem o fenômeno. Ocorre que, a depender das considerações realizadas, o sistema de equações a ser resolvido pode ser mais simples ou mais complexo. Os modelos mais sofisticados costumam envolver a separação de outras substâncias além de CO_2 e CH_4 e geralmente levam em consideração a variação da concentração dos componentes ao longo do escoamento e a variação de pressão. Além disso, o uso de *softwares* comerciais de simulação em conjunto com modelos elaborados pelos próprios pesquisadores é prática comum. Nesses casos, a simulação costuma abranger outras etapas do processo além da separação CO_2/CH_4 propriamente dita, como a operação de bombas, trocas de calor, purificações prévias, etc. A fim de exemplificar estudos que seguem essa linha de simulação, alguns trabalhos são explicitados a seguir.

Seman *et al.* (2019) simularam a separação de uma mistura composta por CO_2 e CH_4 em um módulo de fibra oca contendo uma membrana polimérica. No modelo elaborado, consideraram que a composição da corrente de alimentação e de permeado fosse uniforme ao longo do módulo, obtendo-se dessa forma um sistema de equações mais simples de ser resolvido. Os resultados do modelo foram comparados com dados operacionais e observou-se que o modelo foi capaz de prever muito bem a pureza e a recuperação de CH_4 no retentado. No entanto, na predição de outros parâmetros, o modelo gerou erros significativos.

Já Janusz-Cygan, Jaschik e Tanczyk (2021) elaboraram um modelo mais sofisticado, composto por equações diferenciais ordinárias de primeira ordem e equações

algébricas. Os autores buscaram simular a separação de CO₂ e CH₄ em dois módulos de fibra oca diferentes, um com membrana de poliimida e outro com membrana de polissulfona. Os resultados do modelo conseguiram representar os dados experimentais da separação CO₂/CH₄ qualitativamente bem, mas apresentaram erros quantitativos significativos, especialmente em relação à concentração de CO₂ no retentado. Zito, Brunetti e Barbieri (2022) também elaboraram um modelo mais sofisticado, com equações diferenciais e algébricas. Nesse estudo, a separação de uma mistura contendo CO₂, CH₄ e H₂O em um módulo de fibra oca com membrana de polieterimida/poliimida foi analisada experimentalmente e por meio de simulação. Os resultados da simulação foram validados com dados experimentais e, a partir do modelo validado, foram simulados dois arranjos diferentes para produção de biometano. Os arranjos simulados predisseram purezas de CH₄ acima de 96% e recuperação acima de 90%.

Spitzer, Miltner e Harasek (2019) e Haider *et al.* (2018) já reportam o uso de *softwares* comerciais em conjunto com modelos personalizados. Spitzer, Miltner e Harasek (2019) usaram o *software* Aspen Plus para simular a planta como um todo e, para simular o funcionamento do módulo da membrana, usaram um modelo desenvolvido na Universidade Técnica de Viena. As influências de parâmetros como a seletividade e a área da membrana foram analisadas por meio das simulações. Os resultados obtidos pelas simulações foram comparados com dados de uma planta real e, a partir dessas comparações, foi constatada a possibilidade de otimização da performance do processo. Haider *et al.* (2018), por outro lado, integraram um modelo próprio, desenvolvido na Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia, com o *software* Aspen Hysys. Nesse estudo, foi utilizado um módulo de fibra oca com membranas de carbono sintetizadas pelos próprios autores. Os pesquisadores realizaram experimentos em pequena escala e avaliaram, por meio de simulações, como seria a performance da operação em escala piloto. Na sequência, os autores ainda reportam a produção de biometano na escala piloto e relatam que a performance operacional nessa escala foi quase similar e às vezes até melhor do que os valores simulados, produzindo-se biometano com pureza de 96% e recuperações entre 96 e 98%.

Por fim, Seong *et al.* (2020) realizaram um amplo estudo sobre a produção de biometano, envolvendo experimentos em escala de laboratório, simulações e

operações em planta piloto. O módulo estudado foi um módulo de fibra oca com membranas assimétricas de polissulfona. No trabalho, foram realizados experimentos laboratoriais cujos resultados foram usados para alimentar um modelo sofisticado, levando em consideração fatores como a variação de pressão. Com base nas simulações, foi construída uma planta piloto que, a fim de ser otimizada, ainda foi estudada variando-se parâmetros operacionais. Por fim, com o processo otimizado, relatou-se pureza e recuperação de CH₄ acima de 98% e pureza e recuperação de CO₂ acima de 97%. Com isso, atingiram-se os requerimentos necessários para se usar biometano como combustível veicular e, além disso, obteve-se CO₂ com qualidade para ser usado em processos de captura e uso de carbono.

2.6 Adsorção com Modulação de Pressão

Basicamente, a Adsorção com Modulação de Pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*) é um processo de separação de gases no qual uma corrente gasosa flui através de um sólido poroso e determinados componentes ficam retidos na superfície desse sólido, enquanto outros componentes não. Dessa forma se dá a separação desses componentes, gerando uma corrente gasosa purificada ao final do processo. O fenômeno de “ficar retido na superfície” é o que se chama de adsorção, processo que rege o funcionamento do método PSA. Na adsorção, o componente que fica retido na superfície é chamado de adsorvato, enquanto o sólido poroso é chamado de adsorvente. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 1987)

2.6.1 Histórico breve

Os primeiros registros associados aos processos PSA foram as patentes de D. Finlayson e A. J. Sharp, em 1930, R. L. Hasche e W. N. Dargan, em 1931, e G. A. Perley, em 1933. Alguns anos mais tarde, entre 1953 e 1954, H. Kahle delineou, em seus estudos, atributos essenciais para a realização de um processo PSA. No final da década de 1950, foi desenvolvido por R. M. Milton um método de produção de um material (zeólitas sintéticas) que apresentava propriedades úteis para realização do processo PSA e, no mesmo período, C. W. Skarstrom, concomitantemente com P. Guerin de Montgareuil e D. Domine, patentearam diferentes rotas para realização do processo PSA. Nessa época, o objetivo dos pesquisadores da área era desenvolver um método para separar os componentes do ar alternativo ao usado até então, *i.e.*, a

separação criogênica, e as patentes de Skarstrom e Guerin-Domine atingiram satisfatoriamente esse objetivo. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 1987).

As aplicações do PSA se mantiveram limitadas à separação do oxigênio e do nitrogênio a partir do ar até 1990, quando pesquisadores reportaram a viabilidade de usar processos PSA para a remoção de compostos orgânicos voláteis do ar. A partir daí, várias modificações e *upgrades* têm sido feitos em processos PSA, desenvolvendo aplicações para vários propósitos. De fato, atualmente, a tecnologia PSA é amplamente implementada para secagem do ar, purificação e separação de hidrocarbonetos e purificação de biogás. (SHAH *et al.*, 2021)

2.6.2 Princípios de funcionamento

O processo de adsorção funciona como uma reação de equilíbrio, na qual ocorre um equilíbrio entre a substância na fase gasosa e a substância quando adsorvida. Assim, a adsorção de determinado componente vai acontecer até que o equilíbrio seja atingido, cenário no qual a quantidade de substância adsorvida transferida para a fase gasosa se iguala à quantidade de substância na fase gasosa que é adsorvida.

Além de ser influenciado por fatores associados ao equilíbrio, o processo PSA também é influenciado por fatores cinéticos. Esses fatores são relevantes quando existem, em uma mistura, duas substâncias que são adsorvidas, mas a taxa de adsorção delas é diferente, ou seja, uma delas é adsorvida mais rapidamente do que a outra. Essa taxa de adsorção costuma ser satisfatoriamente representada pelo modelo de Força Motriz Linear, dado pela Equação 9. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

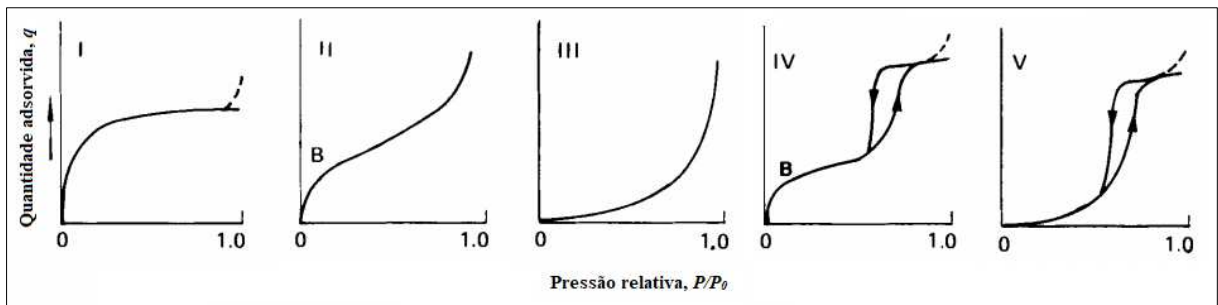
$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k(q - \bar{q}) \quad (9)$$

Na Equação 9, k é uma constante de proporcionalidade, q é a razão, no estado de equilíbrio, entre a massa adsorvida e a massa de adsorvente e \bar{q} é a razão entre a massa adsorvida e a massa de adsorvente ao longo do tempo.

Nos processos de adsorção, q varia conforme a pressão parcial do adsorvato na fase gasosa e a temperatura de operação. Quando a temperatura é mantida constante ao

longo do processo, a função que descreve q se torna dependente apenas da pressão parcial do adsorvato na fase gasosa e, nessa condição, essa função passa a ser chamada de isoterma de adsorção. As formas tipicamente observadas dessas isotermas podem ser classificadas em 5 tipos, como ilustrado na Figura 2.7. Nessa figura, P/P_0 representa a razão entre a pressão parcial do adsorvato na fase gasosa (P) e sua pressão de vapor de saturação (P_0). Nos processos PSA, as isotermas mais comuns são as do tipo 1 e 2. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 1987)

Figura 2.7 - Os 5 tipos das isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de Yang (1987)

Em pressões parciais suficientemente baixas, o formato da isoterma de adsorção se aproxima de uma reta. Nesses casos, a Lei de Henry, explicitada na Equação 10, é comumente usada para representar o comportamento do sistema. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

$$q = Kp \quad (10)$$

Nessa expressão, K é a constante de Henry e p é a pressão parcial da substância na fase gasosa. Já para pressões parciais mais altas, o formato das isotermas se torna não-linear e, nesses casos, modelos diferentes do de Henry são necessários para representar a função. Dentre os diferentes modelos que já foram elaborados, vale destacar dois: o de Langmuir e o de Freundlich. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

No modelo de Langmuir assume-se que o sistema de adsorção está em um equilíbrio dinâmico, no qual a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação, sendo o mais utilizado para a correlação de dados em processos de separação (YANG, 1987). O modelo está ilustrado na Equação 11.

$$\frac{q}{q^*} = \frac{ap}{1 + ap} \quad (11)$$

Nessa expressão, a é uma constante diretamente relacionada com a constante de Henry (K) e q^* é a concentração máxima de adsorvato no adsorvente. Esse modelo é compatível com a Lei de Henry, já que em pressões parciais muito baixas o denominador se aproxima de 1, resultando na expressão $q = a p q^*$. Nesse cenário, a expressão apresenta o mesmo formato linear que a Lei de Henry, onde $K = a q^*$. Além disso, percebe-se que, para grandes valores de p , o numerador se iguala ao denominador, resultando em $q = q^*$. Esse modelo se tornou amplamente aceito como a base para a maioria dos estudos qualitativos ou semiquantitativos de sistemas PSA. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Já o modelo de Freundlich, representado na Equação 12, é um modelo alternativo que também é usado para representar isotermas do tipo 1. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

$$q = bp^{1/n} \quad (12)$$

Nessa expressão, n é um número maior que 1 e b é uma constante. Essa equação consegue representar o comportamento de vários sistemas, englobando uma ampla variedade de condições. Existe também uma forma combinada da equação de Freundlich e Langmuir, conforme representado pela Equação 13. Essa expressão é puramente empírica e não tem nenhuma base teórica. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

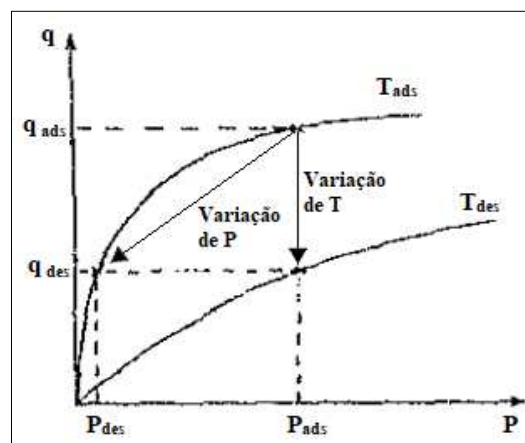
$$\frac{q}{q^*} = \frac{bp^{1/n}}{1 + bp^{1/n}} \quad (13)$$

2.6.3 O ciclo Skarstrom

O processo PSA, bem como todo processo de separação por adsorção, envolve duas etapas principais: a adsorção, durante a qual o adsorvato fica retido no adsorvente; e a regeneração (ou dessorção), durante a qual a substância inicialmente adsorvida é removida do adsorvente, recuperando a capacidade do sólido de adsorver novas substâncias. O gás efluente produzido ao final do processo PSA é comumente chamado de produto refinado, corrente da qual as substâncias mais fortemente adsorvidas foram removidas. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 1987)

Como já foi mencionado, o processo de adsorção funciona como uma reação de equilíbrio e, como tal, pode ser influenciado por variações nas condições operacionais. Isso significa dizer que, a depender das condições operacionais, o equilíbrio entre a fase gasosa e a fase adsorvida pode ser alterado, favorecendo a presença do componente em uma determinada fase. Nesse sentido, a dessorção acontece pela variação da pressão parcial do adsorvato na fase gasosa e/ou da temperatura de operação, de forma a deslocar esse equilíbrio num sentido que diminua a quantidade de substância no estado adsorvido e aumente sua quantidade na fase gasosa. Mais precisamente, a dessorção acontece com a diminuição da pressão total ou com o aumento da temperatura. O processo de dessorção é ilustrado graficamente na Figura 2.8. Nessa figura, as curvas representam isotermas.

Figura 2.8 - Representação gráfica do processo de dessorção quando ocorre variação de temperatura ou de pressão

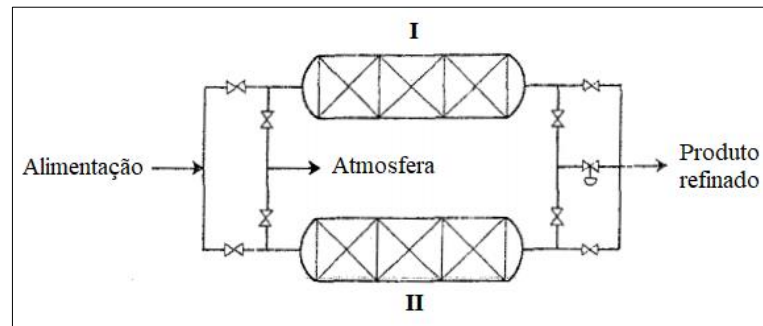


Fonte: adaptado de Ruthven, Farooq e Knaebel (1994)

A principal característica do processo PSA é que a etapa de dessorção acontece com a variação de pressão, sendo essa a grande vantagem desse processo, já que a pressão pode ser alterada de maneira muito mais rápida do que a temperatura. Com isso, tomando como referência outros métodos de separação baseados na adsorção, a operação do processo PSA acontece a uma velocidade muito maior. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

O ciclo Skarstrom, na sua forma mais simples, é um dos modos pelo qual a separação das substâncias em uma mistura gasosa pode acontecer em um processo PSA. Esse ciclo utiliza duas colunas de adsorção, como mostrado na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Representação da montagem do ciclo Skarstrom



Fonte: adaptado de Ruthven, Farooq e Knaebel (1994)

As etapas que compõem o ciclo são as seguintes:

1. Pressurização;
2. Adsorção;
3. *Blowdown* contracorrente;
4. Purga contracorrente;

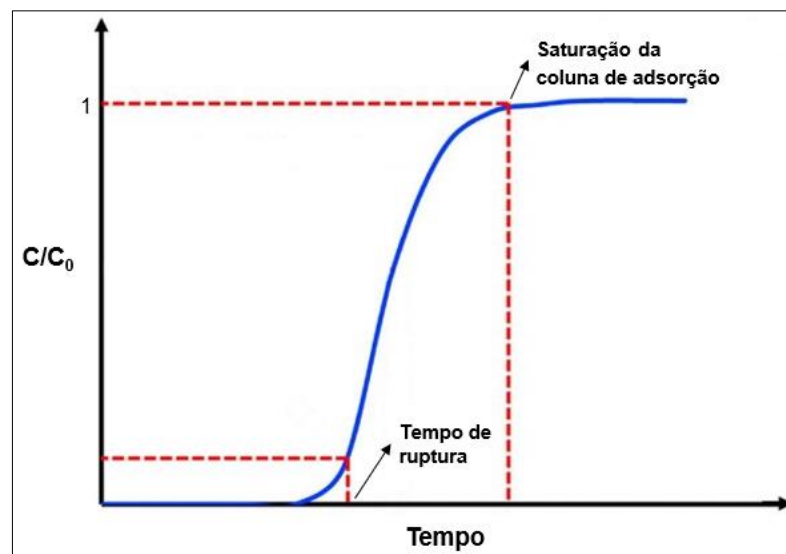
Na pressurização, a coluna II é alimentada até atingir a pressão de operação e, enquanto isso, a coluna I passa pelo *blowdown* contracorrente, etapa que consiste em conectar a coluna I, a alta pressão, com a atmosfera, gerando um fluxo contracorrente de gás e, ao mesmo tempo, despressurizando a coluna. A próxima etapa pela qual a coluna II passa é a adsorção. Nessa etapa, o componente mais fortemente adsorvido fica retido na coluna e a corrente de gás efluente, rica do componente menos adsorvido, deixa a coluna a uma pressão pouco menor do que a pressão de alimentação (há uma pequena perda de pressão). Parte do efluente que deixa a coluna II é coletada como produto refinado e outra parte é usada para a purga contracorrente na coluna I. A etapa de purga, por sua vez, consiste em fazer o produto refinado fluir pela coluna no sentido contracorrente. Por fim, após a purga da coluna I, o processo se reinicia, com a coluna I entrando na pressurização enquanto a coluna II passa pelo *blowdown* contracorrente. Tudo isso é realizado por meio de um preciso controle de válvulas. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

É importante destacar que a ideia por trás da etapa de purga é limpar o volume dos poros e assegurar que, pelo menos a parte final da coluna, pela qual o produto purificado passará, esteja livre de impurezas. Assim, quanto maior o fluxo de gás na etapa de purga, maior será a pureza do produto. Em contrapartida, há uma diminuição

na quantidade de produto recuperado, já que o que se usa na purga é o próprio produto purificado. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Vale salientar que, antes de operar processos PSA, é importante ter um entendimento do comportamento dinâmico do fluido ao percorrer a coluna de adsorção, sendo esse comportamento influenciado por fatores cinéticos e de equilíbrio. Nesse sentido, realizam-se experimentos a fim de se obter a denominada curva de ruptura, uma curva que traz informações sobre a composição do efluente, na saída da coluna de adsorção, ao longo do tempo. No eixo da ordenada da curva de ruptura geralmente se representa a concentração do componente ou a razão entre a concentração da saída e da alimentação. No eixo da abscissa, representa-se o tempo decorrido. A Figura 2.10 ilustra uma curva de ruptura para um único componente. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SHAH *et al.*, 2021)

Figura 2.10 - Curva de ruptura para um único componente



Fonte: adaptado de Shah *et al.* (2021)

Na Figura 2.10, C representa a concentração do componente na saída da coluna e C_0 representa a concentração do componente na corrente de alimentação. Com essa curva, é possível saber, por exemplo, quanto tempo leva para determinado componente começar a sair da coluna (denominado como tempo de ruptura) e, além disso, como a concentração desse componente varia no efluente conforme o tempo passa. Quando o componente preencheu completamente os poros do adsorvente, diz-se que o adsorvente está saturado. Nessa situação a razão C/C_0 se iguala a um,

indicando que nada mais está sendo retido pela coluna de adsorção. (SHAH *et al.*, 2021)

2.6.4 Parâmetros operacionais

Para avaliar a performance de um processo PSA, existem diferentes parâmetros operacionais que podem ser usados. Destacam-se aqui a pureza, a recuperação e o tempo de ruptura.

A pureza está relacionada com a concentração dos componentes no produto final gerado. Quanto maior for a concentração do componente desejado no produto final, maior será o nível de pureza desse produto. Esse parâmetro pode ser calculado pela razão entre a vazão molar de saída do componente desejado e a vazão molar de saída total, para o mesmo tempo de operação. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

A recuperação, por outro lado, está relacionada com a quantidade de componente desejado que se obtém após o processo. No caso do PSA, a perda está vinculada principalmente à etapa de purga, na qual o produto purificado é consumido no próprio processo que o gera. Esse parâmetro pode ser calculado pela razão entre a quantidade de componente que entrou no processo, em um determinado tempo, e a quantidade de componente que foi produzido pelo processo, nesse mesmo intervalo de tempo. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Por fim, o tempo de ruptura é o tempo que demora entre o momento em que o componente entra na coluna e o momento no qual a concentração desse componente no efluente da coluna começa a aumentar. Esse parâmetro é muito importante para se definir o tempo de duração da etapa de adsorção do ciclo PSA. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SHAH *et al.*, 2021)

2.6.5 Aplicações

EBA e GIE (2021) explicitam que, na Europa, a tecnologia PSA está entre as mais usadas nas plantas de produção de biometano em larga escala. No entanto, dados operacionais dessas plantas, como adsorventes usados, vazões, composições, número de colunas, etapas do ciclo PSA, pureza e recuperação, dificilmente são

disponibilizados ao público. Não obstante, alguns estudos reportam dados interessantes. Mergenthal *et al.* (2022) e Abd *et al.* (2021) apresentam informações operacionais sobre algumas plantas de larga escala. Os estudos trazem informações sobre a capacidade de alimentação, a vazão de biometano produzido e o tipo de substrato usado na geração de biogás. Conforme reportado nos estudos, a capacidade de alimentação das plantas varia entre 350 e 2000 Nm³ h⁻¹, a vazão de biometano produzido varia entre 192 a 1087 Nm³ h⁻¹ e alguns dos tipos de substratos usados são dejetos de animais, resíduos alimentares, resíduos municipais e colheitas próprias para esse fim. De certa forma, esses dados ratificam os resultados obtidos nos estudos de Cucchiella, D'Adamo e Gastaldi (2019) e Ferella *et al.* (2019) que, avaliando a viabilidade econômica de plantas de biometano, constataram já ser possível estabelecer um negócio financeiramente sustentável cujas produções de biometano estejam próximas a 200 Nm³ h⁻¹.

Ao contrário das operações em larga escala, operações de pequena escala são amplamente reportadas e detalhadas na literatura. Para esses casos, informações como pureza, recuperação, vazões, composições, adsorventes usados e configurações do processo PSA são encontradas. Santos, Grande e Rodrigues (2013) realizaram experimentos PSA com apenas uma coluna, cinco etapas por ciclo, Zeólita 13X como adsorvente e vazão de alimentação de 1,84 SLPM (sigla para *Standard liter per minute*, ou seja, litros por minuto nas condições de 273,15 K e 1 bar). Sob essas condições, os autores conseguiram produzir biometano com pureza acima de 97% e recuperação de 64%. No estudo, os autores salientam que recuperações maiores poderiam ser obtidas usando duas colunas de adsorção e alterando algumas etapas do ciclo e, de fato, são reportadas recuperações mais altas em estudos que utilizaram duas colunas em seus processos. Arya *et al.* (2015) realizaram seus experimentos com quatro adsorventes diferentes, duas colunas, quatro etapas por ciclo e vazão de alimentação de aproximadamente 2 NLPM (sigla para *Normal liter per minute*). Nesse estudo, a etapa de *blowdown* aconteceu a pressões menores do que a pressão atmosférica, caracterizando um processo denominado de Adsorção com Modulação de Vácuo (VSA - *Vacuum Swing Adsorption*). No estudo, o adsorvente que apresentou melhor performance conseguiu gerar biometano com pureza acima de 99% e recuperação acima de 85%. Canevesi *et al.* (2018) realizaram experimentos com o adsorvente CMS KP 407, duas colunas, seis etapas por ciclo e vazão de alimentação

de 0,7 SLPM. Nesse estudo, dois tempos diferentes para a etapa de adsorção foram adotados e, para ambos, biometano com pureza acima de 99% e recuperação acima de 90% foi produzido. Abd *et al.* (2023), em seus experimentos, adotaram UiO-66 como adsorvente, duas colunas, quatro etapas por ciclo e vazão de alimentação de 55 L min⁻¹. Sob essas condições, conseguiram produzir biometano com pureza de 98,2% e recuperação de 94,68%.

Além desses trabalhos, Abd *et al.* (2021) e Chouikhi *et al.* (2020) reportam vários outros estudos que envolveram experimentos com processos PSA. Os autores levantaram informações sobre pureza, recuperação, vazão de alimentação, adsorventes usados, entre outras. Chama atenção o fato de que, dentre os trabalhos levantados, alguns apresentam vazões de alimentação bem elevadas, podendo ser enquadrados como operações de escala piloto ou mesmo semi-industrial, todos apresentando tanto altas purezas quanto altas recuperações.

Existem também trabalhos experimentais mais inovadores, que exploram a eficiência de novos adsorventes e até mesmo desenvolvem novas configurações para o processo PSA. Golmakani, Nabavi e Manovic (2021) sintetizaram e caracterizaram um novo grânulo polimérico poroso a fim de usá-lo como adsorvente na separação CO₂/CH₄. Nesse estudo, a fim de aumentar a recuperação geral e a pureza de CO₂, os pesquisadores fizeram experimentos PSA em uma configuração com dois pares de colunas. Nessa configuração, o gás residual gerado na etapa de *blowdown* do primeiro par era usado para alimentar o segundo. Usando os dois pares de colunas, os autores conseguiram produzir biometano com pureza e recuperação próximas a 90%, bem como conseguiram produzir uma corrente rica em CO₂ com pureza próxima de 80%. Esse trabalho, além de estudar um novo adsorvente, enquadra-se também como um estudo dentro da área de produção de bioenergia com captura e armazenamento de carbono, um tema muito relevante diante da necessidade de redução de emissões de CO₂ discutida no Acordo de Paris (UNFCCC, 2015). Ademais, Abd *et al.* (2022), Ferella *et al.* (2019) e Surra *et al.* (2022) estudaram a aplicação de materiais renováveis como adsorventes. Abd *et al.* (2022) estudaram a aplicação de grãos de café usados e Ferella *et al.* (2019) de cinzas produzidas em uma planta termelétrica movida a carvão. Nesses trabalhos, ambos conseguiram produzir biometano com pureza acima de 97% e recuperação acima de 95%. Surra *et*

al. (2022), por fim, estudaram o uso de espigas de milho como adsorvente, mas não realizaram experimentos PSA completos. No entanto, obtiveram as isotermas de adsorção e as curvas de ruptura, tanto para o CO₂ quanto para o CH₄, assim apresentando dados relevantes que dão suporte para um futuro *design* de um processo PSA.

Em relação a estudos que exploram novas configurações para a operação do processo PSA, Abd, Othman e Helwani (2023b) reporta um esquema no qual, ao invés de colunas, usam-se placas. No caso, essas placas se conectam em série e estão em contato direto, de forma a possibilitar uma troca de calor significativa entre elas. Os experimentos PSA foram realizados com quatro etapas em cada ciclo e, como adsorvente, foram estudados borra de café bruta e UiO-66. Foi investigada a ordem dos adsorventes nos compartimentos, a pressão de operação e a composição do biogás de entrada e os resultados mostraram que adicionar uma pequena porção de UiO-66 antes da borra de café melhora a performance do sistema, fazendo-o entregar uma pureza de 99,99% e recuperação de 69,6%.

2.6.6 Modelagem

A fim de analisar a dinâmica do processo PSA e conseguir prever seus resultados, modelos computacionais são muito úteis. Esses modelos levam em consideração parâmetros como a vazão de entrada da corrente gasosa, as composições dessa corrente, as propriedades do adsorvente, as dimensões da coluna de adsorção, a pressão e a temperatura da operação. Por meio desses modelos, é possível obter resultados importantes para analisar a performance do processo como um todo.

Um modelo mais robusto leva em consideração o balanço de matéria, de momento e de energia, bem como as isotermas de equilíbrio dos componentes e suas taxas de adsorção (YANG, 1987). Já em um modelo mais simplificado, é possível considerar que o sistema opera de forma isotérmica e que não há perda de carga, deixando de ser necessário aplicar o balanço de energia e de momento. Nesse caso, para modelar o processo, são necessários o balanço de matéria, a isoterma de adsorção e a taxa de adsorção.

Um modelo simplificado foi elaborado por Hassan, Ruthven e Raghavan (1986) e, com ele, os autores evidenciaram que os resultados obtidos descreviam bem a tendência do que era observado experimentalmente. Já em relação a modelos mais robustos, muitos estudos aplicados à separação CO₂/CH₄ são reportados.

Abd, Othman e Helwani (2023a) elaboraram e validaram um modelo e, por meio dele, fizeram um estudo de sensibilidade, analisando o que acontecia com o processo quando variavam-se a vazão de entrada, a temperatura externa da coluna e a pressão de operação. Além disso, estudaram três formas diferentes de representar a taxa de adsorção, avaliando o que acontecia com os resultados a depender do modelo escolhido.

Abd *et al.* (2023), com auxílio do *software Aspen Adsorption*, implementaram e validaram um modelo e, posteriormente, fizeram um estudo de otimização com o objetivo de maximizar a pureza e a recuperação de biometano variando-se parâmetros operacionais. No caso, os parâmetros foram a temperatura ambiente, a composição do gás de entrada e a razão entre o comprimento e o diâmetro da coluna. O resultado obtido pela otimização foi validado pelo modelo.

Abd *et al.* (2022), estudando a performance de um processo PSA, elaboraram um modelo e, por meio dele, analisaram o comportamento térmico do sistema. O modelo desenvolvido apresentou resultados precisos na predição da performance do processo PSA e na representação do perfil de temperatura. Abd, Othman e Helwani (2022) também elaboraram e validaram um modelo e, com ele, estudaram a influência de vários parâmetros na performance do sistema. Analisaram como a composição do gás de entrada influenciava o tempo de ruptura e a queda de pressão; avaliaram como as propriedades do gás de entrada se modificavam variando sua composição; e analisaram a influência que impurezas presentes no gás de entrada causavam na pureza e na recuperação do biometano.

2.7 Simulação computacional

De forma geral, para projetar processos químicos em larga escala deve ser realizada uma série de cálculos, englobando muitas variáveis. Nesses casos, o uso de um simulador torna possível variar condições e avaliar o que acontece com o processo,

sendo uma forma econômica e segura de projetar. Na literatura, conforme apresentado nos tópicos 2.5.8 e 2.6.6, são reportados vários trabalhos que simulam a purificação de biogás por meio do processo PSA e da separação por membranas.

Esses trabalhos mostram como ferramentas de simulação podem ser aplicadas, sendo usadas para entender melhor como determinados parâmetros operacionais influenciam a performance dos processos e, além disso, para projetar operações de grandes escalas a partir de dados experimentais de pequenas escalas. Ademais, esses trabalhos também mostram o que está por trás das ferramentas de simulação, percebendo-se, na realidade, que simular processos consiste em resolver um sistema de equações que descreve matematicamente um determinado fenômeno.

De forma geral, pelos trabalhos analisados nos tópicos 2.5.8 e 2.6.6, observa-se que dois tipos de ferramentas de simulação são usados. Um deles é o tipo comercial, *i.e.*, um simulador bem estabelecido no mercado que precisa de uma licença para ser usado. Nos trabalhos analisados, foram usados recorrentemente simuladores da empresa AspenTech, como o Aspen Plus (MEDRANO *et al.*, 2020; SPITZER; MILTNER; HARASEK, 2019), o Aspen Adsorption (ABD *et al.*, 2023; ABD; OTHMAN; HELWANI, 2021) e o Aspen HYSYS (HAIDER *et al.*, 2018), e o simulador gPROMS (ABD; OTHMAN; HELWANI, 2023a), da empresa Siemens PSE. O outro tipo de ferramenta de simulação usado é o tipo autoral, *i.e.*, simuladores elaborados pelos próprios autores dos trabalhos ou elaborados previamente por algum outro grupo de pesquisa acadêmica. Na realidade, o que se denomina por “simulador” nesse caso é apenas um método para se resolver o sistema de equações que descreve o fenômeno estudado. O que se observa nos trabalhos analisados é que, para resolver os sistemas mais complexos, envolvendo equações diferenciais, necessita-se de métodos numéricos e, para implementá-los, comumente se usam linguagens de programação. (CHOUIKHI *et al.*, 2020; JANUSZ-CYGAN; JASCHIK; TAŃCZYK, 2021)

As linguagens de programação se inserem dentro do grupo das linguagens formais, ou seja, linguagens criadas por pessoas para aplicações específicas. Outros exemplos de linguagens formais são a linguagem matemática, útil para denotar relações entre números e símbolos, e a linguagem química, útil para representar substâncias e reações químicas. Basicamente, o que caracteriza uma linguagem

formal é a existência de regras específicas que precisam ser seguidas a fim de que a informação possa ser transmitida. Por exemplo, “ $2+2=4$ ” segue as regras da linguagem matemática, enquanto “ $2+\$=5,6$ ” não. Da mesma forma, uma linguagem de programação possui suas próprias regras sintáticas e, por meio delas, é possível descrever processos computacionais, *i.e.*, uma sequência de passos que uma máquina consegue performar a fim de realizar uma tarefa. (HOROWITZ, 1984; WENTWORTH *et al.*, 2020)

Atualmente existem várias linguagens de programação e, a depender de suas particularidades, elas podem ser mais ou menos populares entre os usuários de forma geral. Nos últimos anos, a linguagem Python vem se tornando muito popular, sendo rankeada como a linguagem mais popular de 2020, 2021 e 2022, de acordo com o PYPL (PYPL, 2023), e a mais popular desde outubro de 2021 até o presente mês (abril de 2023), de acordo com o Tiobe Index (TIOBE, 2023). Maiores detalhes sobre essa linguagem são apresentados no tópico a seguir.

2.7.1 Python

Python é uma linguagem de alto nível e, como pode ser inferido pelo próprio nome, existem também linguagens de baixo nível. Basicamente, a diferença é que as linguagens de baixo nível utilizam 0's e 1's como símbolos enquanto as linguagens de alto nível utilizam palavras. Vale ressaltar que os computadores só conseguem executar programas escritos em linguagens de baixo nível e, dessa forma, programas escritos em linguagens de alto nível precisam ser traduzidos antes de serem executados. Em Python, a ferramenta que faz a tradução da linguagem de alto nível para a de baixo nível é chamada de Interpretador Python. (WENTWORTH *et al.*, 2020)

Existem duas formas de utilizar o interpretador: no modo imediato e no modo *script*. No modo imediato, o usuário escreve os comandos e o interpretador mostra o resultado logo em seguida. Por exemplo, quando o usuário digita $2 + 2$ e aperta a tecla Enter, o interpretador avalia a expressão e dá o resultado, conforme ilustrado na Figura 2.11. Trabalhar nesse modo é conveniente quando se deseja testar pequenos pedaços de código pois o usuário recebe uma resposta imediata, como se estivesse trabalhando nos problemas em uma folha de rascunho. (WENTWORTH *et al.*, 2020)

Figura 2.11 - Ilustração do Interpretador Python em funcionamento

```

Python Interpreter
*** Python 3.1.2 (r312:79149, Mar 21 2010, 00:41:52) [MSC v.1500 32 bit (Intel)] on win32. ***
>>> 2+2
4
>>>
  
```

Comando escrito pelo usuário

Resposta retornada pelo interpretador

Fonte: adaptado de Wentworth *et al.* (2020)

O símbolo `>>>` é chamado de *prompt* do Python e ele aparece para indicar que o interpretador está pronto para receber um comando do usuário. Depois que o interpretador retorna uma resposta, um novo *prompt* aparece na linha seguinte, indicando que ele está pronto para um novo comando. (WENTWORTH *et al.*, 2020)

Já no modo *script*, o usuário escreve vários comandos em um único arquivo e usa o interpretador para executar, de uma só vez, todos os comandos nesse arquivo. Esse tipo de arquivo, contendo uma sequência de comandos capazes de serem interpretados por um computador, é chamado de programa. (WENTWORTH *et al.*, 2020)

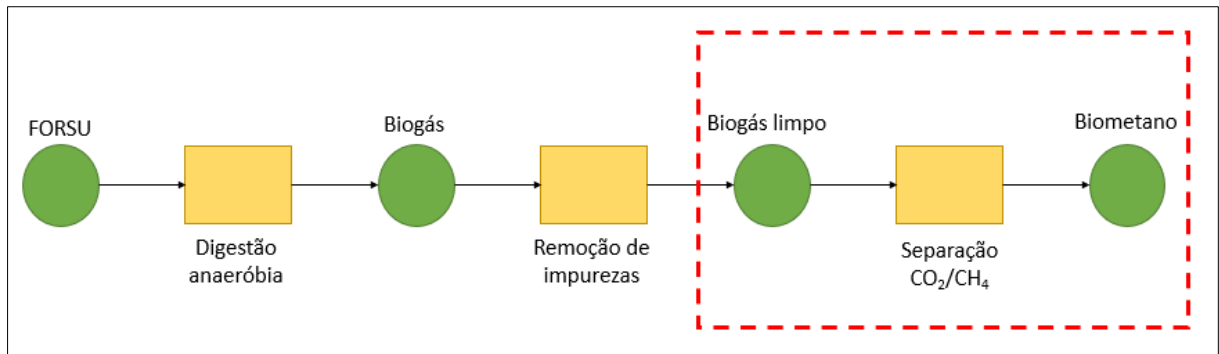
De forma geral, é possível categorizar os comandos que podem ser executados por um computador em cinco grupos, existentes em praticamente qualquer linguagem de programação. São eles comandos de entrada, de saída, matemáticos, de execução condicional e de repetição. Os comandos de entrada são voltados para receber informações do teclado, de arquivos ou de algum dispositivo, como um sensor; os de saída mostram dados na tela ou podem enviar dados para um arquivo ou um equipamento; comandos matemáticos são voltados para realizar operações matemáticas básicas, conforme ilustrado na Figura 2.11; os de execução condicional conseguem verificar se determinadas condições são atendidas e, a partir dessa verificação, executar uma sequência definida de comandos arbitrários; e, por fim, os comandos de repetição realizam um conjunto de comandos arbitrários repetidamente. Vale ressaltar que, antes de ser executado, esse último tipo de comando também verifica uma condição, realizando o conjunto de comandos arbitrários repetidamente até que essa condição não seja mais atendida. (WENTWORTH *et al.*, 2020)

Basicamente, esses são os tipos de comando que compõe qualquer programa, independente do quão complexo ele seja. Assim, percebe-se que a tarefa de programar consiste em dividir uma tarefa grande em pequenas tarefas, até que essas sejam simples o suficiente para que possam ser executadas pelos tipos básicos de comando existentes. (WENTWORTH *et al.*, 2020)

3 SIMULAÇÃO

A Figura 3.1 mostra um fluxograma compilado da produção de biometano a partir da FORSU e a linha tracejada destaca a etapa do processo contemplada para simulação no presente estudo.

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado da produção de biometano a partir da FORSU



Fonte: autoria própria

O presente tópico está dividido em três partes. A primeira traz detalhes de como a simulação da separação por membranas foi elaborada; a segunda traz detalhes de como a simulação do processo PSA foi elaborada; e a última apresenta informações de como foi realizada a comparação das duas tecnologias.

3.1 Simulação da separação por membranas

A simulação do processo de separação por membranas foi feita considerando-se a alimentação de uma mistura gasosa composta por CO_2 e CH_4 em um módulo de fibra oca contendo uma membrana polimérica.

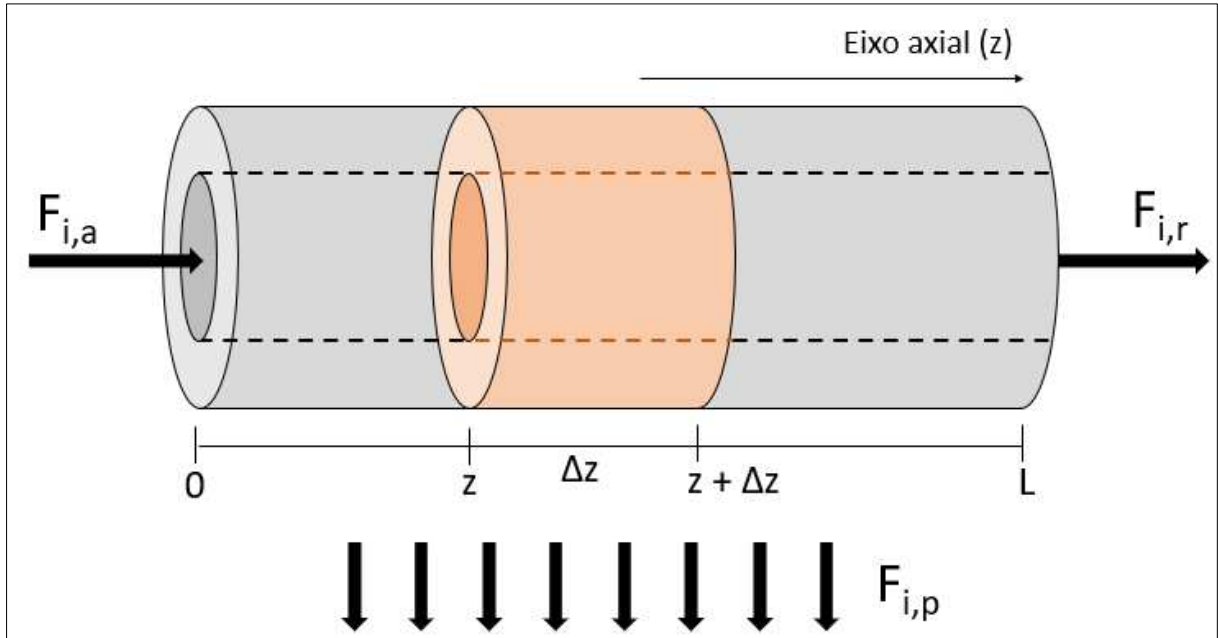
Sob essas considerações, a simulação desse processo foi organizada em três etapas. Na primeira, realizou-se a modelagem do módulo da membrana, ou seja, a descrição matemática do processo de separação; na segunda, a lógica de resolução das equações resultantes da modelagem foi explicitada; na terceira, foram definidos os dados de entrada usados para simular o processo. Cada uma dessas etapas está detalhadamente descrita nos tópicos a seguir.

3.1.1 Modelagem do módulo de fibra oca

Para representar matematicamente o processo de separação de uma mistura gasosa em um módulo de fibra oca, considera-se que a corrente de alimentação flui no interior

da membrana e que a corrente de permeado flui perpendicularmente à corrente de alimentação, configuração denominada de fluxo cruzado. Para um módulo de comprimento L , a Figura 3.2 ilustra o processo.

Figura 3.2 – Ilustração do processo de separação por membranas em um módulo de fibra oca



Fonte: autoria própria

Nessa figura, $F_{i,a}$, $F_{i,r}$ e $F_{i,p}$ representam a vazão do componente i na alimentação, no retentado e no permeado, respectivamente. No decorrer do processo de separação, a vazão do componente i que entra varia ao longo do eixo axial devido à permeação desse componente através da membrana.

Sabe-se que a equação do balanço de componente em um sistema pode ser representada pela Equação 14. (LUYBEN, 1999)

$$\text{Vazão molar de } i \text{ que entra} - \text{Vazão molar de } i \text{ que sai} + \text{Taxa molar de formação de } i = \text{Variação molar de } i \text{ no sistema} \quad (14)$$

No processo de separação em análise, como o termo *Taxa molar de formação de i* é nulo já que não ocorre nenhuma reação no interior da membrana, a equação do balanço de componente passa a ser representada pela Equação 15.

$$\text{Vazão molar de } i \text{ que entra} - \text{Vazão molar de } i \text{ que sai} = \text{Variação molar de } i \text{ no sistema} \quad (15)$$

A fim de descrever matematicamente cada um dos termos dessa expressão, toma-se o volume contido no trecho Δz da Figura 3.2 como o volume de controle do sistema,

denomina-se como $F_i(z)$ a vazão molar de i que entra no volume de controle, como $F_i(z + \Delta z)$ a vazão molar de i que sai do volume de controle e como ΔF_i a variação molar de i dentro do volume de controle. Assim, a equação do balanço do componente passa a ser explicitada pela Equação 16.

$$F_i(z) - F_i(z + \Delta z) = \Delta F_i \quad (16)$$

Para representar o termo $F_i(z + \Delta z)$ faz-se uso da aproximação da série de Taylor. Essa série, para uma função $f(x)$, é representada pela Equação 17.

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df}{dx} * (\Delta x) + \frac{d^2f}{dx^2} * \frac{(\Delta x)^2}{2!} + \dots \quad (17)$$

Quando Δx é muito pequeno, a série pode ser truncada depois do 1º termo derivativo, obtendo-se a Equação 18.

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df}{dx} * (\Delta x) \quad (18)$$

Assim, analogamente, o termo $F_i(z + \Delta z)$ pode ser representado conforme a Equação 19.

$$F_i(z + \Delta z) = F_i(z) + \frac{dF_i}{dz} * (\Delta z) \quad (19)$$

Já para representar o termo ΔF_i observa-se que, dentro do volume de controle, a variação da vazão molar corresponde exatamente à vazão do componente i que permeia a membrana no trecho Δz e, para membranas poliméricas, essa vazão pode ser representada pelo modelo sorção/difusão, explicitado na Equação 4. Assim, o termo ΔF_i pode ser representado conforme a Equação 20.

$$\Delta F_i = F_{i,p} \Big|_{\Delta z} = \frac{\Delta z}{L} * A * K_i * (P_p * y_{i,p} - P_a * y_{i,a}) \quad (20)$$

Nessa expressão, $F_{i,p} \Big|_{\Delta z}$ representa a vazão do componente i que permeia a membrana no volume de controle contido no trecho Δz , Δz representa o comprimento do volume de controle [m], L representa o comprimento total da membrana [m], K_i representa a permeância do componente i [$\text{Nm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$], calculada pela razão entre a permeabilidade do componente e a espessura da membrana, A representa a área efetiva de membrana no módulo [m^2], P_p e P_a representam, respectivamente, as pressões totais no permeado e na alimentação [bar] e $y_{i,p}$ e $y_{i,a}$ representam,

respectivamente, as frações molares do componente i no permeado e na alimentação [adimensional].

Substituindo as Equações 19 e 20 na Equação 16, obtém-se a Equação 21, equação que descreve matematicamente o processo de separação em análise.

$$\frac{dF_i}{dz} = -\frac{1}{L} * A * K_i * (P_p * y_{i,p} - P_a * y_{i,a}) \quad (21)$$

É importante destacar que, realizando uma análise dimensional da Equação 21, percebe-se que a unidade de vazão está sendo representada em $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ e, em contrapartida, o balanço de componente (Equação 15) expressa as vazões em unidade de mol tempo^{-1} . Ocorre que expressar o volume de matéria em Nm^3 significa expressar o volume para uma pressão e temperatura padrões. Nesse sentido, de acordo lei dos gases ideais ($P*V = n*R*T$), expressar uma quantidade de matéria em Nm^3 é fisicamente equivalente a expressar essa quantidade de matéria em mol. Assim, não há incompatibilidade em expressar as taxas do balanço de componente em $\text{Nm}^3 \text{tempo}^{-1}$.

3.1.2 Lógica computacional para simular a separação por membranas

Para simular a separação de uma mistura gasosa por membranas poliméricas em módulos de fibra oca, é necessário resolver a equação resultante do balanço de componente (Equação 21) e, no presente trabalho, isso é feito por meio do Método das Diferenças Finitas. Na lógica desse método, atribuem-se valores finitos ao comprimento infinitesimal dz da membrana e à variação infinitesimal da vazão no volume contido do trecho dz (dF_i). Assim, a equação diferencial que representa o balanço de componente é transformada em uma equação algébrica, conforme a Equação 22.

$$\frac{F_i(z + \Delta z) - F_i(z)}{\Delta z} = -\frac{1}{L} * A * K_i * (P_p * y_{i,p} - P_a * y_{i,a}) \quad (22)$$

Rearranjando os termos, obtém-se a Equação 23, uma expressão por meio da qual é possível calcular o valor da vazão do componente i no interior do módulo em um ponto arbitrário $z + \Delta z$.

$$F_i(z + \Delta z) = F_i(z) - \frac{\Delta z}{L} * A * K_i * (P_p * y_{i,p} - P_a * y_{i,a}) \quad (23)$$

Assim, para se conhecer a vazão de i em um ponto arbitrário $z + \Delta z$ faz-se necessário conhecer todos os termos do lado direito da Equação 23. É importante ressaltar que, nessa equação, a fração molar de i no interior da membrana ($y_{i,a}$) é a fração molar de i no ponto z .

Para exemplificar como a Equação 23 é usada para simular o processo é importante destacar inicialmente que o valor de $\Delta z / L$ é igual a 0,001, valor escolhido tomando-se como referência o trabalho de Zito, Brunetti e Barbieri (2022). Na realidade, dizer que $\Delta z / L$ é igual a 0,001 significa que o comprimento L da membrana foi dividido em 1000 partes, não se fazendo necessário conhecer nem o valor do comprimento L nem o valor de Δz . Ademais, para fins de identificação, o primeiro ponto do eixo axial ($z = 0$) será identificado como z_0 , o segundo ($z = \Delta z$) como z_1 , o terceiro ($z = 2 * \Delta z$) como z_2 e assim sucessivamente até o último ponto ($z = L$), z_{1000} .

No primeiro ponto do eixo axial (z_0), representando a entrada do módulo, os dados de entrada são definidos de forma que os únicos termos desconhecidos da Equação 23 são a fração molar de i no permeado ($y_{i,p}$) e a vazão no ponto z_1 ($F_i(z_1)$). Vale destacar que, na presente simulação, considera-se que a pressão no interior e no exterior da membrana são constantes.

Para conhecer o valor da fração molar de i no permeado, é necessário resolver um sistema de equações não-lineares, composto pelas Equações 24 e 25, onde n é o número total de componentes. No caso, a Equação 24 só precisa ser representada para $n - 1$ componentes, resultando em um sistema com n equações.

$$y_{i,p}|_{\Delta z} = \frac{F_{i,p}|_{\Delta z}}{\sum_{j=i}^n F_{j,p}|_{\Delta z}} \quad (24)$$

$$\sum_{j=i}^n y_{j,p} = 1 \quad (25)$$

Na Equação 24, o termo $F_{i,p}|_{\Delta z}$ é representado pela Equação 20. Na simulação elaborada no presente trabalho, considera-se que a mistura gasosa a ser separada é composta por dois componentes, CO_2 e CH_4 . Nesse sentido, o sistema não-linear a ser resolvido é composto por duas equações. Uma delas é a Equação 24 para um dos dois componentes que compõem a mistura gasosa, denominado aqui como

componente X, e a outra é a Equação 25. Ocorre que, nessa situação, essas equações podem ser rearranjadas formando uma única função quadrática, onde a variável desconhecida é a fração molar de X no permeado. Daí, resolvendo-se a função quadrática, obtém-se dois valores, fazendo-se necessário a implementação de uma lógica que selecione um deles.

Nessa lógica, estabelecem-se as seguintes condições: o valor precisa ser maior ou igual a zero, menor ou igual a 1 e precisa estar de acordo com as permeabilidades dos componentes na membrana, ou seja, se o componente X tem uma permeabilidade maior do que o componente Y, a fração molar do componente X no permeado precisa ser o maior dos dois valores obtidos pela solução da função quadrática (desde que atenda às condições anteriores).

A partir do valor da fração molar de X selecionada, calcula-se o valor da fração molar do outro componente da mistura pela Equação 25 e, dessa maneira, os valores das frações molares dos dois componentes no permeado se tornam conhecidos. Com isso, é possível calcular a vazão de CO₂ e de CH₄ ($F_i(z_1)$) pela Equação 23.

Na sequência, com base nos valores obtidos das vazões dos componentes no ponto z_1 , os valores das frações molares no interior da membrana ($y_{i,a}$) no ponto z_1 são calculados por meio da Equação 26.

$$y_{i,a}|_z = \frac{F_i|_z}{\sum_{j=i}^n F_j|_z} \quad (26)$$

Nesse momento retorna-se ao problema inicial, onde todas as variáveis do lado direito da Equação 23 são conhecidas no ponto (agora o ponto z_1), exceto as frações molares dos componentes no permeado. Pelo mesmo raciocínio descrito anteriormente obtém-se as vazões dos componentes no ponto z_2 ($F_i(z_2)$). Esse *loop* se repete até serem calculadas as vazões dos componentes no ponto z_{1000} , quando $z = L$, ponto que representa o final do comprimento da membrana. Assim, obtém-se as vazões dos componentes no retentado.

Conhecendo-se as vazões dos componentes no retentado, as vazões de permeado para cada componente são calculadas pela Equação 27.

$$F_{i,p} = F_i(z_0) - F_i(z_{1000}) \quad (27)$$

Somando-se as vazões de permeado de cada componente obtém-se a vazão total que permeia e, da mesma forma, somando-se a vazão de retentado de cada componente obtém-se a vazão total do retentado. Daí, com a Equação 24 (considerando Δz como o comprimento total da membrana), calculam-se as frações molares de cada componente no permeado e, com a Equação 26 (considerando z como o último ponto do eixo axial (z_{1000})), calculam-se as frações molares de cada componente no retentado.

3.1.3 Dados de entrada

Os dados de entrada usados para realizar a simulação foram definidos tomando-se como referência o trabalho de Zito, Brunetti e Barbieri (2022). Vale ressaltar que, enquanto na simulação do presente trabalho considerou-se uma alimentação binária (CO_2 e CH_4), Zito, Brunetti e Barbieri (2022) reportam experimentos com uma alimentação ternária (CO_2 , CH_4 e H_2O). A decisão por não considerar a presença de água na alimentação para a simulação do processo justifica-se pelo pequeno valor da fração molar reportado por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) (1,9%) e pela simplificação das operações matemáticas para rodar o modelo. Os dados experimentais reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e os dados de entrada usados na simulação do presente trabalho estão explicitados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e dados de entrada usados para implementação do modelo

| Parâmetros | Valor ¹ | Valor |
|---|--------------------|---------|
| Pressão na alimentação/retentado (bar) | 2,5 | 2,5 |
| Pressão no permeado (bar) | 1,0 | 1,0 |
| Área (m^2) | 0,15 | 0,15 |
| Permeância de CO_2 ($\text{Nm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) | 0,03500 | 0,03500 |
| Permeância de CH_4 ($\text{Nm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) | 0,00211 | 0,00211 |
| Permeância de H_2O ($\text{Nm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) | 0,14350 | - |
| Fração molar de CO_2 na alimentação | 0,400 | 0,400 |
| Fração molar de CH_4 na alimentação | 0,581 | 0,600 |
| Fração molar de H_2O na alimentação | 0,019 | - |
| Vazão de alimentação ($\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) | 0,0166 | 0,0166 |

1. Dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022).

No APÊNDICE A, o código em Python usado para simulação do processo é apresentado.

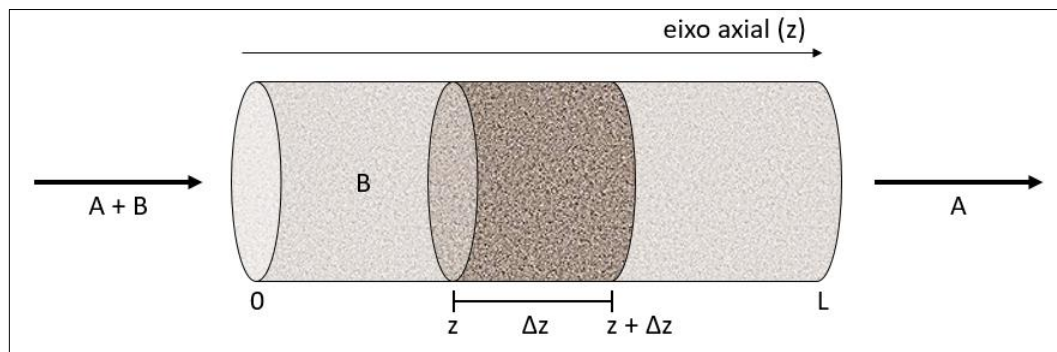
3.2 Simulação do processo PSA

A simulação do processo PSA foi organizada em três etapas. Na primeira, realizou-se uma descrição matemática do processo de separação por meio de um balanço de componente; na segunda, definiu-se todo o conjunto de equações capazes de representar o processo e explicitou-se a lógica de resolução desse conjunto de equações; na terceira, definiram-se os dados de entrada usados para simular o processo. Cada uma dessas etapas está detalhadamente descrita nos tópicos a seguir.

3.2.1 Balanço de componente da coluna de adsorção

A Figura 3.3 ilustra um processo PSA no qual a coluna de adsorção, de comprimento L , é alimentada por uma mistura de componentes A e B, sendo que B é o componente preferencialmente adsorvido.

Figura 3.3 - Ilustração da coluna PSA



Fonte: autoria própria

Para realizar o balanço de componente dessa coluna, toma-se o volume contido no trecho Δz como o volume de controle. Usando a letra i para indicar um determinado componente, a equação do balanço de componente é representado pela Equação 28. (LUYBEN, 1999)

$$\begin{array}{l} \text{vazão molar de } i \\ \text{que entra} \end{array} - \begin{array}{l} \text{vazão molar de } i \\ \text{que sai} \end{array} + \begin{array}{l} \text{mol}_i \\ \text{formado} \end{array} = \begin{array}{l} \text{variação molar} \\ \text{de } i \end{array} \quad (28)$$

Realizar o balanço de componente da coluna de adsorção consiste, na realidade, em representar matematicamente cada um dos termos da Equação 28.

Inicialmente, a fim de se conhecer o termo vinculado à vazão que entra no volume de controle, é importante destacar que o fluxo de entrada na coluna de adsorção pode ser separado em dois tipos: advectivo e difusivo. O fluxo difusivo está associado ao gradiente de concentração existente na direção axial e, usualmente, é menos importante que o fluxo advectivo. No entanto, é levado em consideração para se observar como contribui para o modelo. O fluxo difusivo do componente i (N_i [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$]) é dado pela Lei de Fick, representada na Equação 29.

$$N_i = -D * \frac{dC_i}{dz} \quad (29)$$

Nessa equação, D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] é o coeficiente de dispersão, associado tanto à difusão molecular quanto à turbulência do fluxo, C_i [mol m^{-3}] é a concentração molar do componente i e z [m] representa a posição no eixo axial.

O fluxo advectivo do componente i (\dot{m}_i [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$]), por outro lado, é representado pela Equação 30, onde v [m s^{-1}] é a velocidade do gás.

$$\dot{m}_i = C_i * v \quad (30)$$

Assim, o fluxo de entrada na coluna de adsorção pode ser representado matematicamente pela soma das Equações 29 e 30, conforme representado na Equação 31.

$$\text{fluxo molar de } i \text{ que entra} = \dot{m}_i + N_i \quad (31)$$

Tendo em vista que o fluxo é expresso em $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$, para representar a vazão molar de i que entra no volume de controle, dada em mol s^{-1} , é necessário apenas multiplicar a Equação 31 pela área através da qual a corrente escoar, conforme explicitado na Equação 32.

$$\text{vazão molar de } i \text{ que entra} = (\dot{m}_i + N_i) * (\varepsilon * A) \quad (32)$$

Nessa equação, A [m^2] é a área da seção transversal da coluna e ε [adimensional] é a porosidade do leito, considerada uniforme ao longo da coluna. Por meio da Equação 32, representa-se matematicamente o primeiro termo da equação do balanço de componente.

Na sequência, para representar a vazão que sai do volume de controle (no ponto $z + \Delta z$) faz-se uso da aproximação da série de Taylor. Essa série, para uma função $f(x)$, é representada pela Equação 33.

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df}{dx} * (\Delta x) + \frac{d^2 f}{dx^2} * \frac{(\Delta x)^2}{2!} + \dots \quad (33)$$

Quando Δx é muito pequeno, a série pode ser truncada depois do 1º termo derivativo, obtendo-se a Equação 34.

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df}{dx} * (\Delta x) \quad (34)$$

Sabendo-se que, no processo PSA, a vazão molar de um componente varia conforme percorre-se o eixo axial da coluna de adsorção, é possível representar a vazão molar de entrada no volume de controle como uma função $f(z)$, conforme a Equação 35.

$$f(z) = (\dot{m}_i + N_i) * (\varepsilon * A) \quad (35)$$

Nesse sentido, a vazão molar de saída do volume de controle, $f(z + \Delta z)$, considerando-se Δz muito pequeno, pode ser representada por uma série de Taylor truncada depois do 1º termo derivativo, conforme explicitado na Equação 36.

$$\text{vazão molar de } i \text{ que sai} = f(z + \Delta z) = (\dot{m}_i + N_i) * (\varepsilon * A) + \frac{d((\dot{m}_i + N_i) * (\varepsilon * A))}{dz} * (\Delta z) \quad (36)$$

Por meio da Equação 36, representa-se matematicamente o segundo termo da equação do balanço de componente.

Por sua vez, o terceiro termo da equação do balanço de componente está associado apenas à adsorção do componente gasoso. Nesse sentido, não é um termo de formação, mas sim de consumo. Para representá-lo, tem-se em mente que, à medida que o tempo passa, dentro do volume de controle, uma quantidade de mols de um componente i vai sendo adsorvida pelo sólido adsorvente contido nesse espaço. Denominando-se como q a razão entre a quantidade adsorvida e a massa de adsorvente, e considerando-se uma variação de tempo infinitesimal, a variação de q ao longo do tempo dentro do volume de controle pode ser expressa por uma derivada, conforme representado pela Equação 37.

$$\text{variação de } q \text{ no tempo} = \frac{dq_i}{dt} \quad (37)$$

Observa-se que, a fim de se usar a Equação 37 para representar o termo de formação na equação do balanço de componente, é necessário realizar algumas operações. Tendo em vista que os termos do balanço de componente têm unidade de mol s⁻¹ e que dq_i/dt tem unidade de mol kg⁻¹ s⁻¹, a adequação de unidades é feita multiplicando-se a derivada pela massa de adsorvente (m_{ad}) contida dentro do volume de controle. Essa massa é representada pela Equação 38, onde ρ_s é a densidade do adsorvente [kg m⁻³].

$$m_{ad} = \rho_s * (1 - \varepsilon) * A * \Delta z \quad (38)$$

Assim, o terceiro termo da equação do balanço de componente é representado pela Equação 39. O sinal negativo indica que não há formação de i , mas sim consumo.

$$\frac{\text{mol}_i}{\text{formado}} = -\rho_s * (1 - \varepsilon) * A * \Delta z * \frac{dq_i}{dt} \quad (39)$$

Por fim, para representar o quarto termo da equação do balanço de componente, tem-se em mente que o número de mols do componente i contido em um volume de controle varia com o tempo. Assim, considerando-se um espaço de tempo infinitesimal, essa variação molar pode ser representada por um termo derivativo, conforme explicitado na Equação 40.

$$\text{variação molar de } i = \frac{d(C_i * (\varepsilon * A) * \Delta z)}{dt} \quad (40)$$

Substituindo as Equações 32, 36, 39 e 40 na Equação 28, obtém-se a Equação 41.

$$\begin{aligned} & C_i * v * (\varepsilon * A) + N_i * (\varepsilon * A) \\ & - \left(C_i * v * (\varepsilon * A) + N_i * (\varepsilon * A) \right. \\ & \left. + \frac{\partial(C_i * v * (\varepsilon * A) + N_i * (\varepsilon * A))}{\partial z} * (\Delta z) \right) \\ & - \rho_s * (1 - \varepsilon) * A * \Delta z * \frac{\partial q_i}{\partial t} \\ & = \frac{\partial(C_i * (\varepsilon * A) * \Delta z)}{\partial t} \end{aligned} \quad (41)$$

Nessa expressão, as parcelas que representam as vazões advectiva e difusiva se cancelam; o termo $A * \Delta z$, referente ao volume de controle, é constante e comum aos

demais termos da expressão, podendo, dessa forma, ser cancelado; e a porosidade não se altera ao longo do tempo e nem ao longo da coluna de adsorção, podendo ser removida dos termos derivativos. A equação simplificada é representada pela Equação 42.

$$-\varepsilon * \frac{\partial(C_i * v + N_i)}{\partial z} - \rho_s * (1 - \varepsilon) * \frac{\partial q_i}{\partial t} = \varepsilon * \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (42)$$

Dividindo essa expressão por ε , separando o primeiro termo derivativo e substituindo a expressão de N_i , obtém-se a Equação 43.

$$-\frac{\partial(C_i * v)}{\partial z} - \frac{\partial\left(-D * \frac{\partial C_i}{\partial z}\right)}{\partial z} - \rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (43)$$

Considerando D constante ao longo do processo e usando a regra do produto no primeiro termo derivativo obtém-se a Equação 44, equação resultante do balanço de componente em uma coluna com um recheio uniformemente poroso.

$$-D * \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + C_i * \frac{\partial v}{\partial z} + v * \frac{\partial C_i}{\partial z} + \rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (44)$$

A Equação 44 pode ser escrita para cada um dos componentes envolvidos e, somando todas as equações escritas para todos os componentes envolvidos, chega-se à Equação 45.

$$C * \frac{\partial v}{\partial z} + \rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \sum \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (45)$$

Para chegar à expressão da Equação 45, considera-se que o gás é ideal, o processo é isotérmico e a pressão é constante durante as etapas de adsorção e dessorção e, assim, a concentração molar total de gás (C) é constante em qualquer posição da coluna, não variando com o tempo. Dessa forma, as derivadas da concentração em relação ao tempo e à posição são nulas. A concentração molar total é calculada pela lei dos gases ideais ($C = n / V = P / (R * T)$).

Analisando a Equação 45 já é possível perceber que existe uma variação de velocidade vinculada ao processo de adsorção dos componentes. Esse assunto será abordado em maior detalhe no tópico 4.2.2, quando se discute o comportamento da velocidade de escoamento obtido por meio da simulação.

As Equações 44 e 45 resultam do balanço de componente e descrevem matematicamente o processo de separação que ocorre na coluna de adsorção (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Ambas equações estão contidas no conjunto das equações usadas para modelar o processo PSA. No tópico a seguir, todas as equações usadas para simulação foram explicitadas e a lógica de resolução desse conjunto de equações foi detalhada.

3.2.2 Lógica computacional para simular o processo PSA

A fim de simular um processo PSA, considerando que a corrente de alimentação é composta por uma mistura gasosa com n componentes, é necessário resolver $n - 1$ balanços de componente juntamente com a equação resultante da soma dos n balanços de componente (Equação 45) (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Nesse sentido, ao considerar que a mistura gasosa alimentada na coluna de adsorção é composta apenas por CO_2 e CH_4 , define-se, no presente trabalho, que as equações que precisam ser resolvidas para simular o processo PSA são a Equação 45 e a Equação 44 para o metano. Além disso, é importante ressaltar que, para simplificar a resolução das equações, o coeficiente de dispersão D é considerado nulo, consideração que pode ser feita levando-se em conta que os efeitos dispersivos são muito menores que os efeitos advectivos (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Sob essas condições, a equação da soma dos balanços de componente e do balanço de componente para o metano são representados, respectivamente, pelas Equações 46 e 47.

$$\frac{\partial v}{\partial z} = -\rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{1}{C} * \sum \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (46)$$

$$\frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial t} = -C_{\text{CH}_4} * \frac{\partial v}{\partial z} - v * \frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial z} - \rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{\partial q_{\text{CH}_4}}{\partial t} \quad (47)$$

Para resolver essas equações é necessário conhecer as expressões que representam as taxas de adsorção dos componentes e, nesse sentido, o trabalho de Durán, Rubiera e Pevida (2022) foi usado como referência. Dele, as expressões para as taxas de adsorção de ambos componentes são obtidas (Equações 48 e 49).

$$\frac{dq_{\text{CH}_4}}{dt} = k_{\text{CH}_4} * (q_{\text{isoCH}_4} - q_{\text{CH}_4}) \quad (48)$$

$$\frac{dq_{CO_2}}{dt} = k_{CO_2} * (q_{iso_{CO_2}} - q_{CO_2}) \quad (49)$$

Vale ressaltar que essas expressões seguem o modelo de Força Motriz Linear, previamente apresentado no tópico 2.6.2. Nelas, q_i é a quantidade de componente i adsorvida por massa de adsorvente [mol kg^{-1}], k_i é uma constante [s^{-1}] e $q_{iso,i}$ é a quantidade de componente i adsorvida por massa de adsorvente no estado de equilíbrio, variável calculada pela isoterma de adsorção.

Observa-se que, para resolver as equações das taxas de adsorção, também faz-se necessário conhecer as expressões que representam as isotermas de adsorção. Nesse sentido, o trabalho de Durán, Rubiera e Pevida (2022) foi usado como referência mais uma vez, obtendo-se dele as isotermas de adsorção do CO_2 e do CH_4 conforme explicitado nas Equações 50 e 51.

$$q_{iso_{CH_4}} = \frac{k_{1CH_4} * y_{CH_4}^{k_{2CH_4}}}{1 + k_{3CH_4} * y_{CH_4}^{k_{2CH_4}}} \quad (50)$$

$$q_{iso_{CO_2}} = \frac{k_{1CO_2} * y_{CO_2}^{k_{2CO_2}}}{1 + k_{3CO_2} * y_{CO_2}^{k_{2CO_2}}} \quad (51)$$

Nessas equações, k_{1i} [mol kg^{-1}], k_{2i} [adimensional] e k_{3i} [adimensional] são constantes vinculadas ao componente i e y_i é a fração molar do componente i . Considerando que os gases se comportam idealmente, esse parâmetro é calculado a partir da concentração do componente i de acordo com a Equação 52.

$$y_i = C_i * \frac{R * T}{P} \quad (52)$$

Nessa equação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de operação, considerada constante, e P é a pressão de operação, também considerada constante.

Na realidade, a Equação 52 resulta em duas equações, dado que dois componentes são considerados. Porém, é importante ressaltar que essas equações são dependentes entre si, dado que a soma das frações molares resulta em 1. Em outras palavras, conhecendo-se o valor da fração molar de um dos componentes, a outra fração molar já está definida. Assim, o sistema de equações a ser resolvido para realizar a simulação do processo PSA possui no total, a princípio, sete equações independentes (Equações 46 a 52, sendo a Equação 52 válida apenas para o CH_4),

nas quais existem duas variáveis independentes (t e z) e sete variáveis dependentes (q_{CH_4} , q_{CO_2} , q_{isoCH_4} , q_{isoCO_2} , C_{CH_4} , y_{CH_4} e v).

Ocorre que a concentração de CO_2 , que também é uma variável dependente, não está sendo calculada pelo sistema de equações proposto até então, problema que poderia ser resolvido tendo-se em vista que a soma das frações molares do CO_2 e do CH_4 resultam em 1. Em outras palavras, a partir do cálculo da fração molar de CH_4 a fração molar de CO_2 também estaria definida e, pela Equação 52, a concentração do CO_2 seria calculada. Porém, observou-se que, no momento da simulação, esse raciocínio gerava um problema em certas regiões da coluna. Nessas regiões, quando se calculava o valor da fração molar de CO_2 pelo raciocínio descrito obtinha-se um valor próximo de 1, já que nelas as frações molares de CH_4 eram próximas de zero. No entanto, nessas regiões, esperava-se que as frações molares de ambos componentes fossem zero.

Para contornar esse problema, a dependência existente entre a fração molar do CO_2 e do CH_4 foi desconsiderada, tornando-se necessário calcular também a variação da concentração do CO_2 no processo. Isso foi feito ao incluir a equação do balanço de componente para o CO_2 (desconsiderando-se o termo dispersivo) no conjunto de equações a serem resolvidas. Essa equação está explicitada na Equação 53.

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = -C_{CO_2} * \frac{\partial v}{\partial z} - v * \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} - \rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{\partial q_{CO_2}}{\partial t} \quad (53)$$

Assim, o sistema de equações considerado possui, no total, nove equações independentes (Equações 46 a 53, sendo a Equação 52 válida tanto para o CH_4 quanto para o CO_2), nas quais existem duas variáveis independentes (t e z) e nove variáveis dependentes (q_{CH_4} , q_{CO_2} , q_{isoCH_4} , q_{isoCO_2} , C_{CH_4} , y_{CH_4} , C_{CO_2} , y_{CO_2} e v).

Para resolver esse sistema, considera-se que, na entrada da coluna de adsorção, as concentrações dos componentes na fase gasosa e a velocidade do gás não se alteram ao longo do tempo. Além disso, na entrada da coluna, as concentrações dos componentes na fase adsorvida (q_i) são consideradas nulas em qualquer instante de tempo, já que nesse ponto não ocorre nenhuma adsorção. Essas considerações estão representadas matematicamente nas Equações 54 a 56.

$$C_i = C_{i_{in}} \text{ para } z = 0 \text{ e } \forall t \quad (54)$$

$$v = v_{in} \text{ para } z = 0 \text{ e } \forall t \quad (55)$$

$$q_i = 0 \text{ para } z = 0 \text{ e } \forall t \quad (56)$$

Ademais, no início do processo, considera-se que a concentração do componente i na fase gasosa ao longo da coluna é zero e o adsorvente encontra-se limpo. Além disso, no instante inicial, a velocidade ao longo do eixo axial dentro da coluna também é zero, considerando-se que, nessa região, não há gás. Essas considerações são representadas pelas Equações 57 a 59.

$$C_i = 0 \text{ para } t = 0 \text{ e } z \neq 0 \quad (57)$$

$$v = 0 \text{ para } t = 0 \text{ e } z \neq 0 \quad (58)$$

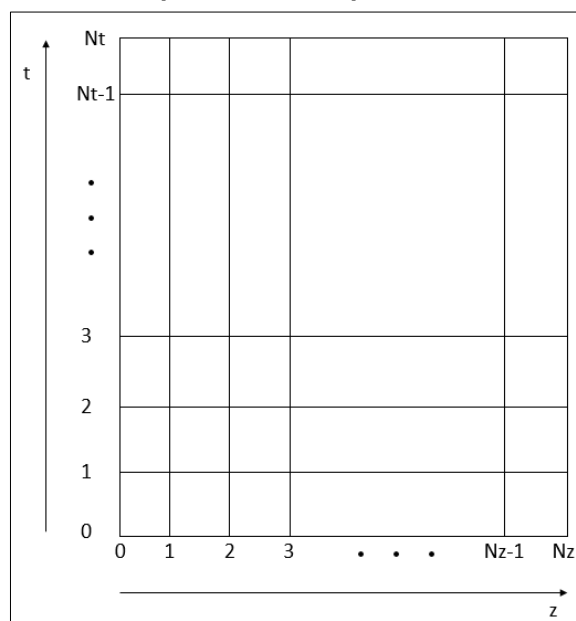
$$q_i = 0 \text{ para } t = 0 \text{ e } \forall z \quad (59)$$

Levando-se em conta as considerações explicitadas, o sistema de equações definido foi resolvido por meio do Método das Diferenças Finitas e, para implementá-lo, os seguintes passos foram seguidos:

1º) Discretização do domínio

Nessa etapa, uma malha contendo todos os pontos onde as variáveis são calculadas foi criada, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Representação da malha usada na implementação do Método das Diferenças Finitas para simular o processo PSA



Fonte: autoria própria

Para interpretar a malha, deve-se entender que à medida que se caminha para a direita, caminha-se em direção à saída da coluna, enquanto à medida que se caminha para cima, caminha-se para frente no tempo. Nesse sentido, $Nz + 1$ é o número de pontos usados para discretizar o eixo axial da coluna, enquanto $Nt + 1$ é o número de pontos usados para discretizar o intervalo de tempo considerado para a operação do processo. A estratégia do Método das Diferenças Finitas consiste em calcular o valor das variáveis dependentes em cada um dos pontos dessa malha.

2º) Discretização das equações diferenciais parciais (EDP's)

Nessa etapa, interpretam-se os termos derivativos das EDP's que descrevem matematicamente o processo como diferenças finitas. Por meio desse raciocínio, as Equações 60 a 63 foram elaboradas.

$$\left. \frac{dq_i}{dt} \right|_{t,z} = \frac{q_i|_{t,z} - q_i|_{t-1,z}}{\Delta t} = k_i * (q_{iso_i}|_{t-1,z} - q_i|_{t-1,z}) \quad (60)$$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{t,z} = \frac{v|_{t,z} - v|_{t,z-1}}{\Delta z} = -\rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{1}{C} \sum \left. \frac{\partial q_i}{\partial t} \right|_{t,z} \quad (61)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dz} \right|_{t-1,z} = \frac{C_i|_{t-1,z} - C_i|_{t-1,z-1}}{\Delta z} \quad (62)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{t,z} = \frac{C_i|_{t,z} - C_i|_{t-1,z}}{\Delta t} \quad (63)$$

O índice z representa o ponto ao longo do eixo axial e o índice t representa o ponto ao longo do eixo temporal. O conjunto $t;z$ faz referência a um ponto da malha ilustrada na Figura 3.4 (e.g., $C_i|_{1;0}$ representa a concentração do componente i na posição da coluna referente ao ponto $z = 0$ e no instante de tempo referente ao ponto $t = 1$).

É possível observar que, com as condições de contorno e os valores iniciais (Equações 54 a 59), valores de certos pontos da malha foram determinados. Os demais pontos, no entanto, precisam ser calculados, e isso é realizado fazendo-se uso das Equações 60 a 63.

3º) Determinação da lógica de cálculo para cada ponto da malha

Na lógica de cálculo, basicamente, parte-se de uma condição inicial e, com base nela, calcula-se o valor das variáveis dependentes ao longo de toda a coluna no próximo

passo de tempo. Daí, os valores calculados são usados de base para se calcularem os valores das variáveis dependentes, ao longo de toda a coluna, no passo de tempo seguinte. Esse raciocínio se repete até que os valores das variáveis dependentes em todos os pontos da malha tenham sido calculados. Como o raciocínio é repetitivo, entendendo-se a lógica de cálculo de apenas uma etapa, entende-se também a lógica de cálculo de todas as etapas. Já que no primeiro instante de tempo ($t = 0$) os valores das variáveis são definidos, conforme as Equações 57 a 59, demonstra-se abaixo o cálculo das variáveis no segundo instante de tempo, quando $t = 1$.

A partir dos dados de entrada previamente determinados, calcula-se inicialmente a taxa de adsorção em todos os pontos do eixo axial pelas Equações 64 e 65.

$$q_{iso_i}|_{0;z} = \frac{k_{1i} * y_i|_{0;z}^{k_{2i}}}{1 + k_{3i} * y_i|_{0;z}^{k_{2i}}} \quad (64)$$

$$\frac{dq_i}{dt}\Big|_{1;z} = k_i * (q_{iso_i}|_{0;z} - q_i|_{0;z}); \quad (65)$$

Os termos $y_i|_{0;z}$ e $q_i|_{0;z}$ são vetores que contém os valores, já conhecidos, de y_i e q_i em cada ponto do eixo axial no instante de tempo $t = 0$. Obtém-se assim a taxa de adsorção para todos os pontos do eixo axial no tempo $t = 1$ e, com esses valores, usando-se a Equação 66, é possível calcular a quantidade de substância adsorvida em cada ponto do eixo axial no tempo $t = 1$. Vale ressaltar que, quando $z = 0$, não há adsorção ocorrendo e a quantidade de substância adsorvida precisa ser zerada, ou seja, $q_i|_{1;0} = 0$.

$$q_i|_{1;z} = q_i|_{0;z} + \Delta t * \frac{dq_i}{dt}\Big|_{1;z} \quad (66)$$

Na sequência, a derivada da velocidade em relação à distância é calculada pela Equação 67.

$$\frac{\partial v}{\partial z}\Big|_{1;z} = -\rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{1}{C} \sum \frac{\partial q_i}{\partial t}\Big|_{1;z} \quad (67)$$

A partir desse cálculo, a velocidade no tempo $t = 1$ é calculada em cada ponto do eixo axial conforme a Equação 68.

$$v|_{1;z} = v|_{1;z-1} + \Delta z * \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{1;z} \quad (68)$$

Nesse cálculo, o índice z começa a partir de $z = 1$, pois o valor da velocidade no ponto onde $z = 0$ é fixada pela condição de contorno, conforme mostra a Equação 55.

Daí, a derivada da concentração em relação à distância em cada ponto ao longo do eixo axial é calculada pela Equação 69.

$$\left. \frac{dC_i}{dz} \right|_{0;z} = \frac{C_i|_{0;z} - C_i|_{0;z-1}}{\Delta z} \quad (69)$$

Nesse cálculo, o índice z começa a partir de $z = 1$, pois quando $z = 0$, o termo $C_i|_{0;z-1}$ faz referência a um ponto que não existe ($z = -1$). Vale lembrar que os valores das concentrações molares do componente i em todos os pontos do eixo axial no tempo $t = 0$ são previamente determinados conforme representado pelas Equações 54 e 57.

Por fim, para a obtenção da derivada da concentração em relação ao tempo em cada ponto ao longo do eixo axial, é usada a Equação 70.

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_{1;z} = -C_i|_{0;z} * \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{1;z} - v|_{1;z} * \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{0;z} - \rho_s * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \left. \frac{\partial q_i}{\partial t} \right|_{1;z} \quad (70)$$

Novamente, para esse cálculo, o índice z começa a partir de $z = 1$, pois o valor da derivada quando $z = 0$ é nula, já que a concentração no ponto inicial é constante conforme definido pela condição de contorno da Equação 54.

Assim, é possível calcular o valor da concentração em cada ponto do eixo axial no instante de tempo $t = 1$ pela Equação 71.

$$C_i|_{1;z} = C_i|_{0;z} + \Delta t * \left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_{1;z} \quad (71)$$

Para isso, mais uma vez, o valor de z começa a partir de 1, já que a concentração no ponto inicial é constante conforme definido pela condição de contorno da Equação 54.

Por meio dessa lógica, partindo de uma condição inicial num instante de tempo $t = 0$, obtém-se um perfil da concentração dos componentes ao longo da coluna num instante de tempo $t = 1$. Depois disso, toda a rotina de cálculo recomeça, considerando $t = 2$ e esse *loop* acontecerá até que t receba o valor do penúltimo ponto, $Nt - 1$. Nesse

momento, ao final da execução do raciocínio de cálculo obtém-se o perfil de concentração dos componentes no último ponto do eixo temporal, o ponto Nt . Após esse processo, obtém-se perfis da concentração do componente i na fase gasosa e na fase adsorvida, bem como o perfil da velocidade ao longo de toda coluna para cada instante de tempo e, com essas informações, é possível gerar gráficos que ilustram como essas variáveis variam no espaço e no tempo.

3.2.3 Dados de entrada

Para realizar a simulação, os dados reportados por Durán, Rubiera e Pevida (2022) foram usados como dados de entrada. A Tabela 3.2 mostra os dados usados.

Tabela 3.2 – Dados de Durán, Rubiera e Pevida (2022) usados para implementação do modelo

| Condições operacionais | | Isoterma de adsorção | | |
|--|------------|---|--------------------------|--------------------------|
| P (bar) | 1,2 | | CH ₄ | CO ₂ |
| T (K) | 303,15 | IP1 (kmol kg ⁻¹) | 5,864 * 10 ⁻³ | 6,107 * 10 ⁻³ |
| R (bar m ³ K ⁻¹ kmol ⁻¹) | 0,08314472 | IP2 (bar ⁻¹) | 6,030 * 10 ⁻⁴ | 6,312 * 10 ⁻⁴ |
| y_{CH_4} in | 50% | IP3 (-) | 7,831 * 10 ⁻¹ | 7,315 * 10 ⁻¹ |
| y_{CO_2} in | 50% | IP4 (K) | 1,864 * 10 ³ | 2,108 * 10 ³ |
| Vazão volumétrica (cm ³ min ⁻¹) | 15 | IP5 (bar ⁻¹) | 7,688 * 10 ⁻⁴ | 8,507 * 10 ⁻⁴ |
| | | IP6 (K) | 1,847 * 10 ³ | 1,982 * 10 ³ |
| Taxa de adsorção | | | | |
| k_{CH_4} (min ⁻¹) | 60 | | | |
| k_{CO_2} (min ⁻¹) | 3 | $k_1 = IP1 * IP2 * P^{IP3} * e^{(IP4/T)}$ | | |
| Características da coluna | | $k_2 = IP3$ | | |
| ρ_s (kg m ⁻³) | 255,7 | $k_3 = IP5 * P^{IP3} * e^{(IP6/T)}$ | | |
| ε (-) | 0,581 | | | |
| Comprimento (cm) | 11,85 | | | |
| Diâmetro (cm) | 1,3 | | | |

Fonte: adaptado de Durán, Rubiera e Pevida (2022)

Em um segundo momento, outra simulação foi realizada com diferentes dados de entrada. Nesse caso, os dados foram obtidos a partir do trabalho de Shen *et al.* (2018), conforme explicitado na Tabela 3.3. É importante ressaltar que, nesse trabalho, apesar das taxas de adsorção também serem representadas pelo modelo de Força Motriz Linear, as isotermas de adsorção são expressas por equações diferentes. No caso, essas isotermas são expressas de acordo com a Equação 72.

$$q_{iso_i} = \frac{q_{m_i} * b_i * e^{\left(\frac{-\Delta H_i}{R_{iso} * T}\right)} * P * y_i}{1 + b_{CH_4} * P * y_{CH_4} + b_{CO_2} * P * y_{CO_2}} \quad (72)$$

Tabela 3.3 – Dados de Shen *et al.* (2018) usados para implementação do modelo

| Condições operacionais | | Isoterma de adsorção | | |
|---|-----------------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| P (bar) | 4 | | CH ₄ | CO ₂ |
| T (K) | 308 | q _m (mol kg ⁻¹) | 3,278 | 6,006 |
| R (bar m ³ K ⁻¹ mol ⁻¹) | 8,314472 * 10 ⁻⁵ | b (bar ⁻¹) | 7,538 * 10 ⁻⁵ | 8,609 * 10 ⁻⁶ |
| Y _{CH4 in} | 55% | ΔH (J mol ⁻¹) | 14873 | 24967 |
| Y _{CO2 in} | 45% | | | |
| Vazão volumétrica (SLPM) | 15 | R _{iso} (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | 8,314 | |
| Características da coluna | | Taxa de adsorção | | |
| ρ _s (kg m ⁻³) | 750 | k _{CH4} (s ⁻¹) | 0,356 | |
| ε (-) | 0,36 | k _{CO2} (s ⁻¹) | 0,0643 | |
| Comprimento (cm) | 100 | | | |
| Diâmetro (cm) | 6 | | | |

Fonte: adaptado de Shen *et al.* (2018)

No APÊNDICE B, o código em Python usado para simulação do processo PSA é apresentado.

3.3 Comparação das duas tecnologias

A comparação das tecnologias foi feita analisando-se a complexidade envolvida nas suas simulações, as informações apresentadas ao longo da revisão bibliográfica sobre essas tecnologias e algumas informações técnicas e econômicas encontradas em estudos de revisão sobre elas. Assim, foram comparadas as equações necessárias para simular os processos, a complexidade de resolução dessas equações, as particularidades dos mecanismos dos processos de separação, as purezas e as recuperações de CH₄ possivelmente obtidas por meio dessas tecnologias, seus gastos energéticos e seus custos de operação (OPEX) e de investimento (CAPEX).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente tópico está organizado em três partes. A primeira parte aborda os resultados obtidos com a simulação da separação por membranas. A segunda, trata dos resultados obtidos com a simulação do processo PSA. A terceira, por fim, trata da comparação entre os processos de separação estudados.

4.1 Simulação da separação por membranas

O modelo foi capaz de representar o processo de separação por membranas satisfatoriamente. No tópico 4.1.1, dados obtidos pelo modelo elaborado foram comparados com os dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022). Já nos tópicos 4.1.2 a 4.1.5, discute-se o que aconteceria com a pureza e a recuperação de CH₄ na corrente de retentado caso alguns parâmetros operacionais variassem. Nessa análise, os parâmetros estudados foram a área efetiva da membrana, a vazão de alimentação, a pressão no interior da membrana e a permeância de CO₂. Vale ressaltar que, enquanto um parâmetro é variado, os demais são considerados constantes e iguais aos dados de entrada usados na simulação do presente trabalho, citados na Tabela 3.1.

4.1.1 Resultados da simulação realizada

A Tabela 4.1 mostra os dados experimentais e simulados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e os dados obtidos pela simulação realizada no presente trabalho.

Tabela 4.1 – Dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e dados obtidos pela simulação da separação por membranas

| Parâmetros | Experimento ¹ | Simulação ¹ | Simulação |
|---|--------------------------|------------------------|-----------|
| Fração molar de CO ₂ no permeado | 0,722 | 0,718 | 0,738 |
| Fração molar de CH ₄ no permeado | 0,238 | 0,243 | 0,262 |
| Fração molar de H ₂ O no permeado | 0,041 | 0,039 | - |
| Vazão de permeado (Nm ³ h ⁻¹) | 0,0017 | 0,0016 | 0,0015 |
| Fração molar de CO ₂ no retentato | 0,369 | 0,366 | 0,365 |
| Fração molar de CH ₄ no retentato | 0,614 | 0,617 | 0,635 |
| Fração molar de H ₂ O no retentato | 0,016 | 0,017 | - |
| Vazão de retentato (Nm ³ h ⁻¹) | 0,015 | 0,015 | 0,015 |

1. Dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022)

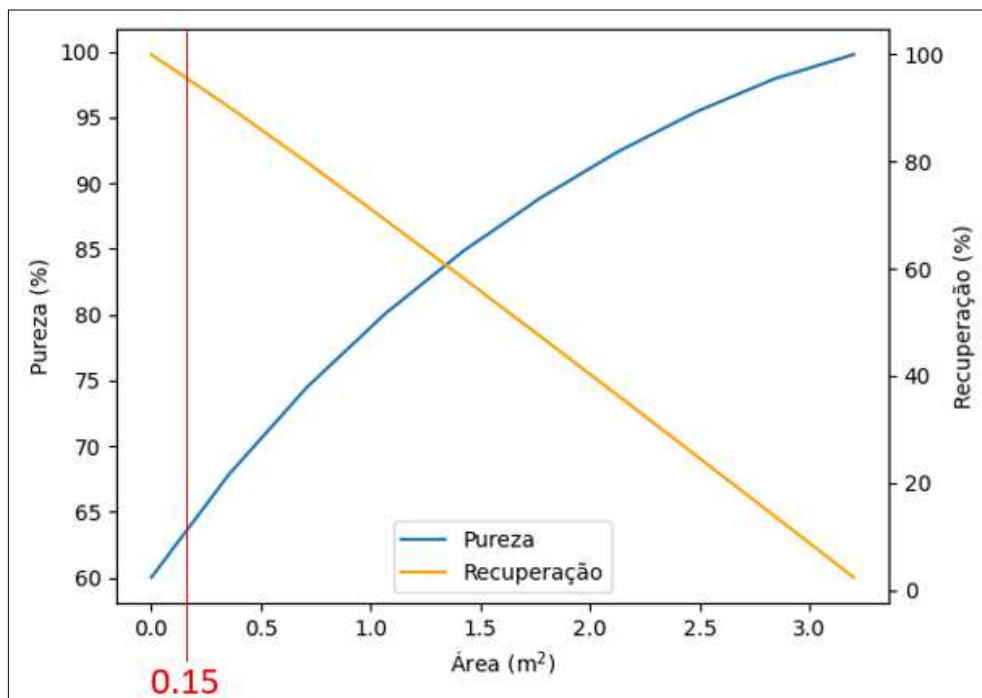
Analisando a Tabela 4.1, é possível perceber uma grande similaridade entre os dados reportados por Zito, Brunetti e Barbieri (2022) e os dados resultantes da simulação realizada, mesmo tendo sido desconsiderada a presença de água na mistura gasosa que alimenta o processo. Os resultados obtidos indicam a boa funcionalidade do modelo elaborado.

Para as condições operacionais avaliadas, a simulação do processo indicou pureza e recuperação de CH₄ na corrente de retentado de 63,5% e 95,9%, respectivamente. Apesar do alto valor de recuperação, comparando-se a pureza obtida com a fração molar de CH₄ na alimentação (60%), percebe-se que o processo de separação alterou muito pouco a concentração de metano da mistura gasosa alimentada.

4.1.2 Análise de sensibilidade: área

Na Figura 4.1, o gráfico mostra como a pureza e a recuperação do CH₄ no retentado se alteram à medida que a área efetiva da membrana varia. A linha vermelha vertical foi representada a fim de se visualizar a pureza e a recuperação que resultam da simulação quando a área considerada é a mesma reportada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), *i.e.*, 0,15 m².

Figura 4.1 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH₄ considerando-se diferentes valores para a área efetiva da membrana



Fonte: autoria própria

Percebe-se que, diminuindo a área da membrana, a pureza diminui e a recuperação aumenta. Na realidade, diminuir a área efetiva da membrana traz como consequência uma diminuição do tempo de permanência da mistura gasosa no interior da membrana e, paralelamente, da quantidade de gás que permeia, caminhando para uma situação na qual nenhuma separação ocorre.

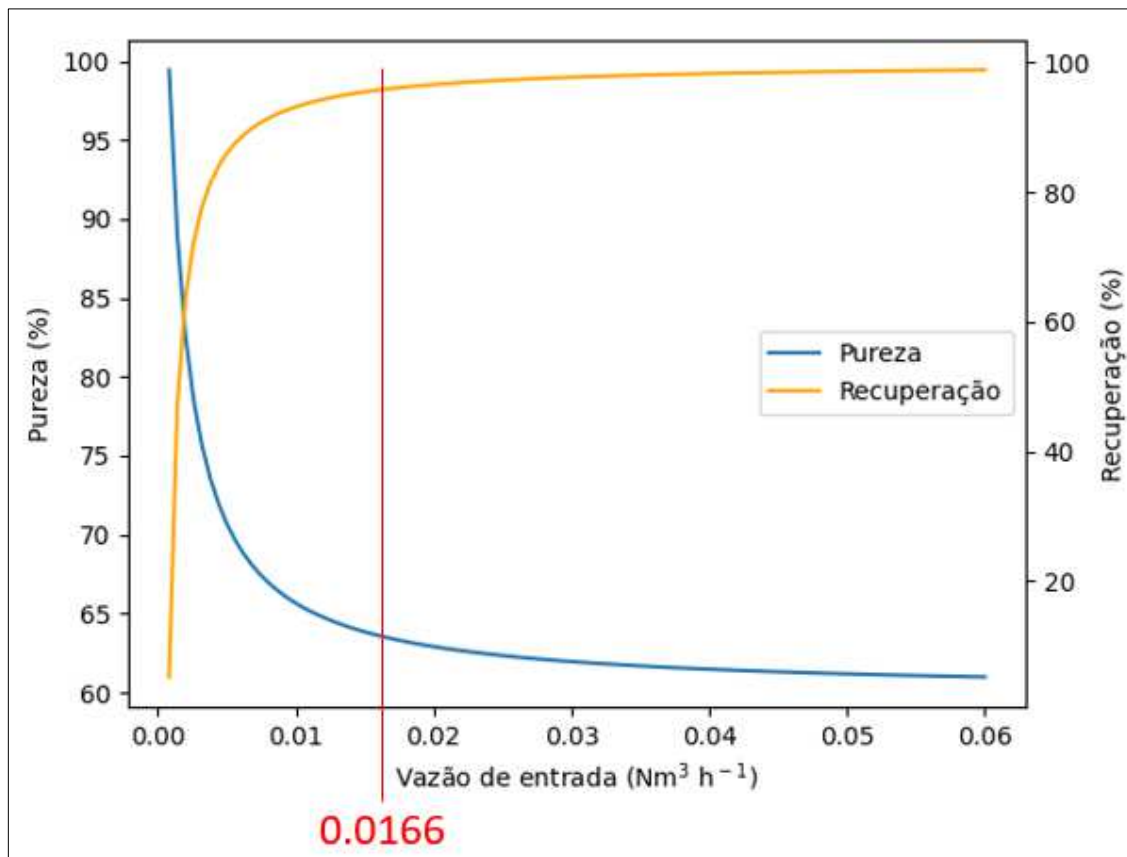
Já com o aumento da área, observa-se um aumento na pureza concomitante a uma diminuição na recuperação. Esse resultado seria obtido, por exemplo, ao se adicionarem módulos em série, ou seja, usando o retentado de um módulo como alimentação de outro. Nesse cenário, mais CO₂ permeia através da membrana, aumentando a pureza de CH₄ no retentado. No entanto, assim como mais CO₂ permeia, mais CH₄ também permeia, o que aumenta as perdas de CH₄ e diminui a sua recuperação.

Nas condições operacionais avaliadas, para se atingir purezas próximas a 95%, típicas do biometano, seria necessária uma área efetiva próxima de 2,4 m², cerca de 16 vezes maior do que a considerada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), e a recuperação nesse caso seria de aproximadamente 26%, assim indicando altas perdas de CH₄.

4.1.3 Análise de sensibilidade: vazão de alimentação

Na Figura 4.2, o gráfico ilustrado mostra como a pureza e a recuperação do CH₄ no retentado se alteram à medida que a vazão de entrada varia. A linha vermelha vertical foi representada a fim de se visualizar a pureza e a recuperação que resultam da simulação quando a vazão de entrada considerada é a mesma reportada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), *i.e.*, 0,0166 Nm³ h⁻¹.

Figura 4.2 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH₄ considerando-se diferentes valores para a vazão de entrada



Fonte: autoria própria

Percebe-se que, com o aumento da vazão, a pureza diminui e a recuperação aumenta. Essa modificação na operação é análoga à diminuição da área efetiva da membrana, já que o aumento da vazão diminui o tempo de permanência da corrente gasosa no interior da membrana e, conseqüentemente, diminui a quantidade de substâncias que a permeiam. Assim, é como se a separação não ocorresse.

A diminuição da vazão, pelo contrário, aumenta a pureza e diminui a recuperação. Essa já é uma modificação análoga ao aumento da área efetiva da membrana. Nesse caso, é como se vários módulos fossem colocados em paralelo e a vazão de 0,0166 Nm³ h⁻¹ fosse distribuída entre eles. Como resultado, há um aumento do tempo de permanência dos gases no interior da membrana e, concomitantemente, há aumento da quantidade de componentes que permeiam a membrana, assim intensificando a separação.

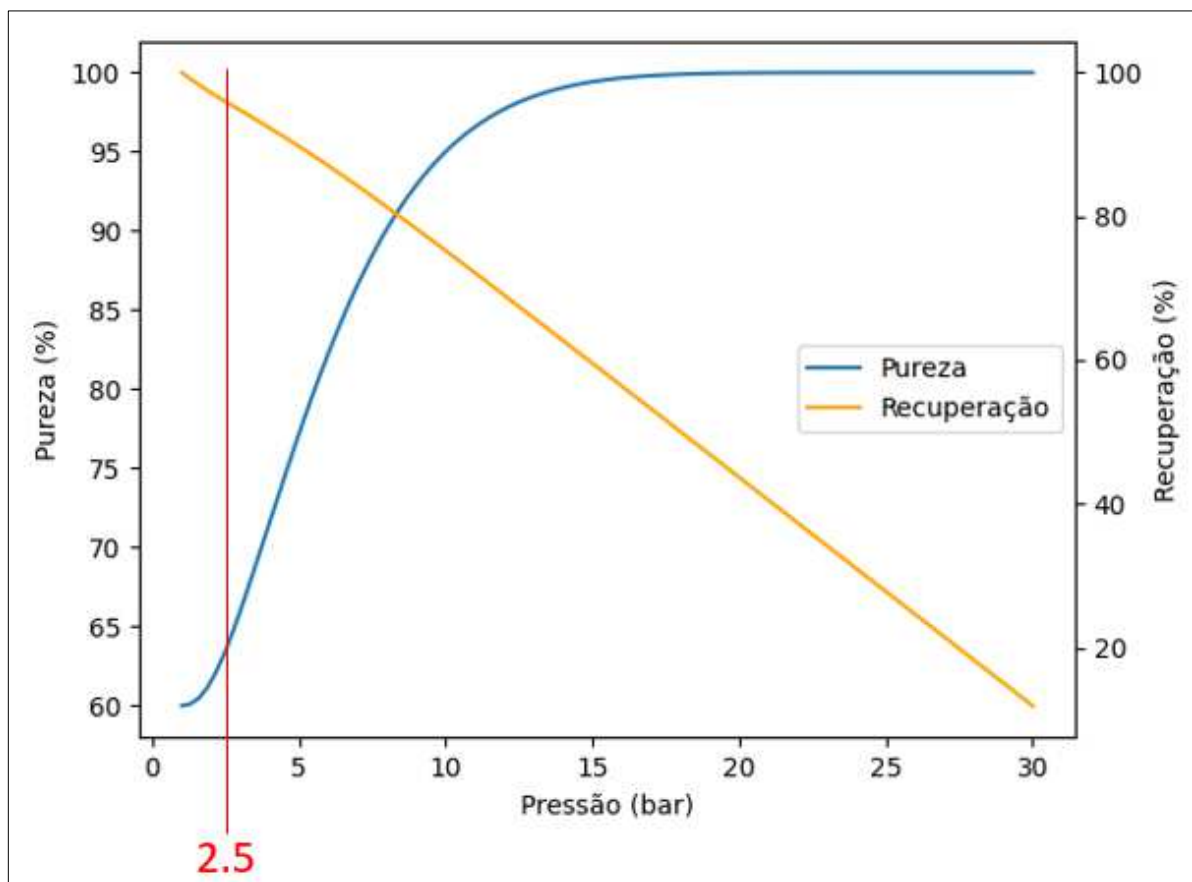
Nas condições operacionais avaliadas, para se atingir purezas próximas a 95%, típicas do biometano, a vazão de entrada aproximada seria de 0,00105 Nm³ h⁻¹, mais

de 10 vezes menor do que a considerada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), e a recuperação nesse caso seria de aproximadamente 23%, indicando altas perdas de CH_4 . Essa modificação operacional não é interessante tendo em vista que o objetivo em otimizações de processos, de forma geral, é conseguir sempre uma capacidade de produção maior.

4.1.4 Análise de sensibilidade: pressão

Na Figura 4.3, o gráfico ilustrado mostra como a pureza e a recuperação do CH_4 no retentado se alteram à medida que a pressão no interior da membrana varia. A linha vermelha vertical foi representada a fim de se visualizar a pureza e a recuperação que resultam da simulação quando a pressão considerada é a mesma reportada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), *i.e.*, 2,5 bar.

Figura 4.3 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH_4 considerando-se diferentes valores para a pressão no interior da membrana



Fonte: autoria própria

Observando a Figura 4.3, percebe-se que a diminuição da pressão no interior da membrana diminui a pureza e aumenta a recuperação de CH_4 . Como o gradiente de

pressão entre o interior e o exterior da membrana é a força motriz do processo de separação, ao se manter fixa a pressão no exterior da membrana (1 bar) e diminuir a pressão no seu interior, a força motriz do processo diminui. Como consequência, o fluxo de permeado também diminui e, assim, o processo caminha para um cenário no qual não há nenhuma separação dos componentes.

Nessa lógica, o aumento da pressão no interior da membrana acarreta no aumento do fluxo de permeado, intensificando o processo de separação. Pelos resultados previstos com a simulação, para conseguir purezas de CH₄ no retentado próximas de 95%, típicas do biometano, a pressão no interior da membrana precisa ser próxima a 10 bar, cerca de 4 vezes maior do que a considerada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022). Pressões dessa magnitude são comumente reportadas em estudos de separação CO₂/CH₄ com membranas poliméricas (ESPOSITO *et al.*, 2019; SEONG *et al.*, 2020). Pela análise feita, para purezas próximas a 95% a recuperação é próxima a 75%.

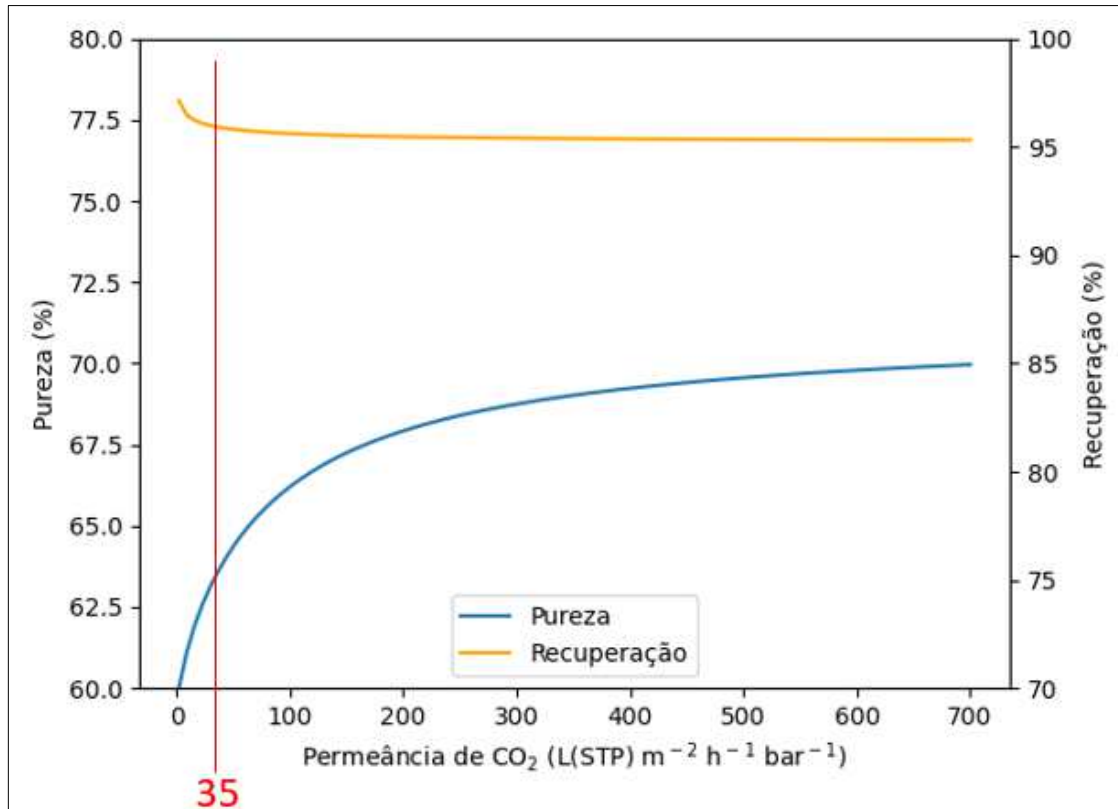
É importante destacar que a permeância de um determinado componente pode variar significativamente conforme a diferença de pressão entre os lados da membrana varia (DA MOTTA, 2017). Assim, para uma estimativa mais assertiva de como a variação da pressão interna da membrana influenciaria o processo, seria necessário averiguar como a permeância dos componentes varia de acordo com a pressão de operação. No presente trabalho esse tipo de análise não foi realizada.

4.1.5 Análise de sensibilidade: permeância de CO₂

Inicialmente, é importante ressaltar que a permeância de um componente é a razão entre a sua permeabilidade e a espessura da membrana. Dessa forma, assim como se obtém a seletividade pela razão entre as permeabilidades dos componentes (Equação 7), também é possível obter a seletividade de uma membrana pela razão entre as permeâncias dos componentes. Na presente análise, o intuito foi avaliar o que aconteceria com o processo caso membranas com diferentes seletividades CO₂/CH₄ fossem usadas e, para isso, a permeância de CO₂ foi variada enquanto a permeância de CH₄ foi mantida inalterada. Na Figura 4.4, o gráfico ilustrado mostra como a pureza e a recuperação do CH₄ no retentado se alteram à medida que a permeância de CO₂ varia. A linha vermelha vertical foi representada a fim de se

visualizar a pureza e a recuperação que resultam da simulação quando a permeância de CO₂ considerada é a mesma reportada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), *i.e.*, 35 L(STP) m⁻² h⁻¹ bar⁻¹.

Figura 4.4 – Variação hipotética da pureza e da recuperação de CH₄ considerando-se diferentes valores para a permeância de CO₂



Fonte: autoria própria

Percebe-se que, à medida que a permeância de CO₂ diminui, a pureza diminui e há um pequeno aumento da recuperação. Esse cenário simula o uso de membranas com seletividades CO₂/CH₄ menores do que a reportada por Zito, Brunetti e Barbieri (2022), caminhando para uma situação na qual não há permeação preferencial de nenhum componente e, conseqüentemente, também não há nenhuma separação. Assim, a pureza de CH₄ no retentado tende ao valor da fração molar de CH₄ na alimentação do processo, *i.e.*, 60%. O pequeno aumento no valor da recuperação de CH₄ não está associado diretamente à variação da permeância de CO₂, justificando-se por particularidades do modelo não identificadas. Pelas considerações que embasam o modelo, a variação da permeância de CO₂ não deveria alterar a vazão de CH₄ no retentado, sendo esse parâmetro influenciado apenas pela permeância de CH₄, mantida inalterada.

O aumento da permeância de CO_2 , por sua vez, acompanha um aumento da pureza enquanto a recuperação se mantém praticamente constante. Esse cenário simula o uso de membranas com altas seletividades CO_2/CH_4 . Percebe-se que, a partir de um determinado ponto, o aumento da permeância de CO_2 já não altera mais a pureza de CH_4 no retentado, atingindo-se um limite próximo a 70%. Dessa forma, a simulação prevê que, modificando-se a permeância de CO_2 , não é possível atingir níveis de pureza típicos do biometano, *i.e.*, 95%, apesar das altas recuperações previstas (próximas a 95%). Assim, infere-se que outros tipos de modificações operacionais devem ser feitas a fim de se melhorar a performance do processo.

De forma geral, os resultados obtidos com as simulações do processo de separação por membranas foram muito positivos. O modelo elaborado foi validado e, a partir dele, diversas previsões puderam ser realizadas. Foi possível analisar como variações na área efetiva da membrana, na vazão de entrada, na pressão interna do módulo e na permeância de CO_2 influenciavam a pureza e a recuperação de CH_4 , dois parâmetros importantes na avaliação da performance do processo.

Pela análise de sensibilidade feita, já é possível inferir que, a fim de melhorar a performance do processo de separação, a modificação operacional mais indicada é aumentar a pressão interna do módulo para 10 bar. Apesar de não levar em conta a possível variação das permeâncias dos componentes causada pela variação da pressão, essa foi a modificação operacional que apresentou a melhor recuperação de CH_4 juntamente com uma pureza na faixa de 95%, típica do biometano, além de ter respaldo operacional na literatura.

Por fim, vale ressaltar que obter esses tipos de informação a partir de experimentos em laboratório pode demandar muito mais tempo e mais recurso, explicitando-se assim, por meio dessa análise, uma das grandes vantagens da simulação de processos: conseguir prever melhorias operacionais de forma mais rápida, mais segura e mais barata.

4.2 Simulação do processo PSA

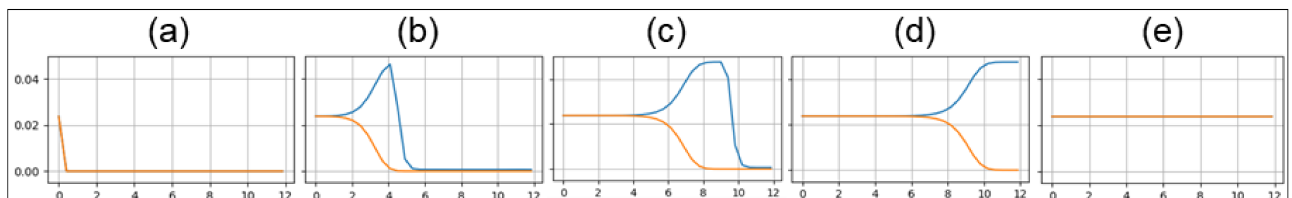
A simulação realizada gerou gráficos com diversas informações sobre o processo. Os tópicos a seguir apresentam discussões sobre essas informações. São discutidas as

concentrações dos componentes na fase gasosa e na fase adsorvida, a velocidade de propagação da corrente gasosa e o tempo de ruptura do processo.

4.2.1 Concentrações na fase gasosa

Nos gráficos apresentados na Figura 4.5, o eixo das ordenadas representa a concentração do componente na fase gasosa [kmol m^{-3}] e o eixo das abscissas representa a posição da coluna [cm]. No caso, o tempo inicial é representado pelo gráfico (a) e o tempo final representado pelo gráfico (e), sendo que (b), (c) e (d) seguem, na sequência, uma ordem cronológica crescente. A linha amarela representa as concentrações do dióxido de carbono e a linha azul, do metano.

Figura 4.5 - Gráficos das concentrações dos componentes na fase gasosa, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção



Fonte: autoria própria

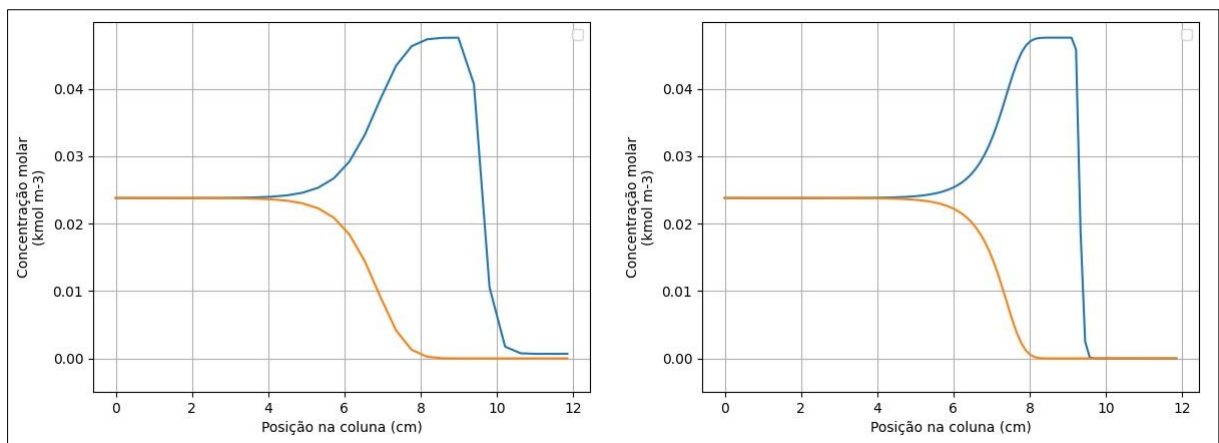
Na Figura 4.5, o gráfico (a) ilustra as concentrações dos componentes na fase gasosa no instante inicial do processo. Percebe-se que não há nenhum componente dentro da coluna e que, logo antes de entrar na coluna, posição representada pelo 1º ponto do eixo das abscissas, as concentrações são as mesmas, reflexo da definição prévia de que a fração molar dos componentes da fase gasosa na entrada é 50/50.

No gráfico (e), observa-se que as concentrações ao longo de toda a coluna são iguais e possuem o mesmo valor que as concentrações de entrada. Esse cenário ilustra a saturação da coluna, ou seja, quando não há mais adsorção de nenhum componente e, por isso, a concentração de entrada dos componentes não se altera.

Já os gráficos (b), (c) e (d) ilustram o comportamento das concentrações durante o processo de adsorção. O gráfico (d) representa o momento em que o gás de saída da coluna apresenta altas concentrações de metano e baixas concentrações de dióxido de carbono. Nesse momento, “está sendo gerado o biometano”. Nos gráficos (b) e (c), é possível observar, na região onde a curva azul apresenta um declínio, a frente de propagação da corrente gasosa. Para entender melhor o que está acontecendo nessa

região, é importante lembrar que o processo acontece a uma pressão constante e, portanto, a concentração molar total da fase gasosa em qualquer ponto da coluna é constante. Assim, espera-se que a soma das concentrações molares dos componentes, em qualquer ponto da coluna, resulte no mesmo valor (a concentração molar total). No entanto, percebe-se que em certos pontos na região da frente de propagação, a soma das concentrações molares dos componentes resultam em valores menores do que a concentração molar total. Essa característica da curva é causada por particularidades do método escolhido e o fenômeno é chamado de difusão numérica. Por causa desse efeito, observa-se essa curva com decaimento gradual onde esperava-se observar uma reta, refletindo o escoamento pistonado da corrente gasosa. Na realidade, quanto mais pontos se considera na malha de resolução, mais essa curva se aproxima de uma reta, como pode ser observado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Comparação entre duas curvas obtidas com diferentes números de pontos na malha de resolução



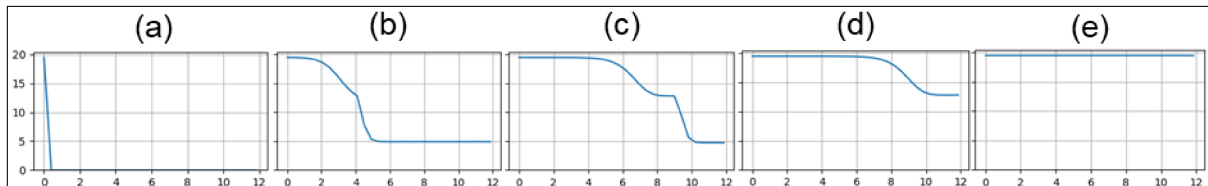
Fonte: autoria própria

Ao se usar mais pontos, maior será a capacidade computacional requerida, o que significa dizer que o tempo que o computador demora para retornar o resultado da simulação é maior. No caso dos gráficos da Figura 4.6, a malha com menos pontos tinha 7300 pontos no eixo do tempo, 30 pontos no eixo do espaço, o tempo de integração final foi de 15 minutos e o tempo gasto pelo computador para realizar a simulação foi 14 segundos. A malha com mais pontos tinha 29200 pontos no eixo do tempo, 100 pontos no eixo do espaço, tempo de integração final também de 15 minutos e o tempo gasto pelo computador para realizar a simulação foi 1 minuto e 20 segundos.

4.2.2 Velocidade do gás

Nos gráficos da Figura 4.7, o eixo das ordenadas representa a velocidade de escoamento da corrente gasosa [cm min^{-1}] e o eixo das abscissas representa a posição da coluna [cm].

Figura 4.7 - Gráficos da velocidade de propagação da corrente gasosa, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção



Fonte: autoria própria

Na Figura 4.7, o gráfico (a) representa a velocidade de escoamento no instante inicial. O valor da velocidade no primeiro ponto do eixo das abscissas, ponto que representa a posição imediatamente antes da entrada da coluna, é o valor da velocidade com a qual o gás entra na coluna. Como dentro da coluna ainda não entrou nenhum gás, a velocidade ao longo da coluna é zero.

Os gráficos (b), (c) e (d) ilustram, na sequência cronológica, o comportamento da velocidade ao longo da coluna durante o processo. O gráfico (d) ilustra o comportamento da velocidade no cenário onde o gás com alta concentração de metano e baixa concentração de dióxido de carbono está saindo da coluna. Nesse cenário, percebe-se que a velocidade de escoamento na saída é menor do que a velocidade de escoamento na entrada. Essa diminuição da velocidade é associada ao fenômeno de adsorção que ainda está acontecendo, processo que retém o avanço da corrente gasosa como um todo. Em relação aos gráficos (b) e (c), é importante chamar a atenção para a região onde a velocidade se aproxima do valor de 5 cm min^{-1} (o platô mais à direita nos gráficos). Nessa região, teoricamente, ainda não há gás nenhum e, portanto, a velocidade que deveria ser representada é zero. O valor de 5 cm min^{-1} não tem nenhum significado real, aparecendo como resultado dos cálculos associados ao método escolhido. Ainda, no gráfico (c), é importante ressaltar que a segunda diminuição da velocidade está vinculada ao fenômeno da difusão numérica, previamente discutido no tópico referente às concentrações dos componentes na fase gasosa. Nesse sentido, a velocidade da frente de escoamento do gás, nesse gráfico, é representada pelo platô que se forma logo antes do segundo declínio. No gráfico (b)

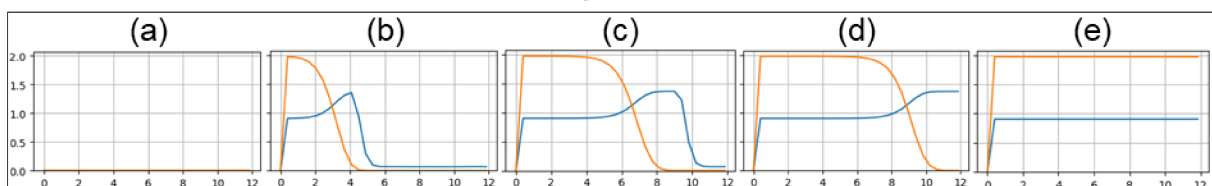
é mais difícil identificar a velocidade de escoamento do gás, porque o efeito da difusão numérica se camufla com a diminuição da velocidade causada pelo fenômeno da adsorção.

No gráfico (e), ilustra-se o comportamento da velocidade no final do processo de adsorção. Nesse instante, a coluna encontra-se saturada, ou seja, não adsorve mais nenhum componente. Por isso, a velocidade de escoamento do gás de entrada não sofre nenhuma alteração ao longo de toda a coluna.

4.2.3 Concentrações dos componentes na fase sólida

Nos gráficos apresentados na Figura 4.8, o eixo das ordenadas representa a concentração do componente na fase sólida [mol kg^{-1}] e o eixo das abscissas representa a posição da coluna [cm]. A linha amarela representa as concentrações do dióxido de carbono e a linha azul, do metano.

Figura 4.8 - Gráficos das concentrações dos componentes na fase adsorvida, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção



Fonte: autoria própria

Na Figura 4.8, o gráfico (a) representa o instante inicial do processo. Nesse momento, o gás ainda não entrou na coluna e, por isso, nenhum componente foi adsorvido, o que se reflete nos valores nulos representados no gráfico. Já o gráfico (e) representa o instante final do processo, quando a coluna se encontra saturada. No primeiro ponto, que representa a posição imediatamente anterior à entrada da coluna, considera-se que não ocorre o fenômeno de adsorção e, por isso, a concentração dos componentes na fase sólida é zero. Nos demais pontos, essa concentração já atingiu o valor máximo, determinado pela isoterma de adsorção.

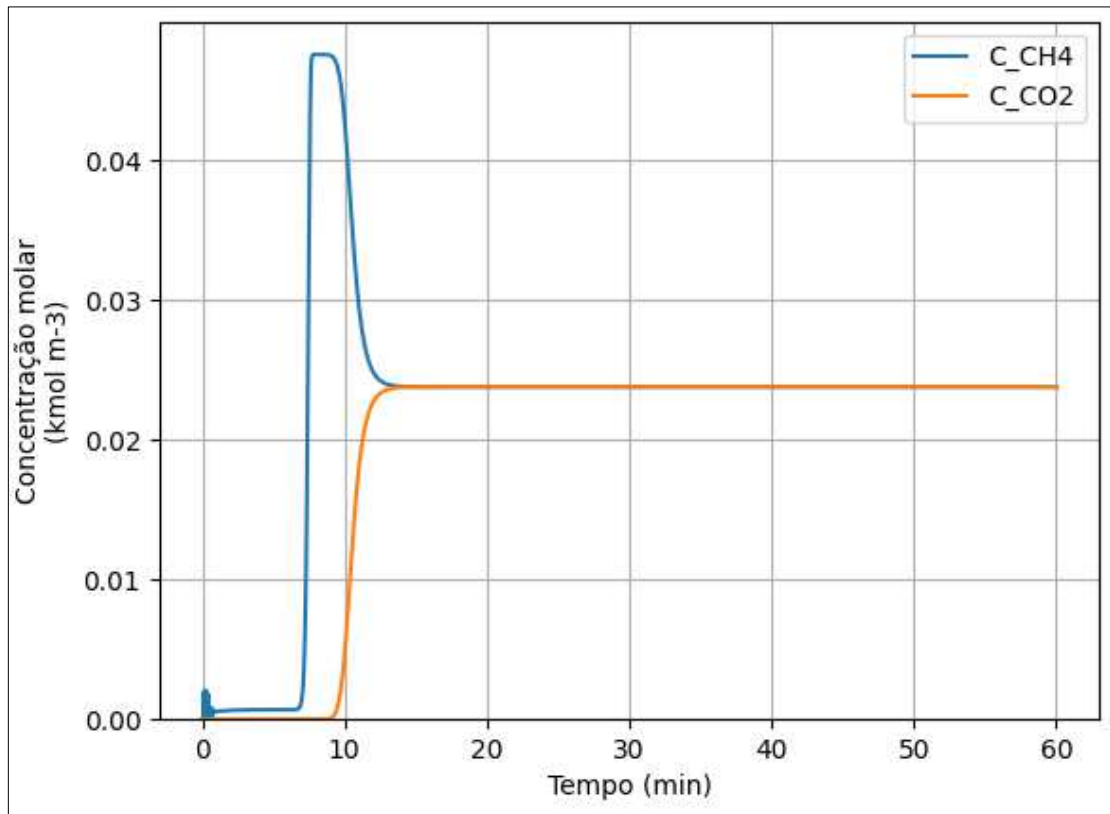
Os gráficos (b), (c) e (d) representam as concentrações dos componentes na fase sólida, ao longo da coluna, durante o processo de adsorção. O gráfico (d) ilustra, mais uma vez, o momento em que o gás de saída apresenta altas concentrações de metano e baixas concentrações de dióxido de carbono. Nesse instante, a fase gasosa na

região final da coluna é composta majoritariamente por metano. Assim, a pressão parcial do metano praticamente se iguala à pressão operacional. É importante ressaltar que o valor da pressão parcial do componente na fase gasosa está diretamente relacionado com a concentração máxima que esse componente apresenta na fase adsorvida. Assim, o platô no gráfico (d), próximo à saída da coluna, representa a concentração máxima de metano na fase sólida para a pressão operacional. À medida que a frente de gás carbônico se aproxima do final da coluna, a pressão parcial desse componente aumenta às custas da diminuição da pressão parcial do gás metano. Com a diminuição da pressão parcial de metano na fase gasosa, cai também a quantidade máxima de metano capaz de ser adsorvida pelo sólido. Nesse cenário, pode-se inferir que o metano está sendo dessorvido enquanto o dióxido de carbono está sendo adsorvido. O gráfico (b), por sua vez, ilustra o momento inicial do processo de adsorção, no qual já é possível perceber a tendência do metano em tomar a frente do gás carbônico bem como a maior afinidade do adsorvente com o gás carbônico, propriedade que se reflete na alta concentração desse componente na fase sólida. Por fim, no gráfico (c), vale a pena destacar o efeito da difusão numérica, já previamente discutido, que pode ser observado na diminuição da concentração de metano na fase sólida. Dessa região em diante, os valores da concentração de metano que se destoam de zero não têm sentido real, já que, pelas considerações feitas, a frente gasosa desse componente ainda não chegou nessa região.

4.2.4 Tempo de ruptura

No gráfico apresentado na Figura 4.9, obtido como resultado da simulação, observa-se o comportamento das concentrações dos componentes da fase gasosa na saída da coluna, ao longo do tempo. Esse tipo de gráfico, conforme discutido no tópico 2.6.3, é denominado de curva de ruptura.

Figura 4.9 – Curva de ruptura obtida pela simulação do processo PSA com base nos dados de Durán *et al.* (2022)



Fonte: autoria própria

Pela curva de ruptura obtida pela simulação, o tempo de ruptura do metano foi de 6,95 minutos, enquanto o tempo de ruptura do dióxido de carbono foi de 9,57 minutos. No meio tempo (2,62 minutos), gera-se o gás com alta concentração de metano, chamado de biometano.

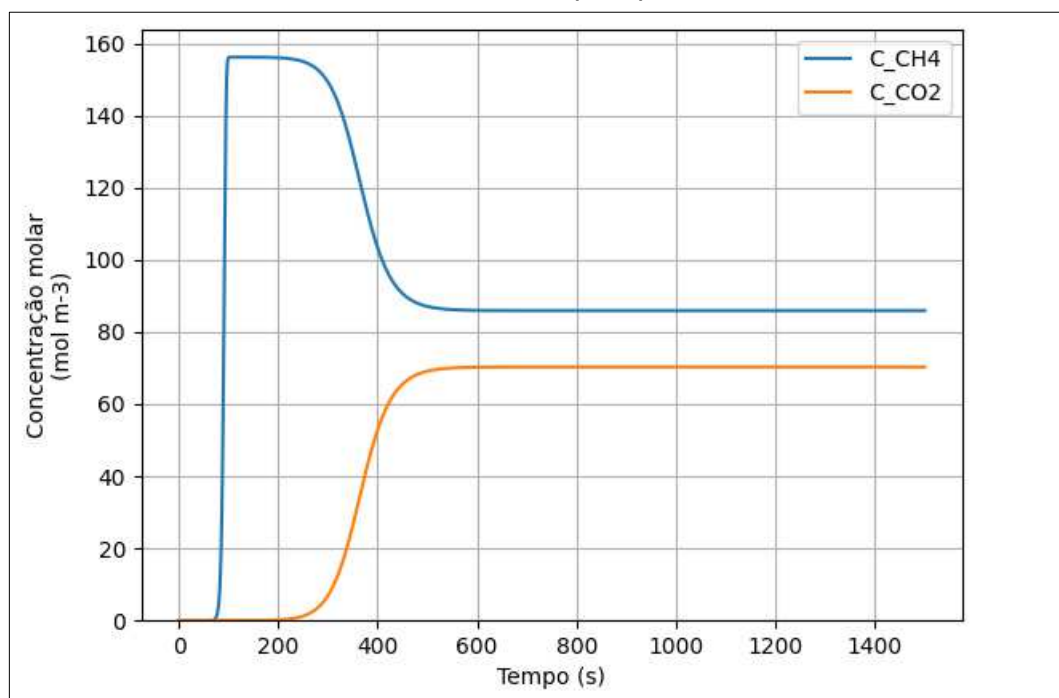
A fim de validar o modelo criado, os tempos de ruptura obtidos pelo modelo foram comparados com os dados reportados por Durán, Rubiera e Pevida (2022). Os tempos de ruptura do metano e do dióxido de carbono obtidos e validados pelos autores foram, respectivamente, 11,1 e 18,2 minutos. Comparando os valores, percebe-se que o modelo criado no presente estudo não representa satisfatoriamente os dados reais.

Shen *et al.* (2018) também realizaram a adsorção de CO₂ e CH₄ experimentalmente e, além disso, simularam o processo no computador. Esse estudo também foi utilizado como referência para validação do modelo elaborado no presente trabalho. Uma diferença significativa entre os trabalhos de Durán, Rubiera e Pevida (2022) e Shen *et al.* (2018) diz respeito às equações que ambos usaram para representar as isotermas de adsorção do metano e do gás carbônico. Enquanto Durán, Rubiera e

Pevida (2022) usaram a isoterma de Langmuir-Freundlich (Equação 13), Shen *et al.* (2018) usaram o modelo de Langmuir (Equação 11).

O gráfico na Figura 4.10, gerado pela simulação baseada nos parâmetros reportados por Shen *et al.* (2018), ilustra o comportamento das concentrações molares dos componentes da fase gasosa na saída da coluna de adsorção, durante todo o processo.

Figura 4.10 - Curva de ruptura obtida pela simulação do processo PSA com base nos dados de Shen *et al.* (2018)



Fonte: autoria própria

De acordo com o que se observou no trabalho de Shen *et al.* (2018), o tempo de ruptura do dióxido de carbono foi próximo de 380 segundos. Em contrapartida, o modelo elaborado resultou, para condições similares às do trabalho, um tempo de ruptura de aproximadamente 280 segundos. Percebe-se, novamente, uma diferença significativa nos valores desse parâmetro operacional, indicando assim que melhorias precisam ser feitas no modelo criado.

Existem alguns fatores que podem ser associados às diferenças observadas entre os dados dos trabalhos reportados e os dados gerados pelas simulações feitas. Tanto o trabalho de Shen *et al.* (2018) quanto o de Durán, Rubiera e Pevida (2022) consideram as variações de temperatura e de pressão ao longo do processo, os efeitos dispersivos

do escoamento gasoso e, além disso, usaram métodos diferentes para a resolução das equações do modelo. Ainda, Durán, Rubiera e Pevida (2022) consideraram que os coeficientes da taxa de adsorção dependiam da pressão. Nesse sentido, justificam-se as diferenças encontradas entre os resultados obtidos pelas simulações realizadas e os resultados dos trabalhos experimentais.

Destaca-se que, pelo fato do modelo elaborado não representar dados experimentais satisfatoriamente, as demais etapas do ciclo Skarstrom (pressurização, *blowdown* e purga) não foram simuladas e os demais parâmetros operacionais, como a pureza e a recuperação de CH₄, importantes para se avaliar a performance do processo PSA, não foram discutidos no presente trabalho.

No entanto, é importante ressaltar que, mesmo não tendo conseguido validar o modelo elaborado, foi possível realizar análises interessantes por meio dos resultados obtidos com as simulações. Já foi possível perceber que o modelo elaborado foi capaz de simular o comportamento das concentrações dos componentes na fase gasosa de forma condizente com o que se espera na realidade; avaliar como o número de pontos da malha influencia o comportamento dos perfis de concentração; observar como o processo de adsorção influencia a velocidade de escoamento do gás ao longo da coluna de adsorção; e até mesmo inferir sobre a dinâmica do fenômeno de adsorção no interior da coluna à medida que o processo de separação decorre.

4.3 Análise comparativa das tecnologias

Em relação à modelagem da separação por membranas, foi possível observar que o balanço de componente do módulo de fibra oca resulta em uma equação diferencial ordinária. Além disso, para simular a separação de dois componentes, percebeu-se ser necessário resolver um sistema de equações onde duas eram equações diferenciais ordinárias e as demais eram equações algébricas. O processo de resolução das equações é relativamente simples, fazendo-se uso de conhecimentos sobre raízes de funções quadráticas e sobre o Método das Diferenças Finitas.

Já em relação à modelagem do processo PSA, foi possível observar que o balanço de componente resulta em uma equação diferencial parcial. Para simular a separação de dois componentes, percebe-se ser necessário resolver um sistema de equações

bem mais complexo do que o sistema que descreve a separação por membranas. No caso, o sistema é composto por três equações diferenciais parciais, duas equações diferenciais ordinárias e mais algumas equações algébricas. O processo de resolução das equações já é bem mais elaborado, sendo necessária, além da visão espacial do problema, uma visão temporal, exigindo-se um conhecimento mais abrangente sobre o Método das Diferenças Finitas.

Comparando as tecnologias em termos de funcionamento operacional, aferiu-se que o mecanismo de funcionamento do processo de separação de gases em membranas poliméricas se baseia nas diferentes permeabilidades da membrana aos componentes dos gases, o que engloba tanto a solubilidade do componente quanto a sua facilidade para se difundir. No processo de separação, não há nenhum acúmulo de substâncias na membrana e, uma vez que o regime estacionário é atingido, a operação prossegue continuamente. Conforme Bahrún *et al.* (2022), Khan *et al.* (2021) e Abd *et al.* (2021) relatam, um problema que pode advir com o tempo de operação é o desgaste da membrana.

Já em relação ao processo PSA, aferiu-se que o mecanismo de separação se baseia na capacidade que o sólido apresenta para adsorver determinando componente, ou seja, depende da magnitude da afinidade entre a substância gasosa e o sólido adsorvente. Nesse processo de separação há um acúmulo de componentes, sendo necessário que o adsorvente seja regenerado. Assim, em um processo PSA, a coluna de adsorção opera em regime transiente e é necessário um complexo controle de válvulas para que a operação prossiga de forma contínua. Apesar dessa complexidade, Qyyum *et al.* (2020) aponta o processo PSA como o único que já foi comercialmente integrado com o processo de liquefação do biometano, uma etapa importante quando se pensa na distribuição deste combustível.

A Tabela 4.2 apresenta um compilado de informações técnicas e econômicas reportadas na literatura que dizem respeito às operações de processos PSA e de separações por membranas aplicados à purificação de biogás.

Tabela 4.2 – Informações técnicas e econômicas dos processos PSA e separação por membranas aplicados à purificação de biogás para biometano

| Tecnologia | Referência | Pureza CH ₄ (%) | Recuperação CH ₄ (%) | Consumo de energia (kWh Nm ⁻³) | CAPEX | OPEX |
|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|--|-----------------------|------------------------------|
| Separação por membranas | Nguyen <i>et al.</i> (2021) | 90 - 99 | 98 - 99,5 | 0,18 - 0,35 | 2 ⁽¹⁾ | 25000 ⁽²⁾ |
| | Qyyum <i>et al.</i> (2020) | 80 - 99 | >95 | 0,18 - 0,35 | 477 ⁽³⁾ | 1,443 - 2,119 ⁽³⁾ |
| | Khan <i>et al.</i> (2021) | 96 - 98 | >98,5 | 0,25 - 0,43 | 233000 ⁽⁴⁾ | 81750 ⁽⁴⁾ |
| | Abd <i>et al.</i> (2021) | 96 - 98 | >99,4 | 0,14 - 0,20 | | Alto |
| PSA | Nguyen <i>et al.</i> (2021) | <98 | 97,5 - 98,5 | 0,16 - 0,43 | 1,75 ⁽¹⁾ | 56000 ⁽²⁾ |
| | Qyyum <i>et al.</i> (2020) | 95 - 99 | >97 | 0,23 - 0,30 | 490,1 ⁽³⁾ | 1,2 ⁽³⁾ |
| | Khan <i>et al.</i> (2021) | >96 | >98 | 0,46 | 680000 ⁽⁴⁾ | 187250 ⁽⁴⁾ |
| | Abd <i>et al.</i> (2021) | 96 - 98 | 88 - 98,8 | 0,23 - 1,00 | | Médio |

1. dado em milhões de euros; custo para uma planta de 1000 Nm³ h⁻¹

2. dado em € ano⁻¹; custo para uma planta de 1000 Nm³ h⁻¹

3. dado em \$ kWh⁻¹; custo para uma planta de 100 m³ h⁻¹

4. dado em €

Fonte: adaptado de Abd *et al.* (2021), Khan *et al.* (2021), Nguyen *et al.* (2021) e Qyyum *et al.* (2020)

Analisando a pureza e a recuperação, percebe-se que, a depender da referência, diferentes valores são reportados. Apesar disso, é possível concluir que ambas as tecnologias são capazes de atingir altas purezas e altas recuperações, mostrando-se eficientes no processo de produção de biometano.

Em relação ao consumo de energia das tecnologias, mais uma vez percebe-se uma diferença entre os valores reportados, especialmente ao se observar o valor de 1 kWh Nm⁻³ reportado por Abd *et al.* (2021) para o processo PSA. Apesar disso, é possível dizer que, de forma geral, os consumos energéticos das duas tecnologias são semelhantes, encontrando-se dentro da mesma faixa de valores (0,14 a 0,43 kWh Nm⁻³ para a separação por membranas e 0,16 a 0,46 kWh Nm⁻³ para o processo PSA, desconsiderando-se os dados de Abd *et al.* (2021)). Pelos dados levantados, não é possível concluir se o gasto energético de uma planta será maior ou menor caso seja utilizada uma tecnologia de separação por membranas ou um processo PSA.

Já em relação aos custos operacionais e de investimento das plantas, vale ressaltar inicialmente que os valores absolutos reportados estão em diferentes unidades e, ainda, referem-se a plantas de diferentes dimensões. Abd *et al.* (2021), inclusive, não reportam custos quantitativos, apenas dizendo se o custo é alto ou baixo. Nesse sentido, ao apresentar os dados relativos aos custos, não há intenção de se interpretar os valores absolutos. Na realidade, o intuito é identificar, para cada um dos trabalhos usados como referência, qual tecnologia apresenta o maior custo operacional (OPEX) e qual apresenta o maior custo de investimento (CAPEX).

O que se percebe é uma completa contradição. Enquanto Abd *et al.* (2021) aponta que a separação por membranas apresenta maiores CAPEX e OPEX, de acordo com Khan *et al.* (2021) os maiores CAPEX e OPEX são atribuídos ao processo PSA. Nguyen *et al.* (2021) já aponta que a separação por membranas apresenta o maior CAPEX e o processo PSA o maior OPEX, enquanto os dados de Qyyum *et al.* (2020) apontam o contrário. Assim, com base nas informações levantadas, não é possível afirmar se os custos vinculados a uma planta que opera com um processo PSA são maiores ou menores do que a que opera com um processo de separação por membranas.

De forma geral, o que se pode perceber é que ambas as tecnologias são capazes de purificar o biogás com eficácia e não apresentam diferenças conclusivas no que diz respeito a consumo energético ou a custos financeiros. Assim, como escolher qual tecnologia usar? Ao que tudo indica, a resposta se revela apenas quando se considera o contexto a partir do qual a pergunta é feita. Em outras palavras, essa escolha vai depender de fatores como a disponibilidade da tecnologia na região, a presença de mão de obra qualificada para construir e operar a planta, o incentivo do governo por meio de subsídios e a viabilidade de obtenção de matéria-prima, por exemplo.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os dados apresentados sobre a gestão dos resíduos sólidos no Brasil, constatou-se que a maior parte dos resíduos é descartada sem passar por nenhum tipo de tratamento. Em contrapartida, de acordo com a Lei 12305/2010, é previsto esses resíduos passem por processos de reaproveitamento antes de serem destinados para a disposição final e, nesse sentido, recentemente alguns municípios brasileiros instituíram leis municipais que proíbem a destinação dos resíduos orgânicos para aterros sanitários, exigindo que estes passem por processos como compostagem ou outros tratamentos biológicos.

Entre as tecnologias capazes de tratar esse tipo de resíduo está a digestão anaeróbia. Esse processo gera como um de seus subprodutos o biogás, uma fonte de energia renovável, que pode ainda ser purificado em etapas subsequentes a fim de se obter o biometano, um gás com altas concentrações de metano capaz de substituir combustíveis fósseis. No presente trabalho, foram realizadas a modelagem e a simulação de duas tecnologias usadas para a purificação de biogás: a separação por membranas e a adsorção com modulação de pressão.

De forma geral, os resultados obtidos com as simulações do processo de separação por membranas foram muito positivos. O modelo elaborado foi validado e, a partir dele, foi possível analisar como a pureza e a recuperação de CH_4 , dois indicadores importantes na avaliação da performance do processo, eram influenciados variando-se diferentes parâmetros operacionais. Pela análise feita, já foi possível inferir que, a fim de melhorar a performance do processo, a modificação operacional mais indicada é aumentar a pressão interna do módulo para 10 bar. Assim, já foi possível observar uma das grandes vantagens da simulação de processos: conseguir prever melhorias operacionais de forma rápida, segura e barata.

Em relação à simulação do processo PSA, apesar do modelo elaborado não ter sido validado, percebeu-se que ele foi capaz de simular o comportamento do sistema de forma condizente com a realidade. Além disso, por meio dos resultados obtidos com as simulações já foi possível inferir algumas informações sobre a dinâmica do fenômeno de adsorção no interior da coluna, algo que seria bem mais complexo por meio de experimentos em laboratório.

Comparando as modelagens das duas tecnologias, constatou-se que o conjunto de equações que representa o funcionamento do processo PSA é muito mais trabalhoso de ser resolvido, dado que envolve equações mais complexas do que o conjunto de equações que representa a separação por membranas.

Por fim, analisando dados técnicos e econômicos de ambas tecnologias, percebeu-se não ser possível dizer que uma tecnologia é mais indicada do que outra. Na realidade, infere-se que, para apontar a melhor tecnologia, é necessário considerar o cenário mais amplo no qual deseja-se implementá-la. Na análise desse cenário, é importante levar com conta fatores como a disponibilidade da tecnologia na região, a presença de mão de obra qualificada para construir e operar a planta, o incentivo do governo por meio de subsídios e a viabilidade de obtenção de matéria-prima.

REFERÊNCIAS

ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; SHAMSUDIN, Ili Khairunnisa; HELWANI, Zuchra; IDRIS, Ilyia. Biogas upgrading to natural gas pipeline quality using pressure swing adsorption for CO₂ separation over UiO-66: Experimental and dynamic modelling assessment. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 453, 2023.

ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; SHABBANI, Hind Jihad Kadhim; HELWANI, Zuchra. Biomethane upgrading to transportation fuel quality using spent coffee for carbon dioxide capture in pressure swing adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 2, 2022.

ABD, A. A.; OTHMAN, M. R.; NAJI, S. Z.; HASHIM, A. S. **Methane enrichment in biogas mixture using pressure swing adsorption: process fundamental and design parameters**. [S. l.]: Materials Today Sustainability, 2021.

ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; HELWANI, Zuchra. Evaluation of thermal effects on carbon dioxide breakthrough curve for biogas upgrading using pressure swing adsorption. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 247, 2021.

ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; HELWANI, Zuchra. Mass transfer approaches for CO₂ separation in non-isothermal and non-adiabatic pressure swing adsorption system for biomethane upgrading. **Fuel**, [s. l.], v. 331, 2023a.

ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; HELWANI, Zuchra. Production of ultrapure biomethane from stratified bed in non-adiabatic and non-isothermal plate pressure swing adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 190, p. 335–352, 2023b.

ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; HELWANI, Zuchra. Unveiling the critical role of biogas compositions on carbon dioxide separation in biogas upgrading using pressure swing adsorption. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], 2022.

ABERILLA, Jhud Mikhail; GALLEGOS-SCHMID, Alejandro; STAMFORD, Laurence; AZAPAGIC, Adisa. Environmental sustainability of cooking fuels in remote

communities: Life cycle and local impacts. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 713, 2020.

ABIOGÁS. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO BIOGÁS. **PNBB PROGRAMA NACIONAL DO BIOGÁS E BIOMETANO**. [S. l.: s. n.], 2022.

ABIOGÁS. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO BIOGÁS. **PROPOSTA DE PROGRAMA NACIONAL DO BIOGÁS E DO BIOMETANO PNBB**. [S. l.: s. n.], 2018.

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL 2021**. [S. l.]: AGÊNCIA PITURI, 2021.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 906, DE 18 DE NOVEMBRO DE 2022**. Brasília, 2022. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-906-de-18-de-novembro-de-2022-445749990>. Acesso em: 7 dez. 2022.

ARYA, Aarti; DIVEKAR, Swapnil; RAWAT, Ruchika; GUPTA, Pushpa; GARG, Madhukar O.; DASGUPTA, Soumen; NANOTI, Anshu; SINGH, Ranjeet; XIAO, Penny; WEBLEY, Paul A. Upgrading biogas at low pressure by vacuum swing adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 404–413, 2015.

ASAD, Asad; SAMEOTO, Dan; SADRZADEH, Mohtada. Overview of membrane technology. *Em*: NANOCOMPOSITE MEMBRANES FOR WATER AND GAS SEPARATION. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 1–28.

ASTROLÁBIO – ORIENTAÇÃO E ESTRATÉGIA, S.A. **5º Guia de Boas Práticas – Economia Circular e Sustentabilidade**. [S. l.: s. n.], 2021.

BABU, Renju; PRIETO VERAMENDI, Patricia M.; RENE, Eldon R. Strategies for resource recovery from the organic fraction of municipal solid waste. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 3, 2021.

BAENA-MORENO, Francisco M.; LE SACHÉ, Estelle; PASTOR-PÉREZ, Laura; REINA, T. R. **Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review**. [S. l.]: Springer, 2020.

BAHRUN, Mohd Hardyianto Vai; BONO, Awang; OTHMAN, Norasikin; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. **Carbon dioxide removal from biogas through pressure swing adsorption – A review**. [S. l.]: Institution of Chemical Engineers, 2022.

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. [S. l.: s. n.], 2004.

BRASIL. **LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010**. Brasília, 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 7 dez. 2022.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. **Projeto de Lei 2193/20**. Institui a Política Federal do Biogás e do Biometano. 2023. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=2250615>. Acesso em: 23 abr. 2023.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. **PROJETO DE LEI N.º 505, DE 2022**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=2150505. Acesso em: 26 mar. 2023.

CÂMARA MUNICIPAL DE SÃO PAULO. **PL 410/2019**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: https://splegisconsulta.camara.sp.gov.br/Pesquisa/DetailsDetalhado?COD_MTRA_LEGL=1&ANO_PCSS_CMSP=2019&COD_PCSS_CMSP=410. Acesso em: 26 mar. 2023.

CANEVESI, Rafael L.S.; ANDREASSEN, Kari A.; DA SILVA, Edson A.; BORBA, Carlos E.; GRANDE, Carlos A. Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading with Carbon Molecular Sieve. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 23, p. 8057–8067, 2018.

CHANG, Chia Chi; DO, Manh Van; HSU, Wei Li; LIU, Bo Liang; CHANG, Ching Yuan; CHEN, Yi Hung; YUAN, Min Hao; LIN, Cheng Fang; YU, Chang Ping; CHEN, Yen Hau; SHIE, Je Lueng; WU, Wan Yi; LEE, Chien Hsien; TUYEN, Trinh Van. A case study on the electricity generation using a micro gas turbine fuelled by biogas from a sewage treatment plant. **Energies**, [s. l.], v. 12, 2019.

CHOUIKHI, Najib; BRANDANI, Federico; PULLUMBI, Pluton; PERRE, Patrick; PUEL, Francois. Biomethane production by adsorption technology: new cycle development, adsorbent selection and process optimization. **Adsorption**, [s. l.], v. 26, n. 8, p. 1275–1289, 2020.

CIBIOGÁS. **Nota Técnica: N° 002/2010 – Panorama do Biogás no Brasil em 2019**. Foz do Iguaçu: [s. n.], 2020.

CIGNINI, Fabio; GENOVESE, Antonino; ORTENZI, Fernando; VALENTINI, Stefano; CAPRIOLI, Alberto. Performance and Emissions Comparison between Biomethane and Natural Gas Fuel in Passenger Vehicles. *Em: , 2020. E3S Web of Conferences*. [S. l.]: EDP Sciences, 2020.

CUCCHIELLA, Federica; D'ADAMO, Idiano; GASTALDI, Massimo. Sustainable Italian cities: The added value of biomethane from organic waste. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 9, n. 11, 2019.

DA MOTTA, Camila Souza. **MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL POR PERMEAÇÃO DE GASES**. 2017. Dissertação de Mestrado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2017.

DISTRITO FEDERAL. **LEI N° 6.518, DE 12 DE MARÇO DE 2020**. Brasília, 2020. Disponível em: https://www.sinj.df.gov.br/sinj/Norma/f7ecacd38ccb4c35ba7ba9900ed2e129/Lei_6518_2020.html. Acesso em: 26 mar. 2023.

DURÁN, Inés; RUBIERA, Fernando; PEVIDA, Covadonga. Modeling a biogas upgrading PSA unit with a sustainable activated carbon derived from pine sawdust.

Sensitivity analysis on the adsorption of CO₂ and CH₄ mixtures. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 428, 2022.

EBA. EUROPEAN BIOGAS ASSOCIATION; GIE. GAS INFRASTRUCTURE EUROPE. **European Biomethane Map - Infrastructure for Biomethane Production 2020**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.europeanbiogas.eu/eba-gie-biomethane-map/>. Acesso em: 8 dez. 2022.

EBA. EUROPEAN BIOGAS ASSOCIATION; GIE. GAS INFRASTRUCTURE EUROPE. **European Biomethane Map - Infrastructure for Biomethane Production 2021**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.europeanbiogas.eu/biomethane-map-2021/>. Acesso em: 26 mar. 2023.

ESPOSITO, Elisa; DELLAMUZIA, Loredana; MORETTI, Ugo; FUOCO, Alessio; GIORNO, Lidietta; JANSEN, Johannes C. Simultaneous production of biomethane and food grade CO₂ from biogas: An industrial case study. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 281–289, 2019.

EUROSTAT. **Area by NUTS 3 region**. [S. l.], 2022. Disponível em: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/reg_area3/default/table?lang=em. Acesso em: 30 abr. 2022.

FERELLA, Francesco; CUCCHIELLA, Federica; D'ADAMO, Idiano; GALLUCCI, Katia. A techno-economic assessment of biogas upgrading in a developed market. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 210, p. 945–957, 2019.

FERREIRA, Samuel Fontenelle; BULLER, Luz Selene; BERNI, Mauro; FORSTER-CARNEIRO, Tânia. Environmental impact assessment of end-uses of biomethane. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 230, p. 613–621, 2019.

FLORIANÓPOLIS. **LEI Nº 10.501, DE 08 DE ABRIL DE 2019**. Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://leismunicipais.com.br/a/sc/f/florianopolis/lei-ordinaria/2019/1051/10501/lei-ordinaria-n-10501-2019-dispoe-sobre-a-obrigatoriedade-da-reciclagem-de-residuos-solidos-org-nicos-no-municipio-de-florianopolis>. Acesso em: 26 mar. 2023.

FNR. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. **Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização**. Gülzow: [s. n.], 2010.

GOLMAKANI, Ayub; NABAVI, Seyed Ali; MANOVIĆ, Vasilije. Production of negative-emission biomethane by twin double-bed pressure swing adsorption with tail gas sequestration. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 408, 2021.

GUSTAFSSON, Marcus; SVENSSON, Niclas. Cleaner heavy transports – Environmental and economic analysis of liquefied natural gas and biomethane. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 278, 2021.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. [S. l.]: E-papers, 2006.

HAIDER, Shamim; LINDBRÄTHEN, Arne; LIE, Jon Arvid; CARSTENSEN, Petter Vattekar; JOHANNESSEN, Thorbjørn; HÄGG, May Britt. Vehicle fuel from biogas with carbon membranes; a comparison between simulation predictions and actual field demonstration. **Green Energy and Environment**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 266–276, 2018.

HASSAN, M M; RUTHVEN, D M; RAGHAVAN, N S. **AIR SEPARATION BY PRESSURE SWING ADSORPTION ON A CARBON MOLECULAR SIEVE**. [S. l.: s. n.], 1986.

HOROWITZ, Ellis. **Fundamentals of Programming Languages Second Edition**. [S. l.: s. n.], 1984.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Área territorial - Brasil, Grandes Regiões, Unidades da Federação e Municípios**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15761-areas-dos-municipios.html?=&t=acesso-ao-produto>. Acesso em: 26 mar. 2023.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **ESTIMATIVAS DA POPULAÇÃO RESIDENTE NOS MUNICÍPIOS BRASILEIROS COM DATA DE REFERÊNCIA EM 1º DE JULHO DE 2020**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em:

<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9103-estimativas-de-populacao.html?edicao=28674&t=resultados>. Acesso em: 8 dez. 2022.

IPCC. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva: [s. n.], 2015.

JANUSZ-CYGAN, Aleksandra; JASCHIK, Jolanta; TAŃCZYK, Marek. Upgrading biogas from small agricultural sources into biomethane by membrane separation. **Membranes**, [s. l.], v. 11, n. 12, 2021.

JUIZ DE FORA. **LEI Nº 14.402 - de 27 de abril de 2022**. Juiz de Fora, 2022. Disponível em: <https://www.camarajf.mg.gov.br/sal/norma.php?t=0&njn=14402&njc=&njt=LEI>. Acesso em: 26 mar. 2023.

KHAN, Muhammad Usman; LEE, Jonathan Tian En; BASHIR, Muhammad Aamir; DISSANAYAKE, Pavani Dulanja; OK, Yong Sik; TONG, Yen Wah; SHARIATI, Mohammad Ali; WU, Sarah; AHRING, Birgitte Kiaer. **Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

KOUTSIANTZI, Chrysovalantou; MITRAKAS, Manassis; ZOUBOULIS, Anastasios; KELLARTZIS, Ioannis; STAVROPOULOS, George; KIKKINIDES, Eustathios S. Evaluation of polymeric membranes' performance during laboratory-scale experiments, regarding the CO₂ separation from CH₄. **Chemosphere**, [s. l.], v. 299, 2022.

LIM, Cheolsoo; KIM, Daigon; SONG, Changkeun; KIM, Jeongsoo; HAN, Jinseok; CHA, Jun Seok. Performance and emission characteristics of a vehicle fueled with enriched biogas and natural gases. **Applied Energy**, [s. l.], v. 139, p. 17–29, 2015.

LIU, Aiguo; YANG, Yudong; CHEN, Lei; ZENG, Wen; WANG, Chengjun. Experimental study of biogas combustion and emissions for a micro gas turbine. **Fuel**, [s. l.], v. 267, 2020.

LUYBEN, William L. **Process modeling simulation and control for Chemical Engineers**. 2. ed. [S. l.]: McGraw-Hill, 1999.

MACOR, Alarico; BENATO, Alberto. A human health toxicity assessment of biogas engines regulated and unregulated emissions. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 20, p. 1–30, 2020.

MANAUS. **LEI Nº 2.791, DE 01 DE OUTUBRO DE 2021**. Manaus, 2021. Disponível em: <https://leismunicipais.com.br/a/am/m/manaus/lei-ordinaria/2021/280/2791/lei-ordinaria-n-2791-2021-dispoe-sobre-a-instituicao-do-programa-municipal-de-compostagem-de-residuos-organicos>. Acesso em: 26 mar. 2023.

MDR. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL; SNS. SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO. **Diagnóstico Temático Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - Gestão Administrativa e Financeira ano de referência: 2020**. Brasília: [s. n.], 2022.

MDR. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL; SNS. SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO. **Diagnóstico Temático Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - Visão Geral ano de referência 2020**. Brasília: [s. n.], 2021.

MEDRANO, J.A.; LLOSA-TANCO, M.A.; CECHETTO, V.; PACHECO-TANAKA, D.A.; GALLUCCI, F. Upgrading biogas with novel composite carbon molecular sieve (CCMS) membranes: Experimental and techno-economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 394, p. 124957, 2020.

MERGENTHAL, Marcus; TAWAI, Atthasit; AMORNRAKSA, Suksun; RODDECHA, Supacharee; CHUETOR, Santi. Methane enrichment for biogas purification using pressure swing adsorption techniques. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2022.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-1766-8>.

NASCIMENTO, Dayse Pereira; MENEZES, Valeska L.; CARVALHO, Monica; CHACARTEGUI, Ricardo. Energy analysis of products and processes in a sanitary landfill. **IET Renewable Power Generation**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 1063–1075, 2019.

NGUYEN, Luong N.; KUMAR, Jeevan; VU, Minh T.; MOHAMMED, Johir A.H.; PATHAK, Nirenkumar; COMMAULT, Audrey S.; SUTHERLAND, Donna; ZDARTA, Jakub; TYAGI, Vinay Kumar; NGHIEM, Long D. **Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021.

ORNELAS-FERREIRA, B.; LOBATO, L. C.S.; COLTURATO, L. F.D.; TORRES, E. O.; POMBO, L. M.; PUJATTI, F. J.P.; ARAÚJO, J. C.; CHERNICHARO, C. A.L. **Strategies for energy recovery and gains associated with the implementation of a solid state batch methanization system for treating organic waste from the city of Rio de Janeiro - Brazil**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

PEPPERS, Joshua; LI, Yin; XUE, Jian; CHEN, Xiguang; ALAIMO, Christopher; WONG, L.; YOUNG, Thomas; GREEN, Peter G.; JENKINS, B.; ZHANG, Ruihong; KLEEMAN, Michael J. Performance analysis of membrane separation for upgrading biogas to biomethane at small scale production sites. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 128, 2019.

PYPL. **PYPL Popularity of Programming Language Index**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://pypl.github.io/PYPL.html>. Acesso em: 23 abr. 2023.

QYYUM, Muhammad Abdul; HAIDER, Junaid; QADEER, Kinza; VALENTINA, Valentina; KHAN, Amin; YASIN, Muhammad; ASLAM, Muhammad; DE GUIDO, Giorgia; PELLEGRINI, Laura A.; LEE, Moonyong. **Biogas to liquefied biomethane: Assessment of 3P's—Production, processing, and prospects**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**. [S. l.]: VCH, 1994.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. **Techniques for transformation of biogas to biomethane**. [S. l.: s. n.], 2011.

SAMEI, Maryam; RAISI, Ahmadreza. Multi-stage gas separation process for separation of carbon dioxide from methane: Modeling, simulation, and economic analysis. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 170, 2022.

SANTOS, Mónica P.S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. Dynamic study of the pressure swing adsorption process for biogas upgrading and its responses to feed disturbances. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 15, p. 5445–5454, 2013.

SEMAN, S. Z.A.; IDRIS, I.; ABDULLAH, A.; SHAMSUDIN, I. K.; OTHMAN, M. R. Optimizing purity and recovery of biogas methane enrichment process in a closed landfill. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 131, p. 1117–1127, 2019.

SEONG, Mun Suk; KONG, Chang In; PARK, Bo Ryoung; LEE, Yongtaek; NA, Byung Ki; KIM, Jeong Hoon. Optimization of pilot-scale 3-stage membrane process using asymmetric polysulfone hollow fiber membranes for production of high-purity CH₄ and CO₂ from crude biogas. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 384, 2020.

SHAH, Goldy; AHMAD, Ejaz; PANT, K. K.; VIJAY, V. K. **Comprehending the contemporary state of art in biogas enrichment and CO₂ capture technologies via swing adsorption**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

SHEN, Yuanhui; SHI, Wenrong; ZHANG, Donghui; NA, Ping; FU, Bo. The removal and capture of CO₂ from biogas by vacuum pressure swing process using silica gel. **Journal of CO₂ Utilization**, [s. l.], v. 27, p. 259–271, 2018.

SILVA, Sara Talita Sales; BARROS, Regina Mambeli; DOS SANTOS, Ivan Felipe Silva; CRISPIM, Adriele Maria de Cassia; FILHO, Geraldo Lúcio Tiago; LORA, Electo Eduardo Silva. Technical and economic evaluation of using biomethane from sanitary landfills for supplying vehicles in the Southeastern region of Brazil. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 196, p. 1142–1157, 2022.

SPITZER, Simone; MILTNER, Martin; HARASEK, Michael. Investigation on the influence of membrane selectivity on the performance of mobile biogas upgrading plants by process simulation. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 231, p. 43–53, 2019.

SURRA, Elena; RIBEIRO, Rui P.P.L.; SANTOS, Tiago; BERNARDO, Maria; MOTA, José P.B.; LAPA, Nuno; ESTEVES, Isabel A.A.C. Evaluation of activated carbons produced from Maize Cob Waste for adsorption-based CO₂ separation and biogas upgrading. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 1, 2022.

TIOBE. **TIOBE Index for April 2023**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.tiobe.com/tiobe-index/>. Acesso em: 23 abr. 2023.

TRATZI, Patrizio; TORRE, Marco; PAOLINI, Valerio; TOMASSETTI, Laura; MONTIROLI, Cassandra; MANZO, Eros; PETRACCHINI, Francesco. Liquefied biomethane for heavy-duty transport in Italy: A well-to-wheels approach. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, [s. l.], v. 107, 2022.

UNFCCC. CONFERENCE OF THE PARTIES (COP). **ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT**. Paris: Paris Climate Change Conference, 2015.

WENTWORTH, Peter; ELKNER, Jeffrey; DOWNEY, Allen B; MEYERS, Chris. **How to Think Like a Computer Scientist: Learning with Python 3 Documentation**. 3. ed. [S. l.: s. n.], 2020.

YANG, R. T. **SERIES ON CHEMICAL ENGINEERING Vol. I - GAS SEPARATION BY ADSORPTION PROCESSES**. [S. l.]: Imperial College Press, 1987.

ŽÁK, Michal; BENDO VÁ, Helena; FRIESS, Karel; BARA, Jason E.; IZÁK, Pavel. Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment – An innovation in biogas upgrading. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 203, p. 36–40, 2018.

ZITO, Pasquale Francesco; BRUNETTI, Adele; BARBIERI, Giuseppe. Renewable biomethane production from biogas upgrading via membrane separation:

Experimental analysis and multistep configuration design. **Renewable Energy**, [s. /], v. 200, p. 777–787, 2022.

APÊNDICE A – Código Python para simulação do processo de separação por membranas

```

import numpy as np
import math

# Permeâncias
Perm_CO2 = 35 #L(STP) m-2 h-1 bar-1
Perm_CH4 = 2.11 #L(STP) m-2 h-1 bar-1
Perm_CO2 *= 10**-3 #Nm3 m-2 h-1 bar-1
Perm_CH4 *= 10**-3 #Nm3 m-2 h-1 bar-1
Perm_i = np.array([Perm_CO2, Perm_CH4])

# Pressão de alimentação (Pf) e pressão do permeado (Pp)
Pf = 2.5 #bar
Pp = 1 #bar

# Dimensões do módulo da membrana
A = .15 #m2
L = 1 #adimensional. representa o comprimento total da membrana.
N = 1000 #número que divide o comprimento total da membrana.
dz = L / N #trecho "infinitesimal" do comprimento da membrana

# Frações molares da alimentação (entrada da membrana)
yaCO2 = 0.4
yaCH4 = 0.6
ya = np.array([yaCO2, yaCH4])

# Vazão total inicial
F0 = 0.0166 # Nm3 h-1

# Função quadrática resultante do rearranjo das Equações 24 e 25
# ypCO2 ** 2 * (Perm_CH4 * Pp - Perm_CO2 * Pp) + ypCO2 * (Perm_CO2 * Pf *
yaCO2 + Perm_CH4 * Pf * yaCH4 - Perm_CH4 * Pp + Perm_CO2 * Pp) - Perm_CO2 * Pf
* yaCO2 = 0

# Aplicação da Fórmula de Bhaskara
# a = Perm_CH4 * Pp - Perm_CO2 * Pp
# b = Perm_CO2 * Pf * yaCO2 + Perm_CH4 * Pf * yaCH4 - Perm_CH4 * Pp + Perm_CO2
* Pp
# c = - Perm_CO2 * Pf * yaCO2
# delta = b ** 2 - 4 * a * c
# ypCO2_1 = (- b + math.sqrt(delta)) / (2 * a)
# ypCO2_2 = (- b - math.sqrt(delta)) / (2 * a)

# Função que calcula as raízes ypCO2_1 e ypCO2_2 e seleciona o valor mais
adequado
def raizes_yp(yaCO2, yaCH4):
    a = Perm_CH4 * Pp - Perm_CO2 * Pp

```

```

    b = Perm_CO2 * Pf * yaCO2 + Perm_CH4 * Pf * yaCH4 - Perm_CH4 * Pp +
    Perm_CO2 * Pp
    c = - Perm_CO2 * Pf * yaCO2
    delta = b ** 2 - 4 * a * c
    ypCO2_1 = (- b + math.sqrt(delta)) / (2 * a)
    ypCO2_2 = (- b - math.sqrt(delta)) / (2 * a)
    ypCO2 = [ypCO2_1, ypCO2_2]

    # Aplicação das condições para a seleção do valor de yp mais adequado
    aux = []
    for yp in ypCO2:
        if yp >= 0 and yp <= 1:
            aux.append(yp)

    ypCO2 = max(aux)

    # Cálculo da fração molar do outro componente pela Equação 25
    ypCH4 = 1 - ypCO2

    return np.array([ypCO2, ypCH4])

# Vazões de cada componente na entrada
F0_CO2 = F0 * yaCO2
F0_CH4 = F0 * yaCH4

# Vazões que entram em cada volume de controle no interior da membrana no
início do processo
F = np.zeros((N, 2))
F[0] = np.array([F0_CO2, F0_CH4])

# Vazões que permeiam cada um dos volumes de controle no interior da membrana
no início do processo
Fp = np.zeros((N-1, 2))

# Implementação da lógica de cálculo.
for z in range(N-1):
    # Cálculo das frações molares dos componentes no permeado
    yp = raizes_yp(ya[0], ya[1])

    # Cálculo das vazões dos componentes que deixam o volume de controle pela
Equação 23
    F[z+1] = F[z] - dz * Perm_i * A * (Pf * ya - Pp * yp)

    # Cálculo das vazões dos componentes que permeiam o volume de controle
pela Equação 20
    Fp[z] = dz * Perm_i * A * (Pf * ya - Pp * yp)

    # Cálculo das frações molares dos componentes no próximo ponto z, ou seja,
o ponto de saída do volume de controle

```

```

FrCO2_z = F[z+1][0]
FrCH4_z = F[z+1][1]
Frtotal_z = FrCO2_z + FrCH4_z
yrCO2_novo = FrCO2_z / Frtotal_z
yrCH4_novo = FrCH4_z / Frtotal_z

# Atualização dos valores das frações molares que representam a
alimentação do volume de controle seguinte
ya = np.array([yrCO2_novo, yrCH4_novo])

print("Vazão de retentato total =", Frtotal_z)
print("Fração molar de CH4 no retentato =", yrCH4_novo)
print("Fração molar de CO2 no retentato =", yrCO2_novo)

# Cálculo das vazões que permeiam por meio da Equação 27
FpCO2_final = F0_CO2 - FrCO2_z
FpCH4_final = F0_CH4 - FrCH4_z
Fptotal_final = FpCO2_final + FpCH4_final

# Cálculo das frações molares na corrente do permeado pela Equação 24
ypCO2_final = FpCO2_final / Fptotal_final
ypCH4_final = FpCH4_final / Fptotal_final

print("Vazão de permeado total =", Fptotal_final)
print("Fração molar de CH4 no permeado =", ypCH4_final)
print("Fração molar de CO2 no permeado =", ypCO2_final)

# Parâmetros operacionais do processo de separação por membranas
Pureza = yrCH4_novo
Recuperação = FrCH4_z / F0_CH4

print("Pureza CH4:", Pureza)
print("Recuperação CH4:", Recuperação)

```


APÊNDICE B – Código Python para simulação do processo PSA

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

# Informações prévias

# a == METANO (CH4)
# b == GÁS CARBÔNICO (CO2)

## BM componente
# dC_i_dt = k_difusão * D_z.dot(D_z.dot(C_i)) - u * D_z.dot(C_i) -
densidade_sólido * (1 - porosidade) / porosidade * (dq_i_dt - y_i * (dq_a_dt +
dq_b_dt))
# k_EDP = densidade_sólido * (1 - porosidade) / porosidade
# soma_dq_i_dt = dq_a_dt + dq_b_dt
# dC_i_dt = k_difusão * D_z.dot(D_z.dot(C_i)) - u * D_z.dot(C_i) - k_EDP *
(dq_i_dt - y_i * soma_dq_i_dt)
# u = [cm min-1]
# dC_i_dz = [kmol m-3 cm-1]
# k_EDP = [kg m-3]
# dq_i_dt = [kmol kg-1 min-1]
# dC_i_dt = [kmol m-3 min-1]

## Soma dos balanços de componente
# du_dz = - densidade_sólido * (1 - porosidade) / porosidade / C_t * (dq_a_dt
+ dq_b_dt)
# soma_dq_i_dt = dq_a_dt + dq_b_dt
# du_dz = - k_EDP / C_t * soma_dq_i_dt

## Taxa de adsorção
# dq_i_dt = k_LDF_i * (q_i_ISO - q_i), onde q_i_ISO é a concentração de
equilíbrio, dada pela isoterma.
# k_LDF_i = [min-1]
# q_i = [kmol kg-1]

## Isoterma
# q_i_ISO = IP1_i * IP2_i * exp(IP4_i / Ts) * (P_i ** IP3_i) / (1 + IP5_i *
exp(IP6_i / Ts) * (P_i ** IP3_i))
# P_i = y_i * P
# q_i_ISO = IP1_i * IP2_i * exp(IP4_i / Ts) * (P ** IP3_i) * (y_i ** IP3_i) /
(1 + IP5_i * exp(IP6_i / Ts) * (P ** IP3_i) * (y_i ** IP3_i))
# k1_ISO_i = IP1_i * IP2_i * exp(IP4_i / Ts) * (P ** IP3_i)
# k2_ISO_i = IP5_i * exp(IP6_i / Ts) * (P ** IP3_i)
# q_i_ISO = k1_ISO_i * (y_i ** IP3_i) / (1 + k2_ISO_i * (y_i ** IP3_i))

# Definindo as constantes

# Constantes:

```

```

R = 8.314472 * 10 ** -2 #m3 bar K-1 kmol-1

# Condições operacionais:
P = 1.2 #bar
T = 30 + 273.15 #K

# Parâmetros da coluna:
densidade_sólido = 255.7 #kg m-3
porosidade = 0.581

# Constantes das EDP:
k_difusão = 0

k_EDP = densidade_sólido * (1 - porosidade) / porosidade #kg m-3

# Constantes da Taxa de Adsorção:
k_LDF_a = 1 * 60 #min-1
k_LDF_b = .05 * 60 #min-1

# Constantes das isotermas de adsorção:
IP1_a = 5.864 * 10 ** -3 #kmol/kg
IP2_a = 6.030 * 10 ** -4 #bar-1
IP3_a = 7.831 * 10 ** -1 #(-)
IP4_a = 1.864 * 10 ** 3 #K
IP5_a = 7.688 * 10 ** -4 #bar-1
IP6_a = 1.847 * 10 ** 3 #K

IP1_b = 6.107 * 10 ** -3 #kmol/kg
IP2_b = 6.312 * 10 ** -4 #bar-1
IP3_b = 7.315 * 10 ** -1 #(-)
IP4_b = 2.108 * 10 ** 3 #K
IP5_b = 8.507 * 10 ** -4 #bar-1
IP6_b = 1.982 * 10 ** 3 #K

Ts = T

k1_ISO_a = IP1_a * IP2_a * P ** IP3_a * np.exp(IP4_a / Ts)
k2_ISO_a = IP5_a * P ** IP3_a * np.exp(IP6_a / Ts)
k1_ISO_b = IP1_b * IP2_b * P ** IP3_b * np.exp(IP4_b / Ts)
k2_ISO_b = IP5_b * P ** IP3_b * np.exp(IP6_b / Ts)

# Eixo da distância:
N_z = 30
z0 = 0
L = 11.85 #cm
z = np.linspace(z0, L, N_z)
dz = L / (N_z - 1)

# Eixo do tempo:

```

```

N_t = 7300
t0 = 0
tf = 15
t = np.linspace(t0, tf, N_t)
dt = tf / (N_t - 1)

# Condições de contorno:

# Concentração adsorvida do componente
# Matriz q:
q_a = np.empty([N_t, N_z])
'q_a[tempo][posição]'
q_b = np.empty([N_t, N_z])
'q_b[tempo][posição]'

q_a[0] = np.zeros(N_z)
q_b[0] = np.zeros(N_z)

# Concentração na fase gasosa:
C_t = P / (R * T)
# Matriz C:
C_a = np.empty([N_t, N_z])
'C_a[tempo][posição]'

C_a_in = .5 * (P / (R * T))
C_a[0] = np.zeros(N_z)
C_a[0][0] = C_a_in # Concentração de CH4 [kmol m-3]

C_b = np.empty([N_t, N_z])
'C_b[tempo][posição]'

C_b_in = .5 * (P / (R * T))
C_b[0] = np.zeros(N_z)
C_b[0][0] = C_b_in

# Velocidade de propagação
vazão_volumétrica = 15 #cm3/min
diâmetro = 1.3 #cm
raio = diâmetro / 2 #cm
Área = np.pi * raio ** 2 #cm2
Área_efetiva = porosidade * Área #cm2

u_in = (vazão_volumétrica / Área_efetiva) #cm/min

# Matriz velocidade:
u = np.empty([N_t, N_z])
'u[tempo][posição]'
u[0] = np.zeros(N_z)
u[0][0] = u_in

```

```

# Resolvendo as equações diferenciais
for j in range(1, N_t):
    # Isotermas
    y_a = C_a[j-1] * R * T / P
    q_a_ISO = (k1_ISO_a * (np.sign(y_a) * (np.abs(y_a)) ** IP3_a) / (1 +
k2_ISO_a * (np.sign(y_a) * (np.abs(y_a)) ** IP3_a)))

    y_b = C_b[j-1] * R * T / P
    q_b_ISO = (k1_ISO_b * (np.sign(y_b) * (np.abs(y_b)) ** IP3_b) / (1 +
k2_ISO_b * (np.sign(y_b) * (np.abs(y_b)) ** IP3_b)))

    # Taxa de adsorção
    q_a[j] = q_a[j-1] + dt * k_LDF_a * (q_a_ISO - q_a[j-1])
    q_a[j][0] = 0
    # q_a[j][N_z-1] = 0

    q_b[j] = q_b[j-1] + dt * k_LDF_b * (q_b_ISO - q_b[j-1])
    q_b[j][0] = 0
    # q_b[j][N_z-1] = 0

    dq_a_dt = k_LDF_a * (q_a_ISO - q_a[j-1])
    dq_b_dt = k_LDF_b * (q_b_ISO - q_b[j-1])
    soma_dq_i_dt = dq_a_dt + dq_b_dt

    for i in range(1, N_z):
        u[j][0] = u_in
        # Velocidade de propagação atualizada
        du_dz = - k_EDP / C_t * soma_dq_i_dt[i]
        u[j][i] = u[j][i-1] + dz * du_dz

        # Derivada da concentração no espaço
        dC_a_dz = (C_a[j-1][i] - C_a[j-1][i-1]) / dz
        dC_b_dz = (C_b[j-1][i] - C_b[j-1][i-1]) / dz

        C_a[j][0] = C_a_in
        C_b[j][0] = C_b_in
        # Avanço da concentração no tempo
        C_a[j][i] = C_a[j-1][i] + dt * (- k_EDP * dq_a_dt[i] - u[j][i] *
dC_a_dz - C_a[j-1][i] * du_dz)
        C_b[j][i] = C_b[j-1][i] + dt * (- k_EDP * dq_b_dt[i] - u[j][i] *
dC_b_dz - C_b[j-1][i] * du_dz)

    print(round(j/N_t*100, 1), '%')

### Cria o gráfico das concentrações ao longo da coluna, ao longo do tempo.
plt.ion()
for j in range(0, N_t, 100):
    # Gráfico das concentrações molares na fase gasosa:

```

```

plt.subplot(3, 1, 1)
plt.plot(z, C_a[j], label = "C_CH4")
plt.plot(z, C_b[j], label = "C_CO2")
plt.ylabel('Concentração molar\n(kmol m-3)')
plt.legend()
plt.grid()
plt.ylim(-.005, C_t*1.05)

# Gráfico da velocidade de propagação:
plt.subplot(3, 1, 2)
plt.plot(z, u[j], label = "u_z")
plt.ylabel('Velocidade de propagação\n(cm min-1)')
plt.legend()
plt.grid()
plt.ylim(0, u_in*1.05)

# Gráfico da concentração na fase sólida:
plt.subplot(3, 1, 3)
plt.plot(z, q_a[j], label = "q_CH4")
plt.plot(z, q_b[j], label = "q_CO2")
plt.xlabel('Posição da coluna (cm)')
plt.ylabel('Quantidade adsorvida\n(kmol kg-1)')
plt.legend()
plt.grid()
plt.ylim(0, q_b_ISO[0]*1.05)

plt.pause(.05) # O programa pausa por 0.05 segundos
plt.clf() # "clear figure". A figura anterior é deletada.

plt.show()

### Cálculo do tempo de ruptura
# O fim da etapa de adsorção é quando, ao final da coluna,  $y_b / y_{b0} = .05$ . Em
qual tempo isso acontece?
i = 0
while (C_b[i][N_z-1] / C_b_in) < .05:
    i += 1
breakthrough_time_co2 = i/N_t*tf
print('Tempo de ruptura do dióxido de carbono:',breakthrough_time_co2)

### Gráfico  $C_i/C_{i0}$ , na saída do reator, ao longo do tempo
C_a_transposta = C_a.T
C_b_transposta = C_b.T

eixo_y_a = C_a_transposta[N_z-1] / C_a_in
eixo_y_b = C_b_transposta[N_z-1] / C_b_in

plt.plot(t, eixo_y_a, label = "CH4")
plt.plot(t, eixo_y_b, label = "CO2")

```

```
plt.xlabel('Tempo (min)')
plt.ylabel('Ci/Ci0')
plt.legend()
plt.grid()

plt.show()
```