



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE  
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

# **Modelagem e Simulação do Processo de Absorção Reativa de CO<sub>2</sub> em Módulos de Membrana**

**Autor: Anderson Gomes Souza**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Teresa Massako Kakuta Ravagnani**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani**

*Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química pela Universidade  
Estadual de Campinas.*

*Campinas, dezembro de 2007*

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

So89m Souza, Anderson Gomes  
Modelagem e simulação do processo de absorção reativa  
de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana / Anderson Gomes Souza  
- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Teresa Massako Kakuta  
Ravagnani, Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Dióxido de carbono. 2. Absorção química.  
3. Separação de membrana. 4. Simulação (computadores).  
Modelos matemáticos. I. Ravagnani, Teresa Massako  
Kakuta. II. Ravagnani, Sergio Persio. III. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.  
IV. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of the CO<sub>2</sub> reactive absorption  
process in membrane modules

Palavras-chave em Inglês: CO<sub>2</sub> absorption, Membrane modules, Modeling  
and simulation

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

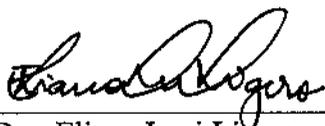
Banca examinadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Teresa Massako Kakuta Ravagnani,  
Dr<sup>a</sup>. Eliana Luci Ligerio, Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto

Data da defesa: 07/12/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Anderson Gomes de Souza e aprovada em 07 de dezembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani – Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Eliana Luci Liger - Titular

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto – Titular

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Anderson Gomes Souza e aprovada pela banca examinadora em 07 de dezembro de 2007

*Teresa M K Ravagnani*

---

Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani

# AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos caminhos a trilhar que me levaram até Campinas;

A minha família, por ter exercitado, e muito, sua paciência comigo ao longo desse tempo;

A Giselle, por seu amor, sua companhia e alegria de viver, renovados a cada dia;

A meu primo Marcos, por sua acolhida, amizade e incentivo nessa jornada;

Aos verdadeiros amigos conquistados na Pousada do Sol, pela união sincera e pelos momentos alegres e muito bem vividos; em especial a Adna, cuja amizade fraterna levarei para sempre comigo;

A Márcio Grotto, por sua amizade no laboratório e pelos momentos hilários, sempre embalados com muito chorinho;

Aos professores Teresa Kakuta e Sergio Ravagnani, pela orientação, confiança e apoio incondicionais;

A Unicamp, através da Faculdade de Engenharia Química, pela oportunidade de fortalecer, com grande qualidade, minha formação acadêmica e profissional;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, dentro e fora do ambiente acadêmico...

*Muito obrigado!*

*“... Qualquer curva, de qualquer destino,  
que desfaça o curso de qualquer certeza ...”*

*Arnaldo Antunes*

# RESUMO

A redução dos níveis de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é de suma importância, tanto para o combate à poluição atmosférica proveniente de atividades industriais, como no tratamento de correntes gasosas em processos químicos. O método clássico para captura de  $\text{CO}_2$  engloba sua absorção reativa em solução de aminas, conduzida em colunas de borbulhamento, spray ou recheio. Porém, desvantagens como a formação de espuma e dispersão de fase constituem problemas operacionais significativos desses processos. Alternativamente, módulos de membrana de fibras ocas seriam equipamentos mais adequados para esse fim, apresentando como vantagens uma grande área interfacial e flexibilidade operacional. Nesse sentido, o presente estudo buscou realizar a simulação do processo de absorção de  $\text{CO}_2$  em módulos de membrana, utilizando soluções aquosas de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA). A modelagem matemática do sistema utilizou expressões da taxa de reação e equações de balanço de massa diferenciais. A resolução numérico-computacional do modelo foi conduzida mediante aplicação dos métodos de colocação ortogonal e de Michelsen, tendo sido implementada em linguagem Fortran. O processo foi estudado em diversas condições operacionais para a análise de sensibilidade paramétrica e os resultados indicam, com base nas características dos diferentes sistemas, as melhores condições gerais de operação. Dentre as aminas consideradas como solventes reativos, as maiores taxas de absorção de  $\text{CO}_2$  foram previstas com o uso de AMP. Entretanto, sua concentração radial, à saída do módulo de membrana, apresentou forte incidência do fenômeno de depleção da solução absorvedora. Os principais parâmetros que incrementaram a taxa de absorção e, conseqüentemente, a eficiência do módulo de membrana, foram a velocidade de escoamento do líquido absorvente, as concentrações iniciais de  $\text{CO}_2$  e de amina, o raio interno e o comprimento das fibras.

**Palavras-Chave:** *Absorção de  $\text{CO}_2$ , Módulos de Membrana, Modelagem e Simulação*

# ABSTRACT

The decrease in the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) levels is extremely important to avoid atmospheric pollution, from industrial activities, and to the gaseous treatment in several chemical processes. The classical process to the CO<sub>2</sub> sequestration involves its reactive absorption into amine solutions, which are carried on bubble, spray or fixed bed columns. However, some disadvantages, such as foam formation and phase dispersion, are serious operational problems to be avoided. Alternatively, membrane modules are supposed to be mode adequate equipments to that aim, which some advantages are great interfacial area and operational flexibility. Under this context, the present study intended to provide the simulation of the CO<sub>2</sub> absorption process in hollow fiber membrane module, by using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), diethanolamine (DEA) and methyldiethanoamine (MDEA) aqueous solutions. The mathematical modeling is based on the inherent rate expressions of the reactive system, besides the differential mass balance equations. The numerical and computational solution was developed by applying the orthogonal collocation and Michelsen methods, which were compiled in Fortran language. The idealized process was studied based on a given standard operational condition, besides a parametric sensibility analysis. The main results, to each sorption system, show the best general conditions to the process operation. Under the standard operation, among the alkanolamines considered as reactive solvents, the best CO<sub>2</sub> absorption rate were calculated by using the AMP solution. Nevertheless, its radial concentration tends to suffer the incidence of depletion phenomena in their aqueous solution. The best performance credited to the AMP solution were also confirmed, where the main parameters that increased the absorption rate were the absorbent liquid flow velocity, the initial CO<sub>2</sub> and amine concentration, the fibers inner radius and length.

**Key-Words:** *CO<sub>2</sub> Absorption, Membrane Modules, Modeling and Simulation*

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução, Objetivos e Organização do Trabalho</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução .....	1
1.2	Objetivos .....	3
1.3	Organização do Trabalho .....	3
<b>2</b>	<b>Revisão da Literatura</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução .....	5
2.2	Processos Convencionais para Captura de CO <sub>2</sub> .....	6
2.2.1	Absorção Gasosa .....	6
2.2.2	Operação e Problemas da Absorção Convencional .....	7
2.3	Absorção em Módulos de Membrana .....	8
2.3.1	Configurações dos Módulos .....	9
2.3.2	Características dos Módulos .....	11
2.3.3	Transferência de Massa .....	13
2.3.4	Operação dos Módulos .....	16
2.4	Solventes para Absorção de CO <sub>2</sub> .....	18
2.4.1	Alcanolaminas .....	18
2.4.2	Mecanismos e Taxas de Reação .....	20
2.5	Estudos sobre o Processo de Absorção de CO <sub>2</sub> em Módulos de Membrana .....	23
<b>3</b>	<b>Modelagem Matemática e Solução Numérico-Computacional</b>	<b>29</b>
3.1	Introdução .....	29
3.2	Desenvolvimento do Modelo .....	30
3.2.1	Suposições Adotadas .....	31
3.2.2	Equacionamento .....	32
3.3	Solução Numérica do Modelo .....	41

3.3.1	Métodos Numéricos Utilizados .....	41
3.3.2	Sistema de Equações .....	43
3.4	Algoritmo Computacional .....	49
<b>4</b>	<b>Simulação e Resultados</b>	<b>52</b>
4.1	Introdução .....	52
4.2	Parâmetros do Modelo .....	53
4.3	Resultados e Discussão .....	55
4.3.1	Determinação do Número de Pontos de Colocação .....	56
4.3.2	Análise do Processo sob Operação Padrão .....	59
4.3.3	Análise de Sensibilidade Paramétrica .....	67
	Influência da Concentração de CO <sub>2</sub> na Fase Gasosa .....	67
	Influência da Concentração Inicial de Amina na Fase Líquida ....	71
	Influência do Coeficiente de Transferência de Massa Externa .....	74
	Influência da Velocidade de Escoamento da Fase Líquida .....	80
	Influência do Comprimento das Fibras da Membrana .....	85
	Influência do Raio Interno das Fibras da Membrana .....	88
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>94</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>98</b>
	<b>Apêndice A – Tabelas de Resultados Compilados</b>	<b>106</b>

# NOMENCLATURA

$A_{i,f}$	Área interna de uma fibra da membrana	$[m^2]$
$Bi_M$	Número de Biot mássico	$[m^2 s^{-1}]/[m^2 s^{-1}]$
$C_i$	Concentração molar de um componente $i$ na fase líquida	$[mol m^{-3}]$
$C_{Ag}$	Concentração molar de $CO_2$ no seio da fase gasosa	$[mol m^{-3}]$
$C_{B,0}$	Concentração molar inicial de amina na solução aquosa	$[mol m^{-3}]$
$D_i$	Coefficiente de difusão do componente $i$ na fase líquida	$[m^2 s^{-1}]$
$D_K$	Coefficiente de difusão de Knudsen	$[m^2 s^{-1}]$
$J_A$	Fluxo molar local de $CO_2$ absorvido	$[mol m^{-2} s^{-1}]$
$\langle J_A \rangle$	Fluxo molar médio de $CO_2$ absorvido	$[mol m^{-2} s^{-1}]$
$K_o$	Coefficiente de transferência de massa global	$[m s^{-1}]$
$k_{-1}$	Constante da taxa de reação reversa de primeira ordem	$[s^{-1}]$
$k_2$	Constante da taxa de reação direta de segunda ordem entre $CO_2$ e amina	$[m^3 mol^{-1} s^{-1}]$
$k_b$	Constante da taxa de reação direta de segunda ordem para as bases presentes na solução aquosa	$[m^3 mol^{-1} s^{-1}]$
$k_{ex}$	Coefficiente de transferência de massa externa	$[m s^{-1}]$
$k_g$	Coefficiente de transferência de massa na fase gasosa	$[m s^{-1}]$
$k_l$	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida	$[m s^{-1}]$
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa na membrana	$[m s^{-1}]$
$k_{m,gl}$	Coefficiente de transferência de massa na membrana parcialmente molhada	$[m s^{-1}]$
$k_{m,g}$	Coefficiente de transferência de massa na membrana seca	$[m s^{-1}]$
$k_{m,l}$	Coefficiente de transferência de massa na membrana molhada	$[m s^{-1}]$
$L_f$	Comprimento de uma fibra da membrana	$[m]$
$M$	Massa molar	$[mol^{-1}]$

$m$	Coeficiente de distribuição de concentração interfacial de CO <sub>2</sub> entre as fases líquida e gasosa no equilíbrio	$C_A / C_{Ag}$
$N_f$	Número de fibras no feixe da membrana	
$n$	Número de pontos de colocação radiais	
$r$	Coordenada radial	[m]
$r_{e,f}$	Raio externo das fibras	[m]
$r_{i,f}$	Raio interno das fibras	[m]
$r_p$	Raio dos poros das fibras	[m]
$R_i$	Taxa de reação entre CO <sub>2</sub> e aminas: - para AMP e DEA - para MDEA	[mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ] [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura	[°C]
$u_L$	Velocidade média de escoamento da fase líquida	[m s <sup>-1</sup> ]
$u_z$	Velocidade de escoamento axial da fase líquida	[m s <sup>-1</sup> ]
$W_A$	Taxa molar local de CO <sub>2</sub> absorvido	[mol s <sup>-1</sup> ]
$\langle W_A \rangle$	Taxa molar média de CO <sub>2</sub> absorvido	[mol s <sup>-1</sup> ]
$x$	Coordenada radial adimensional	$r / r_{i,f}$
$y_i$	Concentração adimensional do componente $i$ - para CO <sub>2</sub> : - para amina:	$C_A / mC_{Ag}$ $C_B / C_{B,0}$
$Z$	Coordenada axial	[m]
$z$	Coordenada axial adimensional	$Z / L_f$

### Subscritos

$A$	CO <sub>2</sub>
$B$	Amina
$i$	A ou B

# I

## INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

### 1.1 INTRODUÇÃO

Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), um gás notoriamente ácido, é gerado, principalmente, a partir de processos industriais que utilizam combustíveis fósseis como sua maior fonte de combustão. Lançado em larga escala na atmosfera, é reconhecido por sua grande influência sobre o efeito estufa. (RANGWALA, 1996; FRENI et al., 2004). Uma vez que, indiscriminadamente, tais emissões resultam em alterações climáticas de abrangência global, faz-se necessário que as indústrias responsáveis invistam em processos conduzidos sob uma maior responsabilidade ambiental, de modo a reduzir e/ou eliminar os níveis de emissão atmosférica desse poluente gasoso (RASCOL et al., 1996; LI e TEO, 1998; MAVROUDI et al., 2003).

Industrialmente, os processos destinados à captura de  $\text{CO}_2$  contam, principalmente, com sua absorção reativa em solventes específicos. Esse processo, normalmente, é conduzido em equipamentos convencionais para o contato gás-líquido, como colunas de borbulhamento, de *spray* ou de recheio (LI e TEO, 1998; KIM e YANG, 2000; LEE et al., 2001). Porém, a dispersão das fases fluidas ao longo de tais equipamentos é fonte de conhecidos problemas operacionais como, por exemplo, inundação da coluna e formação de espuma, os quais comprometem a sua total aplicação. Nesse sentido, módulos de membrana têm sido considerados como uma tecnologia alternativa e mais adequada para a captura de  $\text{CO}_2$ . Devido às suas características de extensiva área interfacial, flexibilidade

operacional, facilidade de escalonamento e baixo consumo de energia, módulos de membrana – com destaque para os de configuração em fibras ocas – podem ser empregados com vantagens, em relação a equipamentos tradicionais de transferência de massa, para o contato gás-líquido (FRENI et al., 2004; MONTIGNY et al., 2005).

Desde o trabalho pioneiro de QI e CUSSLER (1985), diversos artigos apresentaram módulos de membranas como uma tecnologia realmente promissora para a captura de CO<sub>2</sub>. Estão presentes na literatura trabalhos computacionais focados no cálculo do fluxo de dióxido de carbono absorvido e na determinação de parâmetros relevantes à cinética e à transferência de massa. A maioria de tais trabalhos lida com a situação de uma corrente de CO<sub>2</sub> a ser absorvida em solventes não-reativos, sob temperatura ambiente e pressões elevadas. No entanto, essas são condições opostas às observadas em aplicações industriais. Uma planta de tratamento de gases ácidos pode, por exemplo, apresentar uma fase gasosa multicomponente contendo dióxido de carbono a ser absorvido em solvente reativo, sendo esse processo conduzido sob elevada temperatura e baixa pressão (LI e CHEN, 2005).

A motivação do presente trabalho se deve às potencialidades da absorção em módulos de membrana para o tratamento de gases ácidos, em especial dióxido de carbono, bem como à ausência de trabalhos em condições operacionais mais realistas, justificando-se o estudo dos fenômenos físicos envolvidos nesse processo. A análise do sistema de captura de CO<sub>2</sub> utilizando módulos de membrana pode proporcionar um maior entendimento do processo em si, configurando-se em uma base sólida para o desenvolvimento e o desenvolvimento de uma futura unidade em escala industrial. Por princípio, o conhecimento sobre o processo de absorção de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana pode ser alcançado a partir de sua correta modelagem matemática. Através do desenvolvimento de um aplicativo computacional específico – com base no modelo matemático do sistema – é possível, inicialmente, proceder com a simulação do processo, identificando suas variáveis mais relevantes. O sucesso dessa etapa abrirá caminho para a realização de eventuais trabalhos futuros, visando à otimização de parâmetros de projeto e/ou operacionais.

## 1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho, como objetivo geral, pretende apresentar a simulação do processo de absorção de dióxido de carbono em módulos de membrana. Buscou-se, inicialmente, proceder com a descrição de um modelo matemático de base fenomenológica para o processo de absorção gasosa em módulos de membrana de fibras ocas. Especificamente, a partir das equações do modelo matemático desenvolvido, foi desenvolvido um aplicativo computacional escrito em linguagem Fortran, com o objetivo da simulação do processo destinado à absorção gasosa de CO<sub>2</sub> em diferentes sistemas de sorção. Ademais, através de estudos de sensibilidade paramétrica envolvendo as variáveis operacionais mais relevantes do processo, objetivou-se verificar o efeito das mesmas sobre o desempenho de um módulo de membranas típico, destinado à condução do processo em questão.

Com base no conhecimento gerado a partir deste trabalho, espera-se reforçar o domínio dessa nova tecnologia na área de absorção para o tratamento de gases ácidos, contribuindo para ampliar sua gama de aplicações laboratoriais e industriais. De igual maneira, espera-se que o conhecimento teórico aqui apresentado possa servir como subsídio para a elaboração de aplicativos computacionais mais complexos voltados à simulação de processos de absorção gasosa.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Neste primeiro capítulo são apresentados a introdução, os objetivos a estrutura organizacional do trabalho, através da abordagem de seus princípios norteadores, seguindo-se a descrição das etapas envolvidas na execução do trabalho.

No segundo capítulo encontra-se uma discussão dos métodos industriais de captura de dióxido de carbono e do processo de absorção gasosa em módulos de membrana, destacando-se suas características básicas. Há, também, uma revisão da literatura,

englobando os principais trabalhos sobre a modelagem matemática e a simulação computacional de processos de absorção gasosa de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana.

O terceiro capítulo caracteriza-se pela apresentação do desenvolvimento do modelo matemático proposto para o processo, mediante abordagem das equações particulares que descrevem o sistema. São apresentados, também, os parâmetros físicos do modelo, bem como o detalhamento da estratégia de solução numérico-computacional utilizada, através da descrição dos métodos numéricos empregados e do algoritmo base do aplicativo computacional desenvolvido para a simulação do processo sob estudo.

No quarto capítulo há a descrição das simulações realizadas, bem como o estudo de sensibilidade paramétrica das principais variáveis do processo. São apresentados e discutidos os principais resultados obtidos a partir da simulação computacional do modelo matemático, considerando-se os dados referenciais da literatura vigente.

O quinto capítulo contém as principais conclusões do trabalho, bem como sugestões para aperfeiçoamentos futuros, a partir da revisão de algumas hipóteses assumidas. São apresentadas, também, algumas sugestões importantes para melhorar a estrutura do aplicativo computacional, dotando-o das características requeridas para sua utilização mais efetiva, enquanto ferramenta de cálculo para o projeto, a análise de desempenho e a otimização de um sistema de absorção gasosa operando através de membranas.

Na parte final do trabalho é apresentada a relação das referências bibliográficas fundamentais para a consecução do trabalho, além de um apêndice contendo tabelas com a compilação de alguns dos principais resultados obtidos.

## II

# REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 INTRODUÇÃO

O sistema global de energia está focado no consumo de combustíveis fósseis – derivados de petróleo, gás natural e carvão – como fonte de energia primária para o transporte, o aquecimento e a eletricidade, em uso doméstico e industrial (AZAR et al., 1999). Mediante a queima de combustíveis fósseis, como se sabe, há liberação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Quando realizada em larga escala, como na condução de processos químicos industriais e na operação de usinas termoelétricas, tal atividade, produz quantidades significativas desse gás poluente, cujas emissões a partir de tais fontes são consideradas como a mais séria causa de problemas ambientais em nível mundial. Dentre os mais graves efeitos sobre a mudança climática, associados à emissão atmosférica de CO<sub>2</sub>, destacam-se o aquecimento global, a partir do efeito estufa, e a chuva ácida (RANGWALA, 1996; LI e TEO, 1998).

Não obstante o desenvolvimento de fontes de energia renovável ou de origem nuclear, o paradigma vigente contempla que, a curto e médio prazo, se não todos, ao menos a maioria dos combustíveis fósseis deve continuar sendo explorada, de modo a tentar suprir a demanda mundial por energia. Mesmo a recente introdução do hidrogênio, como uma tecnologia energética nova e limpa, estará, em princípio, atrelada a uma produção centralizada e dependente de combustíveis fósseis. Conseqüentemente, as emissões industriais de CO<sub>2</sub> continuarão a aumentar sua concentração na atmosfera a níveis

inaceitáveis – superiores aos atuais, já considerados críticos. Logo, a redução e/ou eliminação de suas emissões, mediante processos de captura, é imperiosa, com base no conceito da exploração responsável dos combustíveis fósseis (LINDEBERG, 1999; MAVROUDI et al., 2003; WANG et al., 2004; FRENI et al., 2004).

Além do combate à poluição a partir de regulamentos ambientais de restrição às emissões atmosféricas, a captura de CO<sub>2</sub> é, também, uma operação fundamental em inúmeros processos químicos industriais. Em plantas petroquímicas e de fertilizantes, por exemplo, a remoção de dióxido de carbono das correntes de alimentação das unidades de polimerização e de síntese de amônia é de prática rotineira e extremamente importante, cujo principal objetivo é evitar o envenenamento de catalisadores. Outros processos químicos que demandam a remoção de CO<sub>2</sub> são a purificação e o craqueamento de gás natural, e a produção de hidrogênio (ASTARITA, 1967; BHITE et al., 1998; KUCKA et al., 2003; DINDORE et al. 2004b).

## **2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

As principais tecnologias de separação de dióxido de carbono disponíveis atualmente são: adsorção, absorção, métodos criogênicos e separação com membranas. As três primeiras são mais tradicionais, dentre as quais a absorção é a mais utilizada, apresentando alta taxa de remoção e elevada pureza do componente absorvido (GÖTTLICHER e PRUSCHEK, 1997; FRENI et al., 2004).

### **2.2.1 Absorção Gasosa**

A absorção gasosa em líquidos é realizada, basicamente, através do contato entre uma corrente de gás – puro ou presente em mistura – e outra de líquido, possibilitando a transferência de, ao menos, um componente gasoso à fase absorvente. A depender do tipo

de interação ocorrida entre o solvente e o composto gasoso, a absorção pode ocorrer por via física, devido à diferença de solubilidade, ou química, envolvendo reações entre as espécies (ASTARITA, 1967; LI e TEO, 1998; KIM e YANG, 2000; LEE et al, 2001; DINDORE et al., 2005).

No primeiro caso, também conhecido por absorção não-reativa, o solvente captura o componente gasoso através da transferência de massa puramente física, com base no mecanismo de difusão. De prática remota no tratamento de gases ácidos, o uso de solventes físicos resulta em uma operação de menor temperatura, em relação aos solventes químicos (ASTARITA, 1967; ALI, 2004; DINDORE et al., 2004a). Por sua vez, processos de absorção química utilizam solventes de natureza reativa frente ao composto gasoso, valendo-se da contribuição da reação química à taxa de transferência de massa. Os benefícios associados a tal metodologia, como o aumento da taxa e da capacidade de absorção, conferem à absorção reativa seu caráter único, contribuindo não apenas para a redução do tamanho do equipamento, mas, também, para uma menor demanda da taxa de circulação de solvente (ASTARITA, 1967; YU e ASTARITA, 1985; BOSH et al., 1989; KIM e YANG, 2000; KUMAR et al., 2002; KUCKA et al., 2003).

### **2.2.2 Operação e Problemas da Absorção Convencional**

A absorção de gases ácidos baseia-se em uma operação padrão, cujos equipamentos utilizados são variações de algum tipo de torre, coluna ou vaso de mistura – como colunas de recheio, de *spray* ou de borbulhamento –, nos quais a corrente gasosa, normalmente em contracorrente, é posta em contato com a solução absorvedora. O gás tratado sai pelo topo podendo ser lavado, sob alta pressão, para prevenir o arraste de solvente. A corrente rica em solvente deixa a base do absorvedor, tendo sua pressão reduzida ou sua temperatura elevada, resultando na separação de parte dos gases absorvidos (ASTARITA, 1967; GABELMAN e HWANG, 1999).

Normalmente, o maior desafio de projeto e operação desses equipamentos é a obtenção das máximas taxa de transferência de massa e área interfacial, tanto quanto forem

possíveis. Colunas de recheio, por exemplo, demandam uma seleção judiciosa do material de contato interfacial, bem como a distribuição uniforme dos fluidos antes que os mesmos atinjam seu leito fixo. Em equipamentos com partes internas móveis, o problema é obter o menor tamanho das bolhas ou gotas da fase dispersa, maximizando a quantidade das mesmas (GABELMAN e HWANG, 1999). Outra desvantagem é a mútua dependência do escoamento dos fluidos, caracterizada por dispersão das fases, o que resulta em sérias dificuldades operacionais, como formação de espuma/emulsão, inundação e canalização do escoamento líquido (KAROOR e SIKAR, 1993; FRENI et al., 2004; MONTIGNY et al., 2005). Ademais, elevados custos de projeto e operacionais estão envolvidos na implantação de torres e colunas de absorção. Especificamente para a captura de CO<sub>2</sub> em equipamentos convencionais de absorção, o custo fixo substancial demandado à sua aquisição é uma restrição decisiva para sua viabilidade econômica (GABELMAN e HWANG, 1999; WANG et al., 2004; MONTIGNY et al., 2005).

## **2.3 ABSORÇÃO EM MÓDULOS DE MEMBRANA**

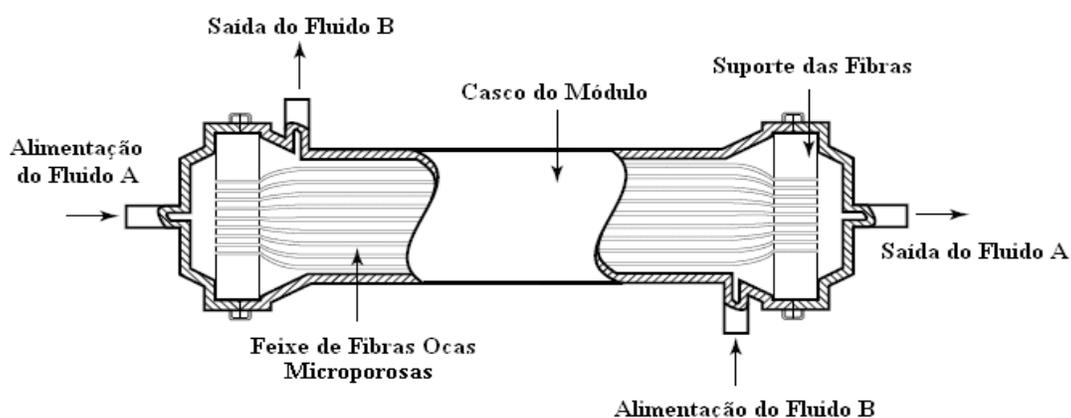
Face às dificuldades operacionais apresentadas por equipamentos convencionais de contato gás-líquido, tecnologias alternativas destinadas à captura de CO<sub>2</sub>, para que possam ser consideradas eficientes e flexíveis, devem ser capazes de operar sobre largas faixas de concentração e de vazão. Visando à satisfação de tais necessidades, processos híbridos são introduzidos industrialmente pela combinação de duas ou mais técnicas usuais (MAVROUDI et al., 2003).

Com base em tal princípio, dentre as tecnologias em ascensão destacam-se os módulos de membrana, os quais podem ser utilizados como unidades de permeação gasosa ou à semelhança de uma coluna de absorção (LI e TEO, 1998; KIM e YANG, 2000; LEE et al., 2001; KUMAR, et al., 2003; MAVROUDI et al., 2003; HOFF et al., 2004). No primeiro caso, a remoção é conseguida devido à seletividade da membrana; no segundo, por absorção física ou química, onde as membranas atuam como interface fixa à transferência de massa (LI e TEO, 1998).

A absorção gasosa em módulos de membrana é, portanto, um processo híbrido, uma vez que a separação do componente gasoso através da membrana polimérica é completamente integrada com a operação de absorção tradicional. A utilização desse processo combinado permite a exploração dos principais benefícios de ambas as tecnologias: alta seletividade, devida ao líquido de absorção; e grande área interfacial, creditada às membranas (BHIDE et al., 1998; FERON e JANSEN, 2002; MAVROUDI et al., 2003; FRENI et al., 2004; HOFF et al., 2004).

### 2.3.1 Configuração dos Módulos

As operações de transferência de massa por membranas podem ser conduzidas sob diferentes configurações, como membranas em placas planas, espiraladas, anulares e de fibras ocas tubulares. Este último modelo é o mais adequado aos processos cuja força-motriz traduz-se na diferença de concentração, como a absorção gasosa (GABELMAN e HWANG, 1999). A figura 2.1 a seguir ilustra os principais elementos de um módulo de membranas de fibras ocas típico.



**Figura 2.1** – Esquema de configuração de um módulo de membrana de fibras ocas.  
(BAKER, 2004)

Os materiais comumente empregados na confecção de membranas de fibras ocas são: polietileno (PE), polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Estruturalmente, a forma assimétrica é a mais usual, com uma fina camada de membrana ativa laminada sob um suporte altamente poroso, o que confere resistência mecânica. Tal configuração, porém, é mais adequada à permeação gasosa simples, mediante aplicação de um gradiente de pressão como força-motriz. Para processos de absorção gasosa, nos quais a transferência de massa ocorre mediante diferença de concentração, a configuração simétrica das fibras é preferida, caracterizada por uma camada única de material polimérico poroso servindo de área interfacial, sem, no entanto, oferecer seletividade. Com diâmetros variando entre 0,5 mm e 1,0 mm, as fibras são agregadas e dispostas em feixes altamente compactos, geralmente acomodados em vasos pressurizados de aço inoxidável, com cerca de 3,0 m de comprimento e 0,25 m de diâmetro. Em função da compatibilidade química entre o polímero utilizado em sua fabricação e os solventes aos quais se destinam, as membranas podem ser classificadas em hidrofóbicas e hidrofílicas. As primeiras, em tese, não podem ser molhadas pelo solvente, enquanto que as do segundo tipo são passíveis de contato com o fluido de absorção. A configuração típica de um módulo de membrana, do ponto de vista do equipamento como um todo, é semelhante à de um trocador de calor casco-e-tubos, sendo adequada para que as fases possam escoar de modo independente, dentro e fora das fibras (PAN, 1986; FERREIRA et al., 1998; TESSENDORF et al., 1999; GAMBELMAN e HWANG, 1999; LEMANSKI e LIPSCOMB, 2001).

O escoamento bem definido em cada lado da membrana garante a eficiência na transferência de massa, alcançada pela regularidade na dispersão e no arranjo espacial das fibras, além da densidade de empacotamento e da direção dos fluxos. A depender das direções relativas das fases fluidas, módulos de membrana são classificados em dois grupos: escoamento longitudinal e escoamento cruzado. No primeiro, o gás e o líquido escoam paralelamente (em co-corrente ou contracorrente), em lados opostos das fibras, e sua maior vantagem deve-se à simplicidade de sua construção. Módulos de escoamento cruzado, por sua vez, apresentam maior eficiência na transferência de massa, comparados ao modelo anterior, devido à sua integração com chicanas internas. Como resultado, há uma

melhora significativa ao transporte mássico, através da redução do efeito de *by-pass* no lado do casco e do incremento do componente de velocidade normal à superfície da membrana (GABELMAN e HWANG, 1999; LI e CHEN, 2005).

### 2.3.2 Características dos Módulos

Módulos de membrana apresentam inúmeras vantagens frente aos equipamentos convencionais de recheio, como flexibilidade operacional, elevada área interfacial e modularidade. A grande flexibilidade operacional deve-se à ausência de interpenetração das fases, possibilitando o controle independente das vazões de gás e líquido. Da mesma forma, não há necessidade da existência de diferença de densidades entre os fluidos, podendo-se operar o módulo sob qualquer orientação espacial (KARoor e SIKAR, 1993; FERREIRA et al., 1998; LI e TEO, 1998; GABELMAN e HWANG, 1999; FERON e JANSEN, 2002; KUMAR et al., 2002; MONTIGNY et al., 2005).

A taxa de absorção depende, dentre outros fatores, da área interfacial disponível – a qual é a própria área da membrana – e do coeficiente de transferência da fase líquida. A área interfacial é constante e a razão entre a superfície disponível ao transporte mássico e o volume do módulo pode variar de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  a  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , em função do diâmetro e da densidade de empacotamento das fibras. Uma área interfacial com tais dimensões é obtida em detrimento do coeficiente de transferência de massa no interior das fibras, devido à tendência ao escoamento laminar nas mesmas. Porém, o coeficiente de transferência de massa volumétrico é muito maior, contribuindo para a redução no tamanho e no peso do equipamento, o que pode ser convertido em uma economia significativa para sua aquisição e manutenção (PAN, 1983; KREULEN et al., 1993a; FERREIRA et al., 1998; GABELMAN e HWANG, 1999; KUMAR et al., 2002; HOFF et al., 2004).

Em virtude de sua natureza modular, esses equipamentos são facilmente escalonados, isto é, unidades de processos de separação que operam com módulos de membrana podem ser expandidas ou reduzidas de modo linear. Logo, a demanda por um aumento na capacidade operacional pode, a princípio, ser satisfeita pela simples adição de

outros módulos. Tal procedimento está sujeito, obviamente, a restrições de suporte do equipamento, como capacidade das bombas e da tubulação disponíveis (GABELMAN e HWANG, 1999; KIM e YANG, 2000; KUMAR et al., 2002; FERON e JANSEN, 2002; KUMAR et al., 2003; DINDORE et al., 2004b; HOFF et al., 2004; MONTIGNY et al., 2005).

A membrana é considerada uma camada estagnada entre as fases fluidas, respondendo por uma resistência adicional à transferência de massa. De igual maneira, o reduzido diâmetro das fibras – entre as quais ocorrem pequenos canais de escoamento – e seu alto índice de empacotamento favorecem a ocorrência de perfil laminar em ambas as fases. Como visto anteriormente, uma grande área superficial, a princípio, pode compensar qualquer efeito adverso dessa natureza. Porém, a obtenção de um alto valor na relação entre a área disponível e o volume do equipamento é alcançada pela redução do diâmetro das fibras. Essa solução é paliativa, gerando expressiva queda de pressão em sistemas cujo líquido escoar no interior das fibras, além de eventual obstrução das mesmas, especialmente se a solução contiver sólidos suspensos. Nesse caso, caracteriza-se o fenômeno de *fouling*, conduzindo à perda de desempenho do equipamento. Tais desvantagens, entretanto, frente aos aspectos positivos mencionados, são pouco significativas e plenamente passíveis de prevenção e/ou correção operacional (KREULEN et al., 1993b; FERREIRA, et al., 1998; DINDORE et al., 2004b; MONTIGNY et al., 2005).

De modo geral, no que se refere à aplicabilidade dos módulos de membrana de fibras ocas aos processos de separação gasosa, ainda que a membrana simétrica não ofereça seletividade, a atividade química inerente a um dado sistema de separação é idêntica à observada em equipamentos convencionais. Portanto, somente a combinação adequada entre as características da membrana, o modo de operação e o líquido de absorção é capaz de determinar a seletividade do processo (LI e TEO, 1998; MAVROUDI, et al., 2003).

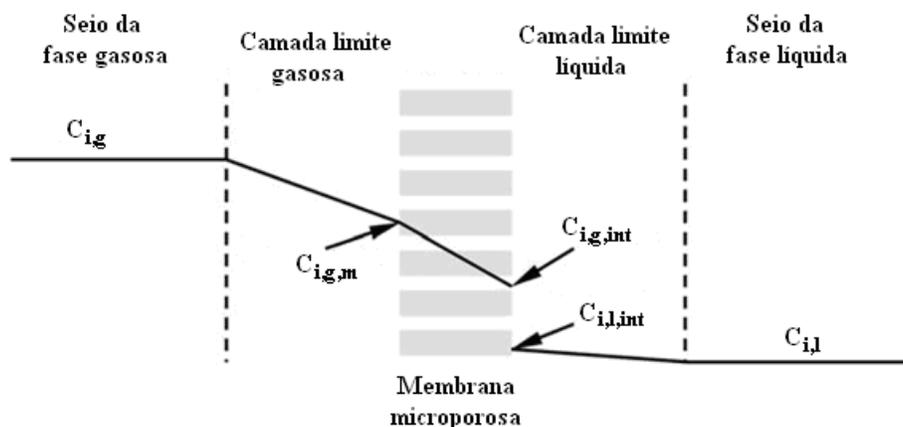
### 2.3.3 Transferência de Massa

Por definição, o fenômeno de transferência de massa pode ocorrer através dos mecanismos de difusão e convecção. No entanto, devido à estrutura porosa das membranas de fibras ocas, a existência de transporte convectivo é negligenciada na direção radial (KREULEN et al., 1993c). Dentre os modelos de transferência de massa que descrevem o processo de absorção gasosa em líquidos, apenas três – modelo do filme, da penetração e da renovação de superfície – possuem capacidade para predição da contribuição de reações químicas ao fenômeno de transporte mássico (KUMAR et al., 2003). A idéia comum aos três modelos pressupõe a existência de um seio de fase líquida homogêneo, adjacente à interface gás-líquido (BOSH et al., 1989; RASCOL et al., 1996; KUMAR et al., 2002; MONTIGNY et al., 2005).

Porém, na absorção reativa de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana, com solvente escoando através do interior de fibras ocas, não há ocorrência de homogeneidade da fase líquida. De fato, o perfil de escoamento do líquido através do interior das fibras é laminar, estendendo-se da interface gás-líquido ao eixo da fibra (KUMAR et al., 2002; KUMAR et al., 2003). Logo, a escolha do modelo do filme para o sistema em questão é a mais adequada, devido à sua facilidade de aplicação, explicitando os cálculos para os fluxos interfaciais, e à sua menor demanda por esforço computacional de cálculo (BOSH et al., 1989). Ademais, os modelos da penetração e da renovação de superfície são mais apropriados à descrição dos processos de difusão reativa em regime transiente, isto é, aqueles operados em estado não-estacionário (KREULEN et al., 1993; KUMAR et al., 2003).

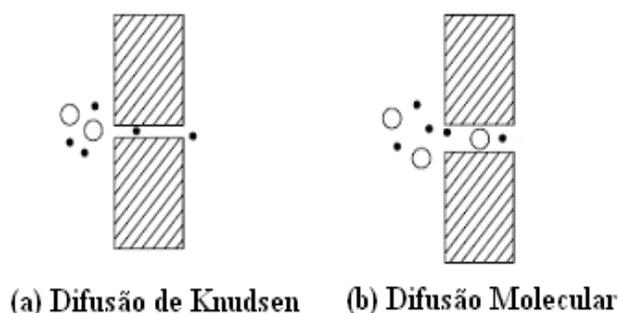
A teoria do filme assume que a transferência de massa ocorre por difusão molecular, através de um filme líquido estagnado (BOSH et al., 1989; RASCOL et al., 1996; MONTIGNY et al., 2005). Não obstante, o transporte de gás durante o processo de absorção por membrana ocorre, também, através da fase gasosa e da própria membrana, como ilustrado na Figura 2.2 a seguir. Há, portanto, três etapas seqüenciais: difusão do seio da fase gasosa à superfície externa da membrana; difusão através dos poros da membrana à

interface gás-líquido; dissolução no solvente, seguida por reação química com difusão na mesma fase (FERON e JANSEN, 2002; KUMAR et al., 2003; MAVROUDI et al., 2003; DINDORE et al., 2004a; DINDORE et al., 2004b).



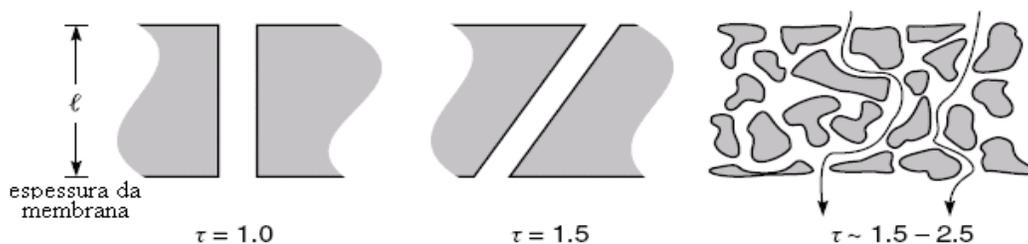
**Figura 2.2** – Regiões de transferência de massa durante o processo de absorção em membranas de fibras ocas. (MAVROUDI et al., 2003)

Para a determinação dos coeficientes de transferência de massa em cada uma das regiões descritas, utiliza-se o princípio das resistências em série, oriundo da transferência de calor, em que o coeficiente global é relacionado à soma das resistências parciais nas fases gasosa e líquida, bem como na membrana, com base nos respectivos coeficientes de transferência de massa (KREULEN, et al., 1993b; FERREIRA et al., 1998; KUCKA et al., 2003). Porém, na absorção de gás puro, a resistência na fase gasosa é inexistente (BHAUMIK, 1998). Em estruturas porosas, são possíveis a difusão molecular, determinada por interações entre as diferentes espécies moleculares, e a de Knudsen, onde a interação das moléculas com as paredes dos poros é dominante. As ilustrações de ambos os tipos de mecanismos difusionais são apresentadas como visto na Figura 2.3 a seguir.

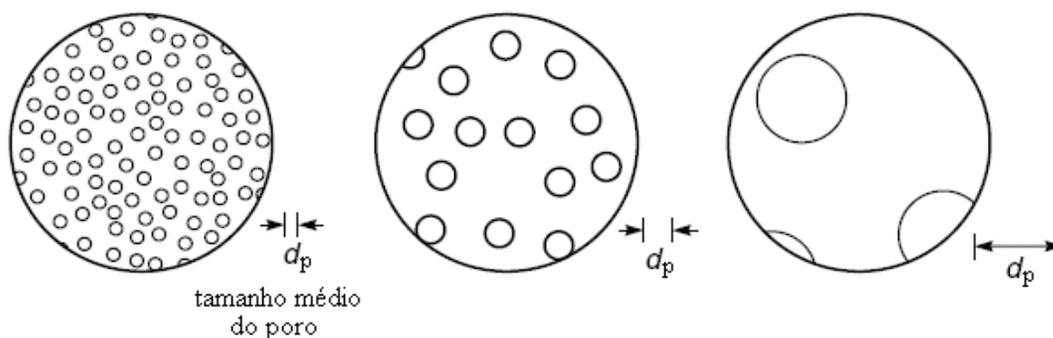


**Figura 2.3** – Mecanismos difusionais através de membranas microporosas.  
(BAKER, 2004)

Da mesma forma, a transferência na membrana, além de ser função do coeficiente de difusão, depende também das características físicas dos poros, como tortuosidade e diâmetro, e das fibras, como porosidade e fator de empacotamento. Tais características estão ilustradas na Figura 2.4 a seguir.



(a) Seção transversal de membranas porosas com diferentes tortuosidades



(b) Exemplos de áreas superficiais de membranas com a mesma porosidade, mas de diferentes tamanhos de poro

**Figura 2.4** – Características de membranas microporosas relevantes à absorção.  
(BAKER, 2004)

ZHANG et al. (2006) estudaram o efeito da porosidade e tamanho dos poros sobre o processo de absorção em membranas. Os resultados mostram que a intensidade do efeito sobre o processo depende do sistema de absorção utilizado. Sua influencia é mais significativa em sistemas que possuem elevada taxa de transferência de massa, tal como  $\text{CO}_2/\text{NaOH}$ , do que para sistemas com baixa taxa, como ocorre entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.3.4 Operação dos Módulos

Em função da pressão aplicada em cada fase fluida, a operação do módulo pode ser conduzida com os poros da membrana preenchidos com gás ou líquido. À primeira situação, dá-se o nome de operação seca; à segunda, operação molhada (KREULEN et al., 1993; KAROOR e SIRKAR, 1993; FERREIRA et al., 1998).

Na operação seca, a pressão da fase líquida é maior que a da fase gasosa, evitando a dispersão de gás na forma de bolhas através do solvente, o que resultaria na eventual absorção de componentes indesejados. Essa operação é adequada para membranas hidrofóbicas, uma vez que o líquido não penetra os poros da membrana, ficando sem acesso ao seio da fase gasosa, a menos que sua pressão exceda certo valor crítico. A interface gás-líquido reside estagnada na superfície da membrana, à boca dos poros, pelo lado do líquido, mediante rigoroso controle da pressão, o qual é mantido em função da propriedade hidrofóbica da membrana. Estando os poros das fibras preenchidos com gás, o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa é maior que o apresentado na fase líquida, desde que não haja ocorrência de reação química rápida ou que a solubilidade do gás não seja muito baixa. A resistência à transferência de massa na membrana é, normalmente, muito menor que a observada na fase líquida, podendo ser negligenciada (KAROOR e SIRKAR, 1993; FERREIRA et al., 1998; LI e TEO, 1998; LEE et al., 2001; KUMAR et al., 2002; FERON e JANSEN, 2002; MAVROUDI, et al., 2003; DINDORE et al., 2004b).

Por princípio, a condução da operação seca, em condições estáveis, demanda que os poros permaneçam exclusivamente preenchidos com gás, situação em que, geralmente, a difusão de Knudsen é relevante apenas em membranas com poros de diâmetro inferior a 0,1

µm. Entretanto, o longo tempo de operação do módulo sob alta pressão imposta à fase líquida resulta, parcial ou totalmente, na molhabilidade da membrana pelo líquido absorvente. Consequentemente, uma vez que o gás a ser absorvido também tem de difundir através de uma camada de líquido estagnado no interior dos poros, há significativa elevação da resistência global à transferência de massa (KREULEN et al., 1993; LI e TEO, 1998; KUMAR et al., 2002; DINDORE et al., 2004a).

Na operação molhada, uma membrana hidrofílica é espontaneamente posta em contato com o líquido absorvente, tendo seus poros preenchidos pelo mesmo. A pressão do gás é superior à da fase líquida, prevenindo a dispersão de gotas de líquido no gás. Esse modo de operação é próprio à absorção química com reação muito rápida ou instantânea na fase líquida, onde a difusão na fase gasosa controla a transferência de massa, sendo mais indicada a sistemas membrana-solvente que não apresentem interação química. Entretanto, membranas hidrofóbicas também podem ser operadas desse modo, desde que o solvente não seja quimicamente agressivo, o que comprometeria sua estrutura física (KAROOR e SIRKAR, 1993).

De fato, a camada de líquido estagnado nos poros da membrana eleva significativamente a resistência à transferência de massa já creditada à presença da membrana. Em tal situação, a absorção apresenta desempenho reduzido, sendo – por vezes – economicamente inviável (LI e TEO, 1998; KUMAR et al., 2002; DINDORE et al., 2004a). Em relação ao processo difusivo através da membrana polimérica no modo de operação molhada, devido à maior densidade do solvente, a difusão de Knudsen pode ser negligenciada.

Entretanto, uma forte razão para considerar a condução do processo de absorção sob o modo de operação molhada é o fato descrito de que, em caso de longo tempo de operação de módulos de membranas hidrofóbicas, há a tendência à molhabilidade da membrana. Essa é uma restrição operacional determinada pelas propriedades da membrana – como, por exemplo, o tamanho do poro –, do líquido – tensão superficial – e de suas interações mútuas – ângulo de contato. A molhabilidade evidencia-se quando os poros de uma

membrana hidrofóbica, mediante o uso de líquido absorvente com baixa tensão superficial, sofrem a intrusão de um menisco de líquido, tendo seu diâmetro alterado. Como resultado, há a propensão ao alargamento dos poros, o qual pode ocorrer mesmo sob baixa pressão do líquido (KAROOR e SIRKAR, 1993; KUMAR et al., 2002; DINDORE et al., 2004b; LI e CHEN, 2005).

## 2.4 SOLVENTES PARA ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

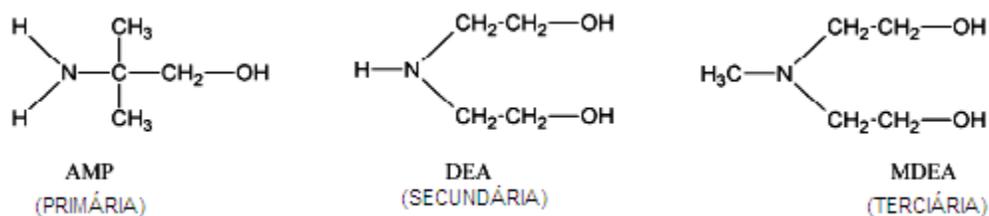
Os solventes físicos comumente destinados à absorção de CO<sub>2</sub> são de natureza orgânica, tais como álcoois, glicóis e carbonato de propileno, os quais apresentam baixa tensão superficial. Na classe de solventes químicos, encontram-se aminas, carbonato de potássio e sais de aminoácidos (ASTARITA, 1967; LI e TEO, 1998; ALI, 2004; DINDORE et al., 2004; LI e CHEN, 2005).

Em função da busca por elevadas taxas de absorção de CO<sub>2</sub>, uma vez que as reações entre os solventes reativos e a espécie absorvida melhoram a taxa de transferência de massa, a escolha do processo de absorção química é mais freqüente (KIM e YANG, 2000; KUMAR et al., 2003). No entanto, a seleção do líquido absorvente adequado a cada sistema deve estar baseada em critérios específicos, como alta reatividade, elevada tensão superficial, baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e facilidade de regeneração (GABELMAN e HWANG, 1999; LI e CHEN, 2005).

### 2.4.1 Alcanolaminas

Dentre as aminas utilizadas como absorventes em aplicações industriais para absorção química de CO<sub>2</sub>, destacam-se as alcanolaminas, as quais são espécies de aminoálcoois largamente empregados a nível industrial (KIM e YANG, 2000; HOFF et al., 2004; NORDENKAMPF et al., 2004; ALI, 2004; SUN et al., 2005). Devido à sua natureza amínica – bases fracas –, de acordo com o número de átomos de hidrogênio substituídos por grupos orgânicos, essas são subdivididas em primária, secundária e terciária (KUCKA,

2003; WANG et al., 2004; HOFF et al., 2004). As soluções aquosas de alcanolaminas comumente empregadas nos processos de absorção de CO<sub>2</sub> incluem monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietanolamina (DEA), *n*-metildietanolamina (MDEA), di-isopropanolamina (DIPA) e trietanolamina (TEA). De acordo com a informação técnica disponível na literatura, dentre tais solventes, destacam-se AMP, DEA e MDEA (KUCKA, 2003; HOFF et al., 2004; SUN et al., 2005). A figura 2.5 a seguir apresenta as estruturas dessas alcanolaminas, representantes das classes primária, secundária e terciária, respectivamente,



**Figura 2.5** – Estruturas de alcanolaminas típicas utilizadas na absorção de CO<sub>2</sub> (WANG et al., 2004)

AMP é uma amina primária, na qual o grupo amino encontra-se ligado a um átomo de carbono terciário. Seu uso como absorvente na captura de CO<sub>2</sub> oferece vantagens em relação às aminas convencionais, como alta capacidade e taxa de absorção, além de seletividade e resistência à degradação. Muitas dessas características têm sido confirmadas através de estudos de solubilidade (XU et al., 1996; KIM e YANG, 2000; WANG et al., 2004).

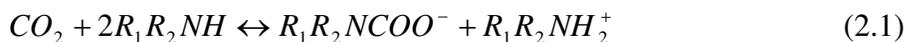
Dentre as aminas secundárias, DEA possui configuração estrutural com dois grupos etanol ligados ao átomo de nitrogênio do grupo amino. Devido à presença do grupo etanol adicional, em relação às aminas primárias, suas principais características são fraca ação corrosiva e baixa demanda de calor para regeneração. Porém, geralmente, aminas secundárias são pouco efetivas na captura de CO<sub>2</sub> (WANG et al., 2004).

MDEA é uma amina terciária, com dois grupos etanol e um grupo metil ligados ao átomo de nitrogênio. Normalmente empregada na remoção de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), a MDEA pode também ser utilizada para absorção de CO<sub>2</sub>, alternativamente às aminas primárias e secundárias. Embora apresente taxa de reação relativamente lenta – típica de aminas terciárias – MDEA destaca-se por sua menor demanda energética para regeneração e baixa corrosividade, dentre os três tipos de aminas (ZHANG, et al., 2002; WANG et al., 2004).

### 2.4.2 Mecanismos e Taxas de Reação

Processos de absorção química, como os sistemas de captura de CO<sub>2</sub> por alcanolaminas, apresentam ocorrência de cinética heterogênea entre as espécies reagentes (BARTH, 1984). Logo, o conhecimento do mecanismo reacional é fundamental para a modelagem das taxas de absorção em módulos de membrana (YU e ASTARITA, 1985; HAIMOUR et al., 1987).

As reações químicas entre CO<sub>2</sub> e alcanolaminas primárias e secundárias – como AMP e DEA, respectivamente – são descritas através do mecanismo *zwitterion*. Proposto originalmente por CAPLOW (1968) e DANCKWERTS (1979), a equação global entre as espécies reagentes para esse mecanismo expressa por:



onde  $R_1$  é um grupo alquila, enquanto  $R_2$  pode ser um átomo de hidrogênio – quando a amina em questão for primária – ou outro grupo alquila – para aminas secundárias. Tal mecanismo reacional envolve a formação de carbamato, com duas etapas de reação sequenciais (BOSH et al., 1990; XU et al., 1996; XIAO et al., 2000; KIM e YANG, 2000; MAVROUDI et al., 2003; ALI, 2004). Na primeira delas, ocorre a formação de uma espécie intermediária, isto é, o *zwitterion* propriamente dito:



Na segunda, qualquer base presente na solução pode, por via catalítica, remover um próton da espécie intermediária, gerando um íon carbamato e uma base protonada:



onde  $B$  pode ser a amina, íons  $OH^-$  ou água. As respectivas expressões, para cada uma das bases, são as seguintes:



A desprotonação do *zwitterion* é muito rápida, não alterando a ordem de reação em relação à amina, a qual é sempre igual à unidade. No entanto, a ordem de reação global varia entre dois e três. Supondo a existência de estado pseudo-estacionário para a concentração da espécie intermediária, a equação para a taxa de reação com base no mecanismo apresentado, é (ALI, 2004):

$$r = \frac{k_2[CO_2][R_1R_2NH]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_b[B]}} \quad (2.7)$$

onde:

$$k_b = \frac{k_2 k_{base}}{k_{-1}} \quad (2.8)$$

O termo somatório na Eq. (2.7) representa a contribuição da etapa de remoção do próton do *zwitterion* pela ação das bases. Em soluções concentradas, a amina é a base mais importante e, normalmente, as concentrações de água e dos íons hidroxila são negligenciadas (BARTH et al., 1984; BOSH et al., 1989; XU et al., 1996; XIAO et al., 2000; KIM e YANG, 2000; ALI, 2004; WANG et al., 2004). As expressões das constantes da taxa de reação, em função da temperatura, são apresentadas a seguir<sup>1</sup> (XU et al., 1996; KIM e YANG, 2000; LI e CHEN, 2005):

$$k_2 = 1,399 \times 10^7 \exp\left(-\frac{24261}{RT}\right) \quad [\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (2.9)$$

$$\frac{k_2 k_{H_2O}}{k_{-1}} = 2,435 \times 10^8 \exp\left(-\frac{45670}{RT}\right) \quad [\text{m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.10)$$

$$\frac{k_2 k_{AM}}{k_{-1}} = 8,927 \times 10^6 \exp\left(-\frac{20678}{RT}\right) \quad [\text{m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.11)$$

Aminas terciárias, como MDEA, não reagem diretamente com CO<sub>2</sub>, devido à ausência de ligação química entre o hidrogênio e o nitrogênio em sua estrutura molecular, o que torna inviável a formação de carbamatos a partir de tais reagentes. Não obstante, em soluções aquosas tais compostos apresentam considerável reatividade em relação ao CO<sub>2</sub>, em cuja reação global descrita, como visto a seguir, observa-se a formação de uma amina protonada e um ânion bicarbonato (YU e ASTARITA, 1985; ZHANG et al., 2002; WANG et al., 2004):



<sup>1</sup> Válidas para  $T$  em K e  $R$  em  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

A taxa da reação de hidrólise de CO<sub>2</sub> em solução de MDEA, de segunda ordem global – primeira ordem em relação às concentrações de amina e dióxido de carbono –, a qual é dada por (HAIMOUR et al., 1987; BOSH et al., 1989; WANG et al., 2004):

$$r = k_2[R_1R_2R_3N][CO_2] \quad (2.13)$$

onde a constante da taxa de reação é determinada pela basicidade da amina, sendo expressa como função da temperatura através da seguinte expressão<sup>2</sup>:

$$k_2 = 8,741 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-8625}{T}\right) \quad [\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (2.14)$$

## 2.5 ESTUDOS SOBRE O PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM MÓDULOS DE MEMBRANA

Até meados da década de 80, módulos de membrana de fibras ocas foram destinados, de modo praticamente exclusivo, aos processos de separação cuja força-motriz baseia-se na diferença de pressão, tais como a microfiltração para o tratamento de água (RANGWALA, 1996). Através de um trabalho pioneiro sobre membranas destinadas à absorção gasosa, QI e CLUSSLER (1985a,b) exploraram as possibilidades do uso de membranas microporosas para a captura de dióxido de carbono. Os módulos empregavam membranas hidrofóbicas de polipropileno, contendo soluções aquosas de hidróxido de sódio como líquido absorvente. Desde então, inúmeras publicações têm apresentado módulos de membrana de fibras ocas como uma tecnologia realmente promissora, passível de aplicação em processos de absorção para a captura de CO<sub>2</sub>.

---

<sup>2</sup> Válida para  $T$  em [K]

KARoor e SIRKAR (1993) foram dos primeiros autores a publicar um estudo consistente focado na absorção gasosa conduzida em módulos de membrana de fibras ocas. Mediante um conjunto de dados experimentais e simulados computacionalmente, os autores investigaram o processo de absorção física, utilizando gases ácidos, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , a serem absorvidos em água. Seu trabalho destaca-se por apresentar as primeiras análises sobre a condução dos modos de operação seco e molhado dos módulos de membrana, além do detalhamento das equações diferenciais envolvidas na modelagem matemática de ambas as configurações operacionais.

À mesma época, KREULEN et al. (1993a) publicaram um estudo sobre a aplicação dos módulos de membrana de fibras ocas para absorção gasosa, fundamentados em sistemas que operassem com líquidos viscosos. Sua contribuição foi inovadora, através de correlações derivadas de soluções numéricas utilizadas em problemas similares de transferência de calor. Os mesmos autores, (KREULEN et al., 1993b) posteriormente, estudaram a influência de reações químicas na transferência de massa, mediante simulações teóricas e testes experimentais da absorção de  $\text{CO}_2$  em soluções de hidróxido de potássio (KOH).

Partindo da premissa de que a absorção reativa de gases ácidos por misturas de alcanolaminas apresentava crescente interesse industrial, RASCOL et al. (1996) desenvolveram um modelo de cálculo para interpretar numericamente o comportamento da transferência de massa simultânea, observada durante a captura de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Seu objetivo era a identificação quantitativa dos principais parâmetros de equilíbrio, cinéticos, hidrodinâmicos e termodinâmicos do sistema, através de uma análise de sensibilidade. As equações diferenciais foram aproximadas pela fórmula de diferenças finitas e o sistema de equações algébricas não-lineares foi resolvido por um método semelhante ao de Newton-Raphson. A influência da cinética reacional foi considerada um resultado surpreendente, visto que diversos trabalhos anteriores já haviam tentado descrever o comportamento cinético de  $\text{CO}_2$  com alcanolaminas. Tal efeito mostrou-se de menor importância, em comparação com o estado de equilíbrio do sistema, o que, posteriormente, configurou-se como resultado de uma falha na determinação das condições de contorno do problema.

LI e TEO (1998) estudaram a viabilidade da absorção de CO<sub>2</sub> em água, utilizando membranas de fibras ocas. A integração numérica do modelo proposto foi feita através do método da regra de Simpson, predizendo o desempenho do módulo em termos da remoção de dióxido. Os resultados, oriundos de simulações computacionais aliados a dados experimentais, confirmaram os benefícios devido aos módulos de membrana. Os autores apontaram que a melhora na seletividade foi atribuída à presença do filme líquido adjacente à superfície da membrana. O mesmo, entretanto, respondeu por uma resistência extra à transferência de massa, diminuindo o fluxo permeado e, conseqüentemente, a capacidade de carga do módulo. O uso de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) como líquido absorvente provou ser eficaz na recuperação da capacidade de carga do equipamento, uma vez que a rápida reação entre as espécies reduziu a resistência devida à presença do filme líquido estagnado.

Não obstante a significativa quantidade de estudos que descrevem o uso de membrana de fibras ocas em processos de absorção, poucos são aqueles nos quais importantes considerações foram feitas sem simplificações que comprometessem sua validade, no que se refere à realidade física. Ademais, grande parte dos trabalhos teóricos apresentados limita-se à análise macroscópica dos sistemas, fruto da dificuldade em lidar com a natureza matemática dos modelos que descrevem os sistemas de absorção por membranas. Essa abordagem, continua sendo aplicada até hoje. MONTIGNY et al. (2006) adaptaram o modelo utilizado para colunas recheadas para simular o desempenho de um absorvedor de membranas. De fato, a correta modelagem matemática desses processos deve contemplar equações diferenciais parciais (EDP's), adequadas para o estudo em caráter microscópico (LEE et al., 2001). De igual maneira, uma vez o enfoque analítico das equações de balanço de massa inerentes a tais sistemas é de difícil implementação, faz-se necessário o uso de métodos numéricos adequados, através dos quais possam ser obtidas as soluções dos respectivos modelos matemáticos. (KIM e YANG, 2000).

Freqüentemente, os sistemas de EDP's são discretizados em suas variáveis e resolvidos pelos métodos de diferenças finitas ou colocação ortogonal, ao passo que para equações diferenciais ordinárias (EDO's) utilizam-se os métodos de Gear ou Runge-Kutta

de 4ª ordem. Quando necessário, à solução de sistemas de equações algébricas lineares e não-lineares, utilizam-se, respectivamente, os métodos de Gauss e Newton-Raphson.

KIM e YANG (2000) estudaram a absorção de CO<sub>2</sub> em membranas de fibras ocas, tendo por objetivo a predição da eficiência de tal processo. Considerou-se um sistema de módulos de membrana de politetrafluoretileno (PTFE), utilizando como solventes água e soluções aquosas de alcanolaminas. As equações do modelo foram discretizadas e resolvidas com o método de diferenças finitas. Os autores ressaltaram que a escolha do absorvente não depende somente da capacidade de absorção, mas, também, da temperatura, do tamanho do módulo, das vazões dos fluidos e do coeficiente global de transferência de massa.

A absorção de CO<sub>2</sub> em carbonato de potássio (CaCO<sub>3</sub>), conduzida em membrana de fibras ocas, foi estudada numericamente por LEE et al. (2001). Incluindo na modelagem os termos referentes às reações reversíveis entre as espécies, os autores investigaram os efeitos da pressão gasosa, da vazão de líquido e das concentrações de carbonato, além do diâmetro e comprimento das fibras do módulo. A solução numérica foi obtida através do método das linhas, para as EDP's, e do método de Runge-Kutta de 4ª ordem, para as EDO's acopladas. Foi possível determinar a taxa de escoamento ótima para o absorvente, identificando-se que, à saída do módulo, a fase líquida tende a estar saturada com CO<sub>2</sub>.

KUMAR et al. (2002) conduziram um estudo sobre novos líquidos destinados à absorção de CO<sub>2</sub>, as quais eram soluções baseadas em sais de aminoácidos, através do uso combinado com membranas de poliolefinas. Diferente das alcanolaminas, essas novas soluções não apresentam molhabilidade das fibras. O modelo matemático, desenvolvido para simular a difusão acompanhada de múltiplas reações durante a absorção, forneceu boa concordância com dados experimentais coletados em equipamento piloto. Conclui-se que os tradicionais modelos de transferência de massa são adequados na descrição do processo de absorção em módulos de fibras ocas.

A simulação teórica do processo de captura de CO<sub>2</sub> por soluções de alcanolaminas primárias, secundárias e terciárias em membrana de fibras ocas foi realizada por WANG et al. (2004). Visando à melhor compreensão do processo, foram investigados os efeitos de diferentes sistemas de sorção e condições operacionais. O sistema de EDP's foi resolvido pelo método de colocação ortogonal, ao passo que as EDO's, pelo método de Gear. Porém, na apresentação da modelagem matemática daquele trabalho, seus autores utilizaram expressões da taxa de reação não apropriadas para aminas primárias e secundárias, configurando-se um ponto de questionamento sobre a validade do modelo apresentado e, conseqüentemente, sobre a consistência dos resultados obtidos.

Módulos de membrana de fibras ocas foram utilizados com sucesso por DINDORE et al. (2005a) para determinação de propriedades físico-químicas de sistemas de absorção. Os autores estudaram a absorção física de CO<sub>2</sub> em água, com ênfase no estudo do desempenho do sistema sob condições específicas de operação. A absorção em NaOH foi escolhida posteriormente, como base de um modelo numérico que pudesse ser válido na medida de parâmetros físicos e químicos de sistemas de absorção reativa. Eles indicam também que a aplicação de módulos de membrana de fibras ocas para determinação de propriedades físico-químicas pode ser estendida a sistemas líquido-líquido e/ou sistemas heterogêneos líquido-gás catalisados.

Recentemente, DINDORE et al. (2005b) derivaram uma expressão analítica baseada na analogia com transferência de calor para descrever a transferência de massa em módulos de fibra-oca em fluxo cruzado. O modelo considera o efeito da mistura do lado do casco e a mudança na concentração em todas as direções. O modelo também permite conectar dois ou mais módulos de fluxo cruzado em cascata com arranjo concorrente ou contracorrente. Para validar o modelo e a expressão analítica desenvolvida foram realizadas experiências de absorção de CO<sub>2</sub> usando a água como solvente.

Com base no panorama descrito, a absorção química em membranas é um tópico que ainda requer estudos investigativos mais aprofundados. Logo, o presente trabalho objetiva realizar um estudo fenomenológico do processo de absorção de CO<sub>2</sub>, passível de

ser conduzido em módulos de membrana. Os solventes considerados são soluções aquosas de alcanolaminas e a condução do processo foi assumida sob operação seca, utilizando-se membranas típicas, configuradas sob a forma de fibras ocas. Em linhas gerais, a metodologia desenvolvida fundamenta-se na modelagem matemática e simulação computacional do sistema em questão, cujo modelo obtido descreve seu comportamento mediante equações diferenciais e algébricas.

## III

# MODELAGEM MATEMÁTICA E SOLUÇÃO NUMÉRICO-COMPUTACIONAL

## 3.1 INTRODUÇÃO

A modelagem matemática e a simulação computacional tornaram-se recursos imprescindíveis na análise dos mais diversos processos, tanto nas operações industriais quanto nas investigações teórico-científicas. Na modelagem matemática de processos, a partir de técnicas adequadas à solução de problemas específicos - como projeto, controle, análise e otimização –, é possível incluir os diversos aspectos fenomenológicos do processo, permitindo formulações bastante complexas.

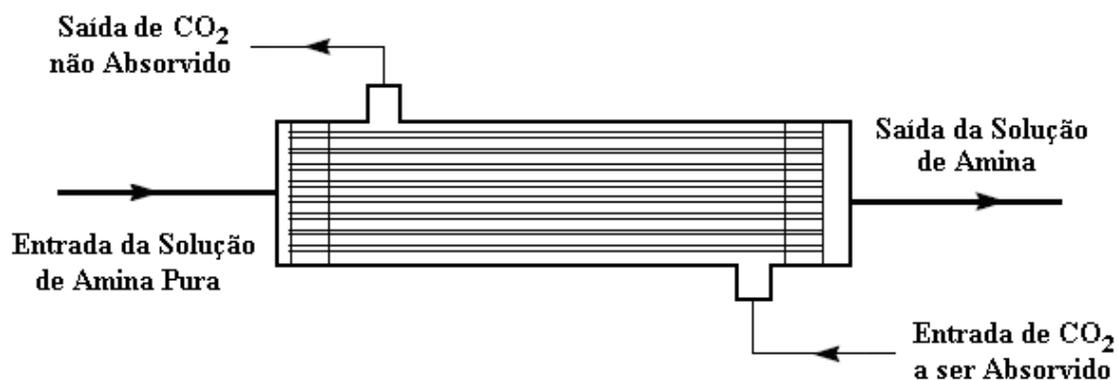
Entretanto, quanto mais sofisticado o modelo, maior o número de parâmetros envolvidos, dos quais nem sempre se encontram acessíveis valores operacionais. Logo, deve-se buscar a adequação entre o grau de sofisticação do modelo e a precisão dos dados disponíveis para sua resolução (RICE e DO, 1995; KREYSZIG, 1998). Essa idéia, certamente, aplica-se ao objetivo específico deste trabalho, devido às características fenomenológicas do processo de absorção gasosa em módulos de membrana de fibras ocas.

A modelagem matemática pode ser utilizada em duas situações distintas, no entanto de igual importância em nível prático: na implementação de um novo processo e na otimização de um processo em operação. O presente estudo enquadra-se no primeiro caso, através do qual, após a concepção do modelo – em termos dos princípios físicos

fundamentais –, o processo pode ser estudado mediante simulações computacionais, visando à determinação dos efeitos das principais variáveis envolvidas no desempenho do processo. A partir dês tais informações, é possível, por exemplo, evoluir para a implementação prática do sistema idealizado.

## 3.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

A situação operacional considerada como a base do desenvolvimento do modelo matemático contempla a idealização do sistema de absorção química de  $\text{CO}_2$  em módulos de membrana de fibras ocas, utilizando soluções absorventes de AMP, DEA e MDEA. A figura 3.1 a seguir ilustra o módulo considerado, em termos das correntes de alimentação e saída do equipamento.



**Figura 3.1** – Esquema do módulo de membranas de fibras ocas considerado para o processo de absorção reativa de  $\text{CO}_2$  em solução de aminas. (BAKER, 2004).

O processo de absorção no módulo seria passível de condução sob o modo de operação seca, onde a corrente gasosa contendo  $\text{CO}_2$  escoando pelo lado do casco pode ser posta em contato, em contracorrente, com a fase líquida, a qual escoaria no interior das

fibras tubulares da membrana (KIM e YANG, 2000). Desse modo, uma vez que os poros, a princípio, estariam preenchidos com gás, o foco da análise do processo encontra-se nos aspectos fenomenológicos da absorção na fase líquida.

### 3.2.1 Suposições Adotadas

A modelagem matemática pode ser concebida de forma geral, em termos dos princípios físico-químicos fundamentais, tais como conservação da massa, energia e quantidade de movimento, a partir das equações gerais que descrevem esses fenômenos e de sua adaptação ao processo sob análise. No entanto, devido à impossibilidade de descrever todos os fenômenos que ocorrem no processo de absorção gasosa em módulos de membrana de fibras ocas, deve-se assumir um dado conjunto de premissas, tal que seja possível a obtenção de um modelo matemático representativo do processo.

A literatura dispõe de diversos estudos de natureza teórica para sistemas de absorção em módulos de membrana, os quais apresentam importantes considerações e hipóteses no desenvolvimento de seus respectivos modelos. Desse modo, a partir de tais referências e buscando-se a facilidade de implementação do modelo do processo sem que haja, no entanto, o comprometimento de sua realidade físico-química, as principais suposições adotadas no presente trabalho são as seguintes (KARROOR e SIRKAR, 1993; KIM e YANG, 2000; LEE et al., 2001; LEMANSKI e LIPSCOMB, 2001; MAVROUDI et al., 2003; WANG et al., 2004):

- (i) membrana de fibras cilíndricas, com dimensões regulares e simétricas;
- (ii) processo em estado estacionário sob condição isotérmica;
- (iii) difusão gasosa apenas na direção radial, através do casco e da membrana;
- (iv) transporte convectivo da fase líquida apenas na direção axial;
- (v) escoamento laminar no interior das fibras, com perfil de velocidade parabólico completamente desenvolvido;
- (vi) solução absorvente não-volátil, com gradiente de concentração nulo na interface gás-líquido;

- (vii) comportamento de gás ideal;
- (viii) validade da lei de Henry no equilíbrio líquido-vapor;
- (ix) fluidos absorventes newtonianos, com propriedades físicas constantes;

Especificamente, os efeitos da alimentação na entrada do módulo também foram considerados pouco relevantes, supondo-se que o escoamento do líquido através das fibras ocas ocorra a uma distância considerável, suficiente para que o perfil de velocidade se desenvolva completamente, antes de entrar em contato com a fase gasosa (KUMAR et al., 2002). Por fim, o modelo matemático foi desenvolvido utilizando-se o conceito das resistências em série, através da combinação de condições de processo, propriedades da membrana e características geométricas do módulo (MAVROUDI et al., 2003).

### 3.2.2 Equacionamento

Fenômenos físico-químicos, em geral, são descritos por equações ou sistemas de equações diferenciais. Especificamente, as equações diferenciais ordinárias (EDO's) são úteis na representação matemática de modelos cujas incógnitas são função de uma única variável independente e suas derivadas (CUNHA, 2000). Porém, qualquer sistema que envolva, por exemplo, o escoamento de gás ou líquido, ou a transferência de calor, pode apenas ser modelado adequadamente por equações diferenciais parciais (EDP's), as quais envolvem mais de uma variável independente e suas respectivas derivadas (RICE e DO, 1995). Particularmente, as EDP's que descrevem os processos de transferência de massa ou calor estão associadas ao fenômeno físico da difusão, apresentando-se sob a forma de equações diferenciais lineares de 2ª ordem (BOYCE, 2000).

No que se refere aos processos de absorção de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana, uma premissa básica a ser considerada é a existência de uma concentração inicial uniforme de gás no líquido, à entrada do equipamento. À medida que a operação é conduzida, a concentração de CO<sub>2</sub> absorvido começa a variar em função das dimensões radial e axial, como resultado da transferência de massa a partir das paredes internas da membrana (TOSUN, 2002). Logo, faz-se necessária a obtenção de equações que descrevam os perfis

radial e axial de concentração do CO<sub>2</sub>, bem como das aminas, no interior das fibras ocas da membrana. Sob esse contexto, os processos de absorção em membranas podem ser rigorosamente descritos utilizando-se equações diferenciais de balanço de massa (RASCOL, 1996; KUMAR et al., 2003).

As equações diferenciais que representam o fenômeno de transferência de massa de uma dada espécie gasosa através de uma fase líquida, simultaneamente com a ocorrência de reação química, são escritas, para cada espécie reagente  $i$  envolvida no processo, com base na seguinte expressão (ASTARITA, 1967; BIRD et al., 2002):

$$u\nabla C_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - R_i \quad (3.1)$$

Em termos vetoriais, a EDP acima contempla as contribuições do transporte difusivo molecular – por diferença de potencial químico –, do transporte convectivo – devido ao escoamento de fase –, do termo de acúmulo temporal das espécies transferidas e da taxa de reação (consumo) das mesmas. Tal equação de balanço de massa é escrita em base molar, em função do sistema de absorção de CO<sub>2</sub> considerado contemplar a existência de reações químicas (ASTARITA, 1967; BIRD et al., 2002).

O modelo apresentado pela teoria do filme assume que, em escala microscópica, o fenômeno considerado está sob a condição de estado-estacionário, de modo que o termo referente ao perfil temporal de concentração das espécies é anulado (LEE et al., 2001), como citado nas suposições adotadas. Logo, a equação de balanço de massa diferencial – Equação (3.1) – toma a forma:

$$u\nabla C_i = D_i \nabla^2 C_i - R_i \quad (3.2)$$

a qual, mediante expansão de seus termos vetoriais em coordenadas cilíndricas – uma vez que o escoamento da fase líquida ocorre no interior de fibras tubulares na direção longitudinal –, é escrita como:

$$u_z \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial(rC_i)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + \frac{\partial C_i}{\partial Z} \right] = D_i \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r \partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \right] - R_i \quad (3.3)$$

Tomando-se as suposições apresentadas, os termos referentes ao transporte difusivo nas direções longitudinal ( $Z$ ) e angular ( $\theta$ ) são descartados da Equação (3.3), o que caracteriza, apenas, difusão na direção radial ( $r$ ) e transporte convectivo em  $Z$ . Dessa forma, a equação da continuidade que descreve os perfis de concentração de cada espécie reativa no interior das fibras resume-se a (KAROOR e SIRKAR, 1993; KIM e YANG, 2000, LEE et al., 2001; KUMAR et al., 2002; KUMAR et al., 2003; MAVROUDI et al., 2003; DINDORE et al., 2005a):

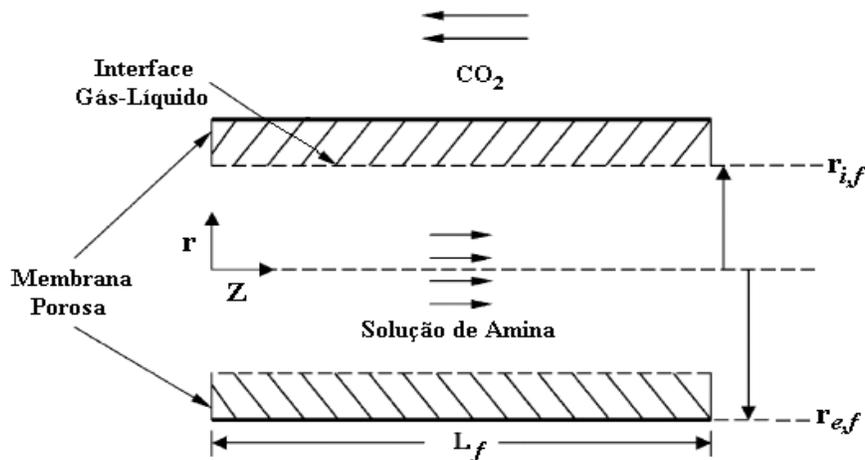
$$u_z \frac{\partial C_i}{\partial Z} = D_i \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r \partial C_i}{\partial r} \right) \right] - R_i \quad (3.4)$$

De igual maneira, considerando-se o sistema do processo estudado, o termo reativo presente na equação acima se refere às expressões da taxa de reação entre  $\text{CO}_2$  e cada uma das alcanolaminas passíveis de serem utilizadas como líquido de absorção, ou seja, AMP, DEA e MDEA.

Com base no escoamento laminar de um fluido newtoniano incompressível através das fibras tubulares, sob a ação de um gradiente de pressão, o termo referente ao perfil de velocidade axial para o filme líquido, presente na Equação (3.4), é dado por (KAROOR e SIRKAR, 1993; KIM e YANG, 2000; BIRD et al. 2002; TOSUN, 2002; KUMAR et al., 2002; KUMAR et al., 2003; MAVROUDI et al., 2003; DINDORE et al., 2005a):

$$u_z = 2 u_L \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_{i,f}} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

Para que possam ser adequadamente resolvidas, EDP's de balanço de massa, como as descritas pela Equação (3.4), demandam a especificação de uma condição inicial e duas condições de contorno (KREYSZIG,1980). A figura 3.2 a seguir ilustra o esquema de coordenadas para uma fibra padrão de um módulo de membrana de fibras ocas destinado à absorção gasosa de  $\text{CO}_2$ , servindo de base para a identificação das regiões de entrada e do contorno das fibras, as quais estão relacionadas ao modelo matemático proposto.



**Figura 3.2** – Sistema de coordenadas e limites das fibras. (MAVROUDI et al., 2003)

A condição inicial ocorre na direção axial das fibras, à entrada do módulo, isto é, em  $Z = 0$ . No tocante às condições de contorno, cada uma delas ocupa uma posição distinta na direção radial das fibras, isto é, no centro e na parede interna das mesmas, as quais são os limites do intervalo  $0 < r < r_{i,f}$ .

Lançando mão de uma notação subscrita específica para o sistema em estudo, através da qual o  $\text{CO}_2$  absorvido é denotado por  $A$ , bem como por  $B$  denotam-se quaisquer das bases presentes nas soluções absorvedoras de alcanolaminas, as condições inicial e de contorno inerentes ao sistema de EDP's presente na Equação (3.4) são expressas da seguinte forma (KUMAR et al., 2002; KUMAR et al., 2003; MAVROUDI et al., 2003; DINDORE et al., 2004b; WANG et al., 2004; DINDORE et al., 2005a):

$$\bullet \text{ em } Z = 0 \rightarrow \forall r < 0, C_A = 0, C_B = C_{B,0} \quad (3.6)$$

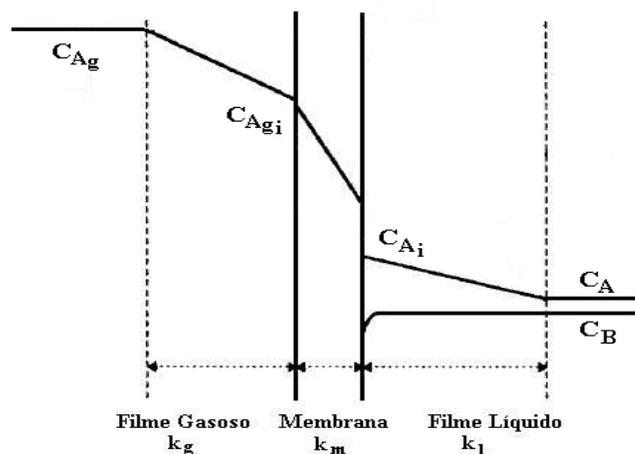
$$\bullet \text{ em } r = 0 \rightarrow \forall Z > 0, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad (3.7)$$

$$\bullet \text{ em } r = r_{i,f} \rightarrow \forall Z > 0, D_A \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_{ex} (C_{Ag} - C_{A,i}), \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad (3.8)$$

A condição inicial presente na Equação (3.6) considera a solução absorvedora com uma dada concentração de amina, livre de qualquer teor de CO<sub>2</sub>, ao passo que a condição de contorno descrita na Equação (3.7) justifica-se pela suposição de simetria radial, em relação ao centro da fibra, do perfil de concentração das espécies reagentes. Por sua vez, a condição de contorno presente na Equação (3.8) representa: a igualdade de fluxos na interface líquido-gás e na fase gasosa, para o CO<sub>2</sub> absorvido; e a não-volatilidade das bases presentes na solução absorvente (BIRD et al., 2002; LI e CHEN, 2005; DINDORE et al., 2005a).

Uma característica própria dos processos de transferência de massa é a ocorrência de perfis de concentração nas regiões de interface, fruto da existência do gradiente de potencial químico no sistema. No processo de absorção reativa conduzido em módulos de membrana, tal fenômeno também se faz presente. Com base na ilustração apresentada pela Figura 3.3 a seguir, é possível observar o comportamento esperado para os perfis de concentração de CO<sub>2</sub> e da amina em solução alimentados no módulo, em cada uma das três regiões mais importantes, do ponto de vista microscópico.

Em função dos respectivos coeficientes de transferência de massa nas fases fluidas e na membrana polimérica, tais regiões são: a camada limite gasosa presente no casco; a membrana preenchida com gás; e a camada limite da fase líquida no interior das fibras ocas.



**Figura 3.3** – Perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  e aminas durante o processo de absorção. (RANGWALA, 1996)

Fundamentado no conceito de conservação da massa na interface, o fluxo de  $\text{CO}_2$  é igual em ambas as fases. Uma vez que a fase gasosa constitui-se de  $\text{CO}_2$  puro, com pressão constante e conhecida no lado do casco do módulo, a concentração das espécies na parede interna do tubo (interface gás-líquido) é conhecida. Logo, mediante a aplicação da lei de Henry, é possível determinar a concentração interfacial de  $\text{CO}_2$  na fase líquida, em função de sua concentração na fase gasosa, como visto a seguir (WANG et al., 2004):

$$C_{A,i} = mC_{Ag,i} \quad (3.9)$$

A análise de tal expressão permite inferir que a concentração interfacial de  $\text{CO}_2$  absorvido permanece constante em relação à direção longitudinal. De fato, há poucas situações experimentais descritas que apresentam mudança na pressão de gás puro ao longo do módulo. Em tais casos, a concentração interfacial da espécie absorvida varia axialmente.

Em analogia ao conceito das resistências em série da transferência de calor, a resistência global à transferência de massa é obtida pela soma de seus respectivos termos no gás absorvido, na membrana e no líquido absorvente, através da seguinte equação (BHAUMIK et al., 1998; FERON e JANSEN, 2002; KUMAR et al., 2003; DINDORE et al., 2004b; LI e CHEN, 2005):

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{mk_l} \quad (3.10)$$

Uma vez que o enfoque do presente trabalho busca analisar o processo de transferência de massa com reação química ocorrendo na fase líquida, a resistência devida ao líquido absorvente presente no interior das fibras – posto ser mais intensa – é analisada separadamente, onde o transporte em tal fase é facilitado pela cinética da reação (KUMAR et al., 2003). Desse modo, as resistências na membrana e na fase gasosa, embora desempenhem papel minoritário, podem ser combinadas através de um parâmetro único agregado. Logo, o coeficiente global de transferência de massa é substituído por um termo alheio ao transporte na fase líquida, isto é, o coeficiente de transferência de massa externa, cuja expressão é dada a seguir (KUMAR et al., 2003; WANG et al., 2004; DINDORE et al., 2005a):

$$\frac{1}{k_{ex}} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m} \quad (3.11)$$

Contudo, sendo o módulo alimentado com gás puro, não há resistência ao transporte na fase gasosa (BHAUMIK et al., 1998). Ademais, assumindo que não há transporte convectivo ao longo da espessura da membrana microporosa, a transferência de massa através da mesma pode ser descrita pela lei de Fick. Portanto, o respectivo coeficiente de transferência de massa, o qual é função das propriedades da membrana e do coeficiente de difusão, é dado por (KREULEN et al., 1993c; FERON e JANSEN, 2002; KUMAR et al., 2003; DINDORE et al., 2004b; LI e CHEN, 2005):

$$k_m = D_e \frac{\varepsilon}{(d_{e,f} - d_{i,f})\tau} \quad (3.12)$$

onde o coeficiente de difusão efetiva é obtido pela média harmônica dos coeficientes de difusão molecular e de Knudsen, sendo expresso por:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_K} \quad (3.13)$$

Para membranas microporosas, o valor da porosidade varia de 0,2 a 0,9, enquanto a faixa de valores típicos para a tortuosidade é de 2 a 3. Quando o módulo é operado sob operação seca, a depender do diâmetro dos mesmos, a difusão através da membrana pode ocorrer da seguinte forma (KUMAR et al., 2003; LI e CHEN, 2005):

- se  $d_p < 1 \times 10^{-7}$  m, a difusão de Knudsen predomina;
- se  $d_p > 1 \times 10^{-5}$  m, a difusão molecular predomina;
- se  $1 \times 10^{-7}$  m  $< d_p < 1 \times 10^{-5}$  m, há equilíbrio entre ambos os mecanismos.

O coeficiente de difusão molecular pode ser calculado a partir da teoria cinética dos gases, ao passo que para a difusão de Knudsen, em estruturas microporosas, seu coeficiente é determinado por (RANGWALA, 1996; BIRD et al., 2002):

$$D_K = 9,7 \times 10^5 r_p \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

Sob o modo de operação molhada, o coeficiente de difusão efetivo é substituído por aproximação do coeficiente difusivo da espécie gasosa na solução absorvente. Havendo molhabilidade parcial das fibras, em que o coeficiente de transferência de massa na membrana é passível de medição, o valor aproximado da profundidade média da penetração do soluto no líquido absorvente,  $\delta$ , pode ser calculado com base na seguinte expressão (RANGWALA, 1996; MAVROUDI et al., 2003):

$$\frac{1}{k_{m,gl}} = \frac{(1-\delta)}{k_{m,g}} + \frac{\delta}{k_{m,l}} \quad (3.15)$$

A partir da solução do sistema de equações de balanço de massa – Equação (3.4) –, é possível obter os perfis de concentração radial e axial do gás absorvido na fase líquida e, conseqüentemente, o fluxo de absorção local de CO<sub>2</sub>, ao longo de todo o comprimento das fibras.

Com base na teoria do filme, o fluxo de gás absorvido sob estado-estacionário através da camada fluida estagnada pode ser escrito em termos do coeficiente de transferência de massa (TREYBAL, 1981; BIRD et al., 2002). Logo, o fluxo local de dióxido de carbono absorvido no módulo de membrana de fibras ocas porosas é dado por:

$$J_A = k_{ex} (C_{Ag} - mC_{Ag,i}) \quad (3.16)$$

Mediante a integração dos fluxos locais, no intervalo  $0 \leq Z \leq L_f$ , pode-se calcular o fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido, o qual é expresso através da equação a seguir (KUMAR et al., 2002; KUMAR et al., 2003; DINDORE et al., 2005a):

$$\langle J_A \rangle = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} J_A(Z) dZ \quad (3.17)$$

Por fim, com base no balanço de massa no sistema, é possível deduzir a expressão para a taxa média molar de absorção de CO<sub>2</sub> ao longo do comprimento das fibras do módulo de membrana, considerando toda a área interfacial disponibilizada para o contato gás-líquido – ou seja, tomando-se o feixe completo da membrana com suas  $n_f$  fibras cilíndricas. Tal expressão é apresentada como segue:

$$\langle W_A \rangle = 2\pi r_{i,f} L_f n_f \langle J_A \rangle \quad (3.18)$$

### 3.3 SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO

O modelo matemático desenvolvido para o sistema é representado, fundamentalmente, pelas EDP's de balanço de massa dos perfis de concentração das espécies reagentes ( $\text{CO}_2$  e aminas), em ambas as direções radial e axial – Equação (3.4) – e suas respectivas condições inicial e de contorno – Equações (3.6) a (3.8). Há, também, complementando tais equações, as expressões de taxa de reação de  $\text{CO}_2$  para cada uma das aminas consideradas (AMP, DEA, MDEA) – Equações (2.7) e (2.13). Devido à dificuldade de resolução analítica do conjunto de EDP's apresentadas, faz-se necessária a aplicação de métodos numéricos adequados para a solução do problema (KIM e YANG, 2000).

Como diretriz geral para a implementação numérico-computacional do modelo proposto, buscou-se optar por métodos e esquemas de resolução práticos, porém eficientes e consagrados, do ponto de vista da convergência de resultados, uma vez que o foco do presente trabalho não se deu nos aspectos matemáticos do problema, mas no compromisso da obtenção de um modelo representativo do sistema físico-químico.

#### 3.3.1 Métodos Numéricos Utilizados

Para a condução da solução numérica do modelo foram utilizados, fundamentalmente, dois métodos numéricos: colocação ortogonal e método de Michelsen. Como ferramenta numérica auxiliar, o clássico método de eliminação de Gauss foi empregado para a solução de sistemas de equações algébricas lineares.

A técnica de colocação ortogonal é um método numérico largamente utilizado em problemas de valor de contorno da engenharia química, os quais envolvem sistemas de EDP's não-lineares, visando à aproximação de modelos a parâmetros distribuídos (LÈFEVRE et al., 2000). Enquanto subtipo da classe de métodos numéricos de resíduos ponderados, a colocação ortogonal é caracterizada por apresentar grande precisão e estabilidade das soluções, mas com menor esforço computacional, quando comparada, por

exemplo, ao método de diferenças finitas (KALDIS et al., 1998; TESSENDORF et al., 1999, KALDIS et al., 2000). Sua aplicação baseia-se na aproximação da solução do conjunto de um sistema de EDP's, através de expansão polinomial em série. Geralmente, utilizam-se os polinômios ortogonais de interpolação de Lagrange ou Jacobi, cujas raízes  $x_k$  – com  $k = 1, 2, \dots, n$  – do polinômio de maior grau  $n$  constituem os pontos de colocação. Esses, por sua vez, são números do intervalo  $]0,1[$ , ao longo do qual uma das variáveis independentes das equações é discretizada em cada posição  $k$  (VILLADSEN e STEWART, 1967; TESSENDORF et al., 1999; LÈFEVRE et al., 2000; ARORA et al., 2005).

Por princípio, há  $n$  pontos de colocação, mas a quantidade total de pontos varia em função da geometria do sistema. Em problemas simétricos, há um ponto de colocação na condição de contorno do eixo de simetria, o qual pode estar localizado em um dos limites do intervalo discretizado, isto é, em  $x_0 = 0$  ou  $x_{n+1} = 1$ , totalizando  $n+1$  pontos de colocação. No caso de problemas com geometria assimétrica, ambas as posições relativas aos contornos do sistema ( $x_0 = 0$  e  $x_{n+1} = 1$ ) são consideradas como pontos de colocação, perfazendo um total de  $n+2$  elementos (RICE e DO, 1995). Como resultado final da aplicação do método de colocação ortogonal em EDP's parabólicas, há a conversão do conjunto de equações originais em um novo conjunto de EDO's.

A resolução de um sistema de EDO's pode ser obtida por integração numérica através do método de Michelsen, o qual é uma extensão do clássico método de Runge-Kutta de 4ª ordem, adequado para a resolução de sistemas rígidos de equações diferenciais. De fato, ambos os métodos desfrutam de algoritmos bastante semelhantes. Entretanto, ao lançar-mão do método de Michelsen, a solução do sistema de equações é aproximada por funções dependentes de uma matriz Jacobiano, cujos elementos são derivadas parciais das equações a serem integradas (MICHELSEN, 1976). Trata-se de um método bastante eficiente para resolução de sistemas de EDO's não-lineares, apresentando estabilidade superior a outros métodos de integração. Sua principal característica é o uso da técnica de controle do tamanho do passo de integração, em paralelo à resolução das EDO's ao longo

de sua variável independente, melhorando o desempenho computacional em termos da convergência dos resultados (BROGNA e RAVAGNANI, 2002).

### 3.3.2 Sistema de Equações

Previamente à aplicação dos métodos numéricos na solução do problema, as variáveis dependentes – concentrações de CO<sub>2</sub> e aminas – e as independentes – comprimento das fibras e raio dos poros – foram adaptadas sob a forma adimensional. Tal procedimento permite que as variáveis possam ser discretizadas dentro do intervalo [0,1] e apresentadas na mesma ordem de grandeza, além de facilitar que a solução específica para o modelo em questão seja aplicável a uma variedade situações-problema, as quais estejam, fundamentalmente, sob o mesmo contexto (SMITH, 1986). Logo, obteve-se um conjunto de novas variáveis adimensionais, quais sejam:

- (i) comprimento das fibras:  $z = Z / L_f$
- (ii) raio interno das fibras:  $x = r / r_{i,f}$
- (iii) concentrações de CO<sub>2</sub> e amina:  $y_i = C_i / C_{i,0}$

Logo, a Equação (3.4) é rearranjada para o sistema de EDP's parabólicas a seguir:

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = \frac{1}{\alpha_i(1-x^2)} \left\{ \left[ \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left( x \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) \right] - \phi_i^2 \frac{C_1}{C_2} y_A y_B \right\} \quad (3.19)$$

onde:

$$\alpha_i = \frac{2 u_L r_{i,f}^2}{D_i L_f} \quad (3.20)$$

$$\phi_i^2 = \frac{k_2 r_{i,f}^2}{D_i} \quad (3.21)$$

Especificamente,  $\phi_i^2$  é o módulo de Thiele, o qual relaciona a taxa de reação química à taxa de difusão molecular (RICE e DO, 1995). A Equação (3.19) apresenta ainda outros dois parâmetros peculiares:  $C_1$  e  $C_2$ . O primeiro deles assume os valores de  $C_{B,0}$  ou  $mC_{Ag}$ , respectivamente, quando da resolução da equação para o perfil de concentração de  $\text{CO}_2$  absorvido ( $y_i = y_A$ ) ou do líquido absorvente ( $y_i = y_B$ ). Por sua vez, a depender da amina utilizada como solvente químico, o termo  $C_2$  apresenta-se como visto a seguir:

$$\text{- para AMP/DEA: } C_2 = \left[ 1 + \left( \frac{k_w C_w + k_B C_{B,0}}{k_{-1}} \right)^{-1} \right]$$

$$\text{- para MDEA: } C_2 = 1$$

Sob a forma adimensional, as condições inicial e de contorno – Equações (3.6) a (3.8) – tornam-se:

$$\bullet \text{ em } z=0 \rightarrow \forall x > 0, y_A = 0, y_B = 1 \quad (3.22)$$

$$\bullet \text{ em } x=0 \rightarrow \forall z > 0, \frac{\partial y_A}{\partial x} = 0, \frac{\partial y_B}{\partial x} = 0 \quad (3.23)$$

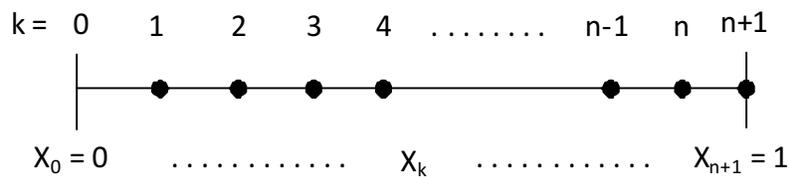
$$\bullet \text{ em } x=1 \rightarrow \forall z > 0, \frac{\partial y_A}{\partial x} = \frac{Bi_M}{m} (1 - y_A), \frac{\partial y_B}{\partial x} = 0 \quad (3.24)$$

onde, particularmente,  $Bi_M$  é o número de Biot mássico, o qual relaciona as resistências inerentes aos fenômenos de transporte difusivo ( $1/D_A$ ) e convectivo ( $1/k_{ex}$ ), dado por (RICE e DO, 1995):

$$Bi_M = \frac{k_{ex} r_{i,f}}{D_A} \quad (3.25)$$

Posteriormente ao rearranjo das variáveis originais sob a forma adimensional, o método de colocação ortogonal foi o primeiro a ser aplicado ao modelo matemático, aproximando-se a solução das equações de balanço de massa diferencial – Equação (3.19) – por uma série de polinômios ortogonais de Jacobi (VILLADSEN e STEWART, 1967). Deve-se observar-se que, por princípio, é necessário que a série expandida satisfaça as condições de contorno do problema, as quais também fazem parte do conjunto de pontos de colocação (FINLAYSON, 1980; RICE e DO, 1995; ARORA et al., 2005).

Com base na simetria cilíndrica para as fibras ocas tubulares, os pontos de colocação foram distribuídos ao longo do domínio do seu raio interno – como ilustrado na Figura 3.4 a seguir –, excetuando-se a posição central, ou seja, sob o eixo das fibras não foram considerados pontos de colocação. A partir de então, mediante a escolha da quantidade de  $n+1$  pontos de colocação na direção radial, foi possível determinar cada posição  $k$  e seu respectivo valor  $x_k$  ao longo do raio, com base em elementos distintos do intervalo  $]0,1]$  discretizado, através dos quais se desejava conhecer o perfil de concentração de cada espécie reagente  $i$ .



**Figura 3.4** – Distribuição dos pontos de colocação na direção radial.

Determinaram-se, em seguida, duas matrizes  $A$  e  $B$ , as quais são funções dos pontos de colocação escolhidos. Os elementos  $A_{k,j}$  e  $B_{k,j}$  de tais matrizes foram obtidos, respectivamente, através da primeira e segunda derivadas da função resposta aproximada, em relação à mesma variável independente, com base nos polinômios expandidos ao longo de cada um dos pontos de colocação (VILLADSEN e STEWART, 1967; FINLAYSON, 1980; RICE e DO, 1995). No presente caso, como visto, o raio interno das fibras foi tomado como a variável independente em questão.

Desse modo, os termos referentes à derivada de segunda ordem presente na Equação (3.19), bem como à derivada de primeira ordem representada em sua condição de contorno na parede interna das fibras – Equação (3.24) –, foram substituídos, respectivamente, pelas matrizes  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{A}$ . Como resultado, houve a conversão do conjunto de EDP's originais de balanço de massa em um novo sistema de  $n$  EDO's acopladas, integráveis ao longo do comprimento das fibras do módulo de membrana. Tal sistema é expresso pela equação discretizada a seguir:

$$\frac{d(y_i|_k)}{dz} = \frac{1}{\alpha_i(1-x_k^2)} \left[ \sum_{j=1}^{n+1} B_{k,j} y_i|_j - \phi_i^2 \frac{C_1}{C_2} y_A|_k y_B|_k \right] \quad (3.26)$$

A equação acima é função de cada uma das  $n$  incógnitas  $(y_i|_1, y_i|_2, \dots, y_i|_k, \dots, y_i|_n)$  em cada um dos  $n$  pontos de colocação no intervalo  $]0,1[$ , isto é, nas posições radiais de índices  $k = 1, 2, \dots, n$ .

Especificamente, as expressões inerentes à condição de contorno na parede interna das fibras, isto é, no ponto de colocação  $x_{n+1} = 1$ , para o  $\text{CO}_2$  absorvido e a amina em solução, respectivamente, são dadas por:

$$y_A|_{k=n+1} = \frac{\left( 1 - \frac{m}{Bi_M} \sum_{k=1}^n A_{n+1,k} y_A|_k \right)}{\left( 1 + \frac{m}{Bi_M} A_{n+1,n+1} \right)} \quad (3.27)$$

$$y_B|_{k=n+1} = \frac{- \sum_{k=1}^n A_{n+1,j} y_B|_k}{A_{n+1,n+1}} \quad (3.28)$$

No centro das fibras, ou seja, na posição radial de índice  $k = 0$ , devido à restrição de  $n + 1$  pontos de colocação ortogonal para os casos de simetria em geometria cilíndrica,

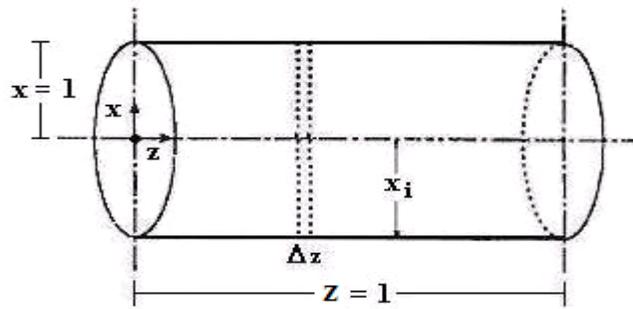
as concentrações de CO<sub>2</sub> e amina são calculadas por extrapolação a partir de todos os pontos de colocação, com base no polinômio de Lagrange, obtendo-se:

$$y_i|_{k=0} = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq n+1}}^{n+1} \frac{(x_0 - x_k)}{(x_{n+1} - x_k)} y_i|_{k=n+1} + \sum_{k=1}^n \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n+1} \frac{(x_0 - x_j)}{(x_k - x_j)} y_i|_k \quad (3.29)$$

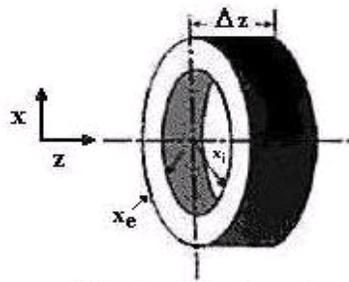
Um fato importante a ser considerado é o de que o conjunto final de equações a serem resolvidas numericamente depende, também, da quantidade de espécies químicas  $i$  envolvidas no esquema reacional do processo de absorção (KUMAR et al., 2003). Portanto, com base no sistema de EDO's válido nos pontos radiais (Equação 3.26), bem como tomando-se as equações algébricas no contorno do sistema (Equações 3.27 a 3.29), e considerando como espécies reagentes apenas o CO<sub>2</sub> absorvido e a amina em solução, há um total de  $2(n+2)$  equações acopladas, a serem resolvidas simultaneamente. A título de exemplo, a determinação de  $n=10$  pontos de colocação internos ao intervalo ]0,1[ discretizado implica um sistema com 24 equações.

As ilustrações apresentadas nas Figuras 3.5 (a) e (b) a seguir descrevem, respectivamente: as direções radial ( $x$ ) e axial ( $z$ ) adimensionadas de uma fibra qualquer da membrana, ao longo das quais são válidas as equações de balanço material; e o elemento de volume de espessura  $\Delta z$ , utilizado como passo na integração das EDO's sob o domínio do comprimento das fibras.

Posteriormente, a integração do sistema de EDO's acopladas, Equação 3.26, ao longo do comprimento das fibras foi realizada, valendo-se do método de Michelsen, a partir da condição inicial à entrada das fibras do módulo de membrana. Os passos de integração  $\Delta z$ , como característica do controle auto-adaptado do referido método, são variados automaticamente, de acordo com o critério de convergência para solução das equações.



(a) Fibra uniforme de dimensões discretizadas



(b) Elemento de volume axial

**Figura 3.5** – Dimensões discretizadas e elemento de volume de uma fibra.  
(TOSUN, 2002)

Uma vez que os perfis de concentração das espécies na fase líquida foram obtidos em ambas as direções radial e axial, o fluxo local de  $\text{CO}_2$  absorvido foi calculado com base na lei de Fick:

$$J_A(z) = k_{ex} C_{Ag} [1 - y_A|_{k=n+1}(z)] \quad (3.30)$$

Mediante solução aproximada da solução da Equação (3.30), o fluxo médio de absorção foi aproximado por integração numérica, através da seguinte expressão:

$$\langle J_A \rangle \cong \frac{1}{z} \sum_{z=0}^1 J_A(z) \Delta z \quad (3.31)$$

Em termos da taxa média de absorção de  $\text{CO}_2$ , a expressão presente na Equação (3.18) é válida para o cálculo dessa função operacional através da seção reta de todo o feixe de fibras do módulo de membrana.

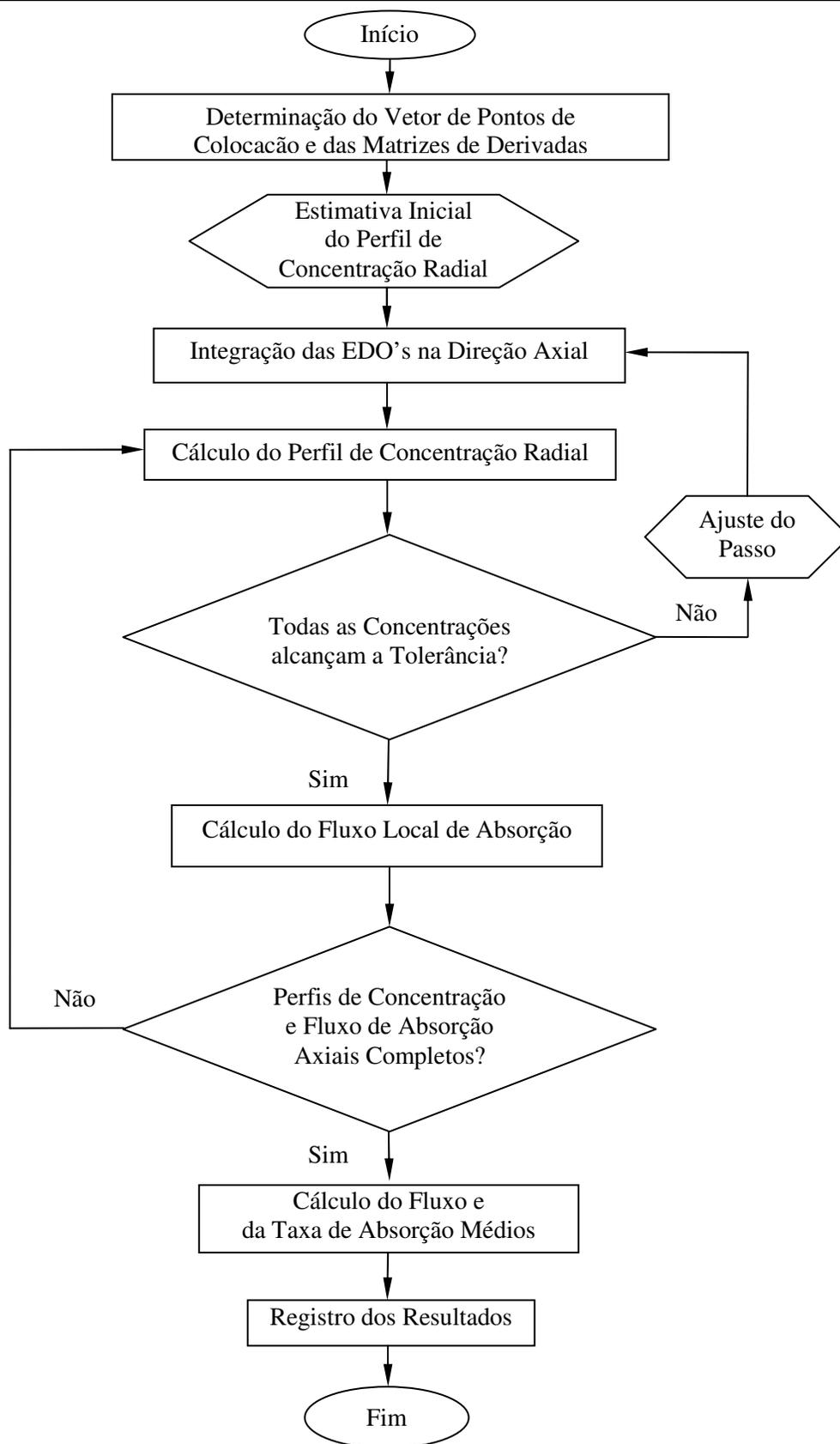
### 3.4 ALGORITMO COMPUTACIONAL

A partir do modelo matemático desenvolvido para a representação do processo de absorção química de  $\text{CO}_2$  em módulos de membrana de fibras ocas, sob operação seca, buscou-se a implementação de um aplicativo computacional original, baseado em linguagem Fortran 95, utilizando-se o compilador do ambiente de programação disponibilizado pelo software Salford Plato II.

A estrutura de programação assumida na implementação de tal aplicativo está baseada em sub-rotinas auxiliares, responsáveis por etapas específicas de cálculo no algoritmo de solução do problema. Logo o caráter modular do aplicativo de simulação permite, com grande facilidade, a substituição e/ou a inclusão de correlações opcionais, bem como de equações e outras metodologias disponíveis na literatura técnica para o cálculo de alguns parâmetros importantes do modelo matemático.

A Figura 3.6 a seguir apresenta, através de um esquema organizado em diagrama de blocos, a descrição sucinta do algoritmo utilizado para a implementação do aplicativo computacional.

Na etapa inicial, a partir da escolha do número de pontos de colocação na direção radial, são obtidos o vetor de pontos discretizados e as matrizes de derivadas inerentes à aplicação do método de colocação ortogonal. Mediante a condição inicial do problema, faz-se, então, a estimativa do perfil de concentração radial no interior das fibras, o qual é a base para o início da integração das EDO's ao longo da direção axial.



**Figura 3.6** – Diagrama esquemático do algoritmo destinado à implementação computacional do modelo matemático.

Em seguida, o método de Michelsen é acionado, calculando um novo vetor com o perfil radial de concentrações, através do passo de integração, para a próxima posição na direção axial. Com base em critérios previamente especificados, o método de Michelsen é responsável, também, por um controle do tamanho do passo de integração, corrigindo-o – sempre que necessário – a um novo valor, bastando que ao menos um ponto de colocação radial não apresente convergência em seu valor de concentração.

Uma vez que todos os elementos vetoriais do perfil radial de concentrações calculado estejam de acordo com o critério de convergência, calcula-se o fluxo local de CO<sub>2</sub> absorvido, referente à posição longitudinal do passo de integração.

Por fim, após a integração numérica ao longo de toda a direção axial, o fluxo médio e a taxa média de CO<sub>2</sub> absorvido são calculados, registrando-se todos os resultados gerados no decorrer das iterações computacionais.

# IV

## SIMULAÇÃO E RESULTADOS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação do processo de absorção de  $\text{CO}_2$  em módulos de membrana de fibras ocas, utilizando-se o aplicativo computacional desenvolvido com base no modelo matemático proposto para o sistema. Inicialmente, são apresentados os principais dados referentes às propriedades físicas e demais parâmetros inerentes ao modelo, os quais serviram de informação base para a condução das simulações.

Uma vez que a obtenção dos perfis de concentração radial depende da quantidade de posições determinadas pelo método de colocação ortogonal, previamente às simulações determinou-se o número ideal de pontos de colocação ao longo da direção radial, bem como o respectivo valor em cada posição, visando ao equilíbrio entre a convergência de resultados e o esforço computacional para os cálculos.

As simulações foram realizadas, em princípio, sob uma dada condição operacional padrão. Em seguida, uma análise paramétrica foi conduzida, através do estudo da sensibilidade do fluxo e da taxa de absorção, bem como dos perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  absorvido e da solução de amina, a diferentes condições operacionais. Os principais resultados apresentados referem-se à influência de parâmetros de projeto do módulo – como o raio e o comprimento das fibras – além de parâmetros operacionais – a exemplo da

concentração das fases fluidas – na condução do processo de absorção em módulos de membrana de fibras ocas.

Os gráficos apresentados ilustram os principais efeitos observados sobre o fluxo e a taxa de absorção e os perfis de concentração da fase líquida. Acompanhando os gráficos, são apresentadas discussões acerca dos resultados obtidos.

## 4.2 PARÂMETROS DO MODELO

Para a adequada simulação do processo de tratamento de gases ácidos, em especial a absorção reativa de  $\text{CO}_2$  em módulos de membrana, é necessário o conhecimento de parâmetros e variáveis envolvidos no desenvolvimento do modelo matemático. Além de informações básicas sobre os coeficientes de transferência de massa e a cinética da reação, são necessários, também, dados relativos às propriedades físico-químicas, como, por exemplo, a difusividade das espécies reagentes nas diversas soluções absorvedoras (LI e CHEN, 2005; DINDORE et al., 2005a).

De fato, as mais relevantes propriedades físico-químicas necessárias aos cálculos inerentes ao modelo estão disponíveis na literatura. Em relação às soluções de aminas reativas utilizadas como líquidos de absorção, a Tabela 4.1 a seguir apresenta as propriedades físicas, bem como os parâmetros cinéticos de suas reações com  $\text{CO}_2$ , para cada uma das soluções de alcanolaminas consideradas no sistema.

No tocante às informações acerca da configuração do módulo de membrana de fibras ocas, o modelo matemático contempla, como principais parâmetros de projeto do equipamento, o comprimento e raio interno das fibras tubulares que compõem a membrana polimérica. Especificamente, considerou-se para o presente estudo a utilização de uma membrana composta de PTFE, a qual se caracteriza por apresentar a hidrofobicidade adequada a sistemas de absorção que lidem com soluções de aminas como líquido de

absorção. A Tabela 4.2 a seguir apresenta as informações elementares sobre módulos de membrana de fibras ocas tipicamente destinadas aos processos de absorção gasosa.

**Tabela 4.1** – Parâmetros físicos e cinéticos das soluções aquosas de alcanolaminas para absorção de CO<sub>2</sub> (298 K).

PARÂMETRO	AMP	DEA	MDEA
$D_A$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$1,33 \times 10^{-9}$	$1,25 \times 10^{-9}$	$1,25 \times 10^{-9}$
$D_B$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$9,7 \times 10^{-9}$	$5,95 \times 10^{-9}$	$9,74 \times 10^{-9}$
$m$	$7,9 \times 10^{-1}$	$7,9 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-1}$
$k_2$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$8,10 \times 10^{-1}$	2,375	$2,47 \times 10^{-3}$
$k_{Am} / k_{-1}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$2,883 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-4}$	–
$k_W / k_{-1}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$3,259 \times 10^{-6}$	$9,263 \times 10^{-7}$	–
$C_w$ [mol m <sup>-3</sup> ]	$49,62 \times 10^3$	$48,56 \times 10^3$	–

(ALI, 2004; WANG et al., 2004)

**Tabela 4.2** – Parâmetros de projeto de um módulo de membrana de fibras ocas constituída de PTFE.

PARÂMETRO	VALOR REFERÊNCIA	FAIXA DE VARIAÇÃO
$L_f$ [m]	$2,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-1}$
$r_{i,f}$ [m]	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4} - 6,0 \times 10^{-4}$
$A_{i,f}$ [m <sup>2</sup> ]	$2,5 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-5} - 1,9 \times 10^{-3}$
$N_f$	50	–

(KIM e YANG, 2000; WANG et al., 2004; MONTIGNY et al., 2005b)

Por sua vez, os principais parâmetros operacionais na condução do processo de absorção de CO<sub>2</sub> por soluções aquosas de aminas em módulos de membrana, os quais também figuram no modelo matemático proposto, são: o coeficiente de transferência de massa externa, a velocidade de escoamento da fase líquida e as concentrações iniciais das soluções absorventes de alcanolaminas introduzidas no interior das fibras, bem como a concentração de dióxido de carbono alimentado no casco. A Tabela 4.3 a seguir apresenta

os valores de referência, bem como suas respectivas faixas de variação, para cada um dos parâmetros operacionais mencionados.

**Tabela 4.3** – Parâmetros operacionais do processo de absorção de CO<sub>2</sub> por aminas em módulos de membrana.

PARÂMETRO	VALOR REFERÊNCIA	FAIXA DE VARIAÇÃO
$C_{Ag}$ [mol m <sup>-3</sup> ]	40,9	35,0 – 60,0
$C_{B0}$ [mol m <sup>-3</sup> ]	$1,2 \times 10^3$	$1,0 \times 10^2 - 3 \times 10^3$
$u_z$ [m s <sup>-1</sup> ]	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-2} - 5,0 \times 10^{-1}$
$k_{ex}$ [m s <sup>-1</sup> ]	$1,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$
$T$ [K]	298	–
$P$ [atm]	1,0	–

(WANG et al., 2004)

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mediante a compilação das informações apresentadas nas Tabelas 4.1 a 4.3, as simulações computacionais foram iniciadas, visando à obtenção de dados referentes aos perfis de concentração, de fluxo e taxa do processo de absorção química de CO<sub>2</sub> em módulo de membrana de fibras ocas. Inicialmente, no entanto, uma vez que o método de colocação ortogonal foi utilizado como parte fundamental da solução do sistema de equações do modelo matemático, fez-se necessária a determinação da quantidade e dos respectivos valores dos pontos de colocação, ao longo dos quais os perfis de concentração radial foram calculados.

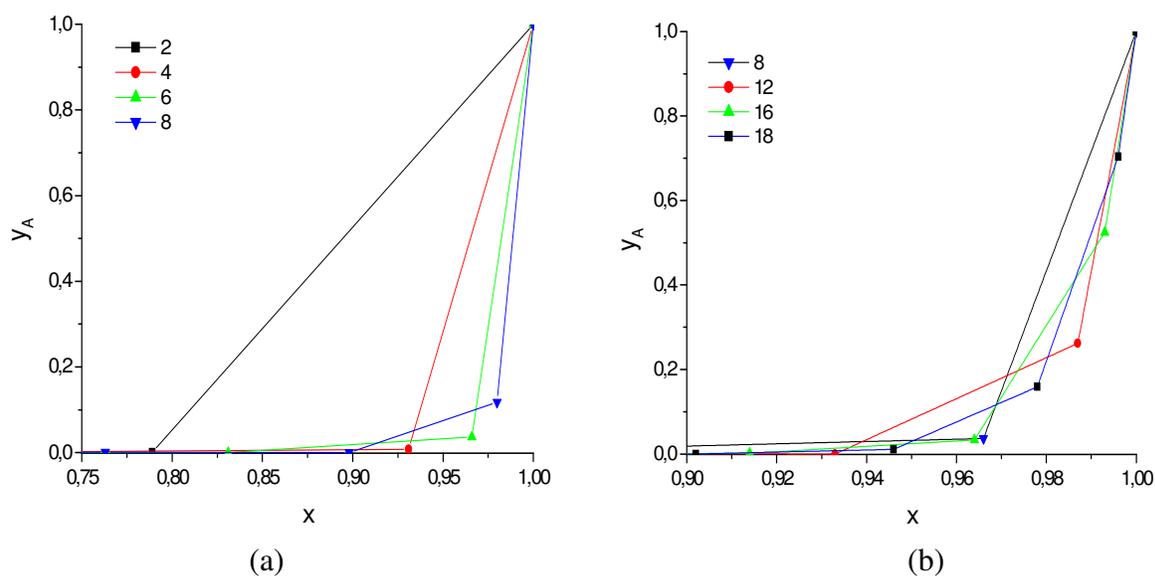
A partir de então, seguiram-se os cálculos dos perfis de concentração axial; posteriormente, os perfis de fluxo e taxa de CO<sub>2</sub> absorvido sob uma dada operação padrão foram determinados. Por fim, a análise de sensibilidade paramétrica foi conduzida, visando à identificação dos parâmetros mais relevantes no processo.

### 4.3.1 Determinação do Número de Pontos de Colocação

A implementação da técnica de colocação ortogonal à aproximação de modelos matemáticos a parâmetros distribuídos demanda a escolha do número de pontos de colocação, bem como a determinação das posições dos mesmos ao longo da direção discretizada (LÈFEVRE et al., 2000).

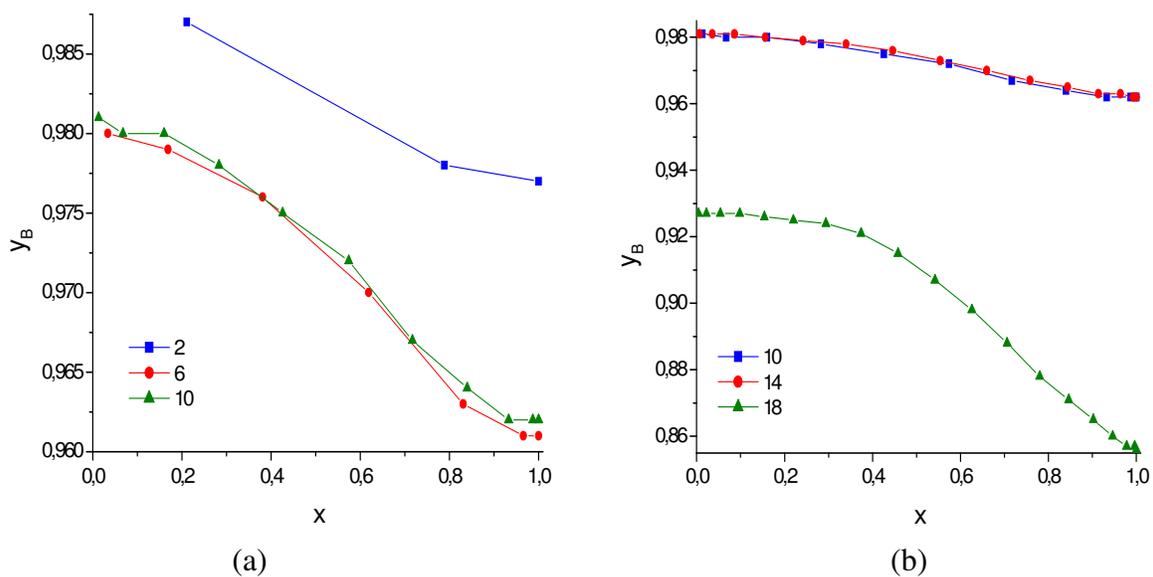
A quantidade total de pontos de colocação pode variar em função da geometria do sistema, bem como da precisão e do esforço computacional requeridos para o conjunto de equações a serem resolvidas numericamente. Portanto, uma característica fundamental inerente à aplicação do método de colocação ortogonal é a busca pela melhor relação entre o número de pontos de colocação e a estabilidade da convergência de resultados (KALDIS et al., 1998). Diante de tal contexto, objetivou-se determinar o melhor número de pontos de colocação ortogonal ao longo da direção radial. A escolha desse parâmetro de cálculo foi feita com base nos critérios de convergência dos respectivos valores das concentrações de amina em solução e dióxido de carbono absorvido, para cada um dos pares soluto-solvente, à saída das fibras do módulo de membrana, isto é, na posição axial adimensionada  $z = 1$ . A Tabela A.1 presente no Apêndice A contém a compilação de todos os perfis de concentração calculados à saída das fibras do módulo de membranas para diferentes quantidades de pontos de colocação no intervalo  $]0,1]$ . Vale lembrar que a posição radial  $x = 0$  – isto é, o centro das fibras – não é considerada como ponto de colocação, em virtude da geometria simétrica das fibras da membrana.

Como visto anteriormente, a escolha do número de pontos é determinante para a convergência dos resultados esperados como resposta do modelo, em que os mesmos podem variar significativamente, a partir da escolha de diferentes pontos de colocação. A título de exemplo, os gráficos das Figuras 4.1 e 4.2 a seguir ilustram duas situações de influência no cálculo dos perfis de concentrações radiais de  $\text{CO}_2$  e MDEA à saída das fibras do módulo da membrana, para diferentes quantidades de  $n$  pontos internos ao intervalo  $]0,1]$ , com base nos dados da Tabela A.1.

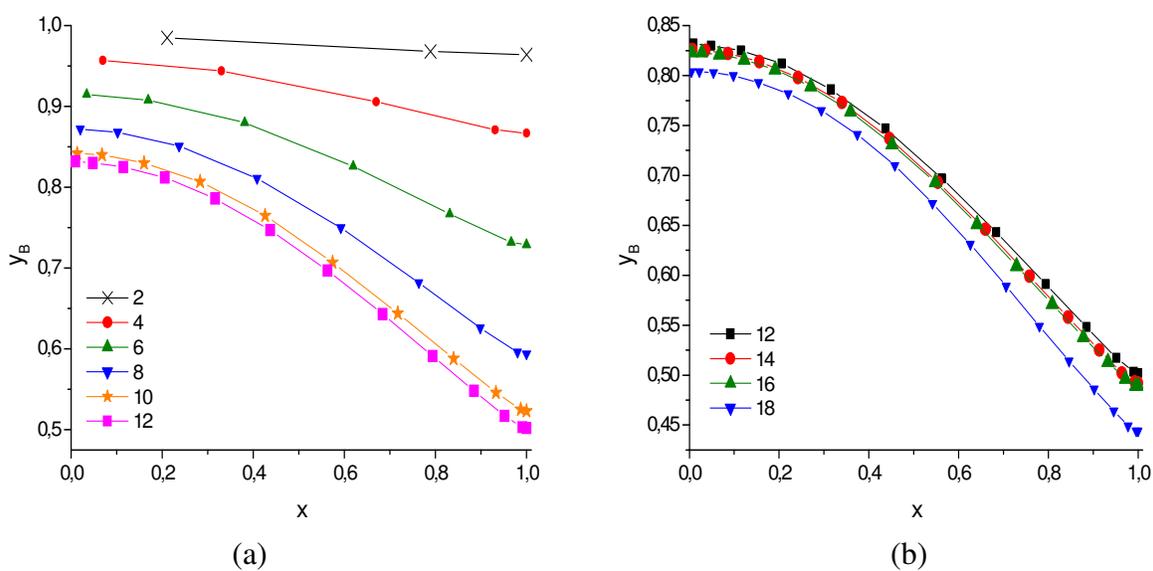


**Figura 4.1** – Perfis de concentração radial de CO<sub>2</sub> em solução de AMP, à saída das fibras, em função do número de pontos de colocação ortogonal.

Não obstante a flexibilidade do método de colocação ortogonal para a escolha da quantidade de posições radiais, o uso de apenas dois pontos de colocação, como visto na Figura 4.1(a), implicou significativa imprecisão dos perfis de concentração computados. Mesmo a utilização de oito pontos não forneceu boa aproximação para o perfil de CO<sub>2</sub>, principalmente na faixa de valores radiais correspondentes à região de interface gás-líquido. Tal fato justifica-se devido à ausência de posições suficientes para a avaliação da solução das equações diferenciais ao longo do raio das fibras. De acordo com a Figura 4.1(b), em torno de 12 pontos de colocação houve um comportamento comum das curvas, indicando a faixa de ocorrência dos perfis de concentração esperados. Entretanto, quando a quantidade de pontos de colocação radial foi igual ou superior a 16, os perfis não mantiveram a convergência em seus valores de resposta. Essa situação pode ser observada nos gráficos da Figura 4.2 a seguir, em que, a partir do uso de 18 pontos de colocação, obteve-se um perfil bastante divergente daqueles observados quando da utilização de 6 a 14 pontos. De igual maneira, com base na Figura 4.3, é possível confirmar a proximidade dos perfis de concentração obtidos com 12 a 18 pontos de colocação.



**Figura 4.2** – Perfis de concentração radial de MDEA em solução aquosa, à saída das fibras, em função do número de pontos de colocação ortogonal.



**Figura 4.3** – Perfis de concentração radial, à saída das fibras, de DEA em solução.

Quando a utilização de diferentes quantidades de pontos conduz a resultados cujas convergências diferem pouco entre si, é prudente optar-se por trabalhar com o menor número de pontos possível, tendo por objetivo a maior rapidez nos cálculos iterativos. Conseqüentemente, foi feita a escolha de 12 pontos de colocação internos ao intervalo  $]0,1[$

na direção radial adimensional, de modo a garantir a combinação satisfatória entre a convergência de resultados e o menor esforço computacional requerido.

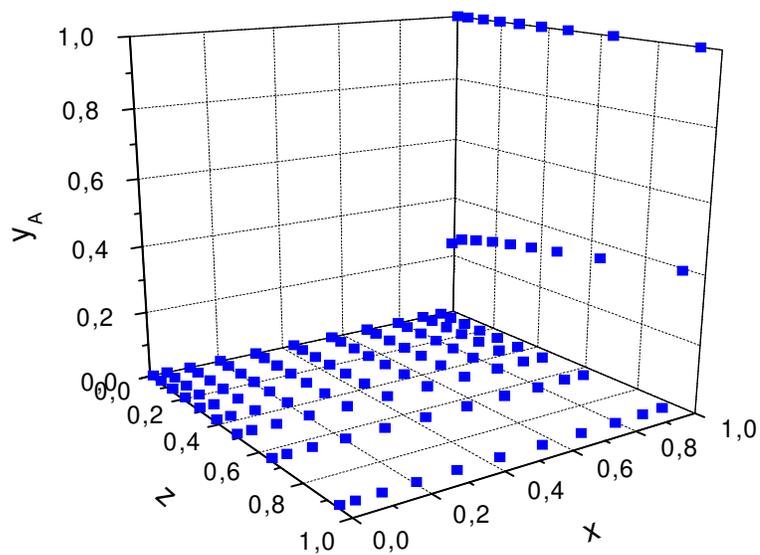
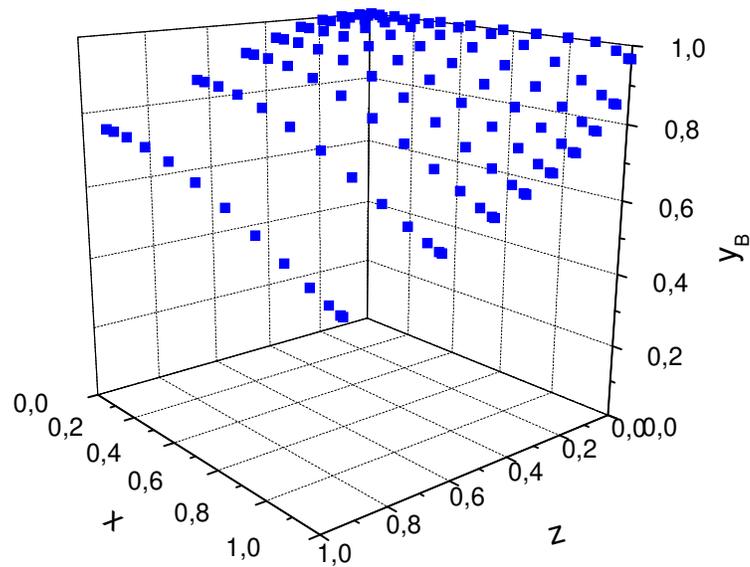
Como descrito anteriormente, o emprego do método de colocação ortogonal, enquanto parte da resolução numérica das equações do modelo matemático proposto, preserva a natureza do valor de contorno do sistema. Da mesma forma, trata-se de uma técnica numérica que pode ser mais facilmente utilizada em estudos de análise paramétrica, visando à avaliação dos perfis de concentração, bem como dos fluxos de absorção de CO<sub>2</sub> em função de diversos parâmetros operacionais e de projeto. Ademais, em relação ao estudo de caso apresentado, a aplicação do método de colocação ortogonal não demanda estimativas iniciais para o perfil de concentração, conferindo maior estabilidade dos cálculos, em relação à solução por diferenças finitas (KALDIS et al., 1998). Logo, através da condução de diversas simulações, foi possível a compilação dos resultados mais relevantes do processo, a partir dos quais foram gerados gráficos ilustrando a evolução das variáveis fundamentais para a análise do desempenho do sistema de absorção reativa de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana. Tais resultados são apresentados a seguir.

### **4.3.2 Análise do Processo sob Operação Padrão**

A simulação sob operação padrão tomou por base os valores referência dos parâmetros descritos nas Tabelas 4.2 e 4.3. No Apêndice A, a Tabela A.2 apresenta compilação dos resultados, contendo as concentrações de CO<sub>2</sub> absorvido e de amina presente em solução, calculadas nas direções radial e longitudinal das fibras. A partir desses dados, os respectivos perfis de concentração são apresentados para cada sistema de absorção reativa, através das Figuras 4.4 a 4.6 a seguir<sup>3</sup>. Logo, é possível analisar o desempenho dos módulos de membrana sob o modo de operação padrão, em relação à entrada e à saída das fibras, e ao contorno do sistema.

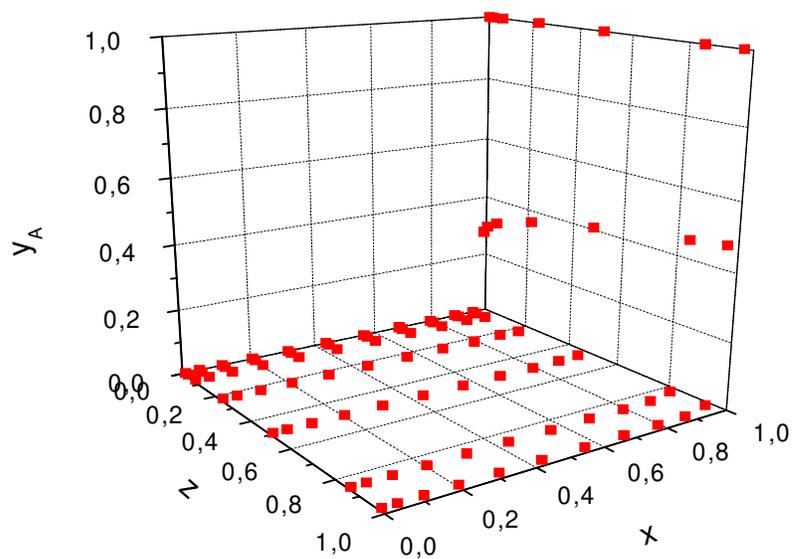
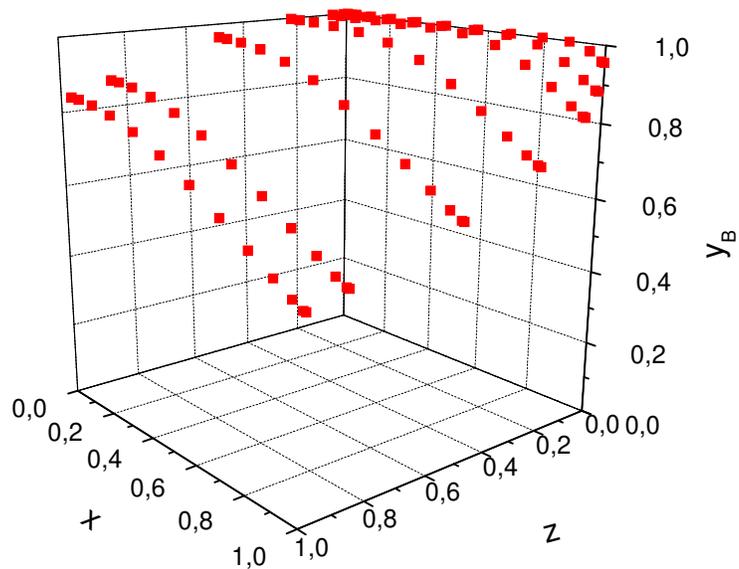
---

<sup>3</sup> As figuras que ilustram os perfis de concentração de amina em solução divergem daquelas contendo os perfis de CO<sub>2</sub> absorvido apenas em relação ao eixo de giro dos gráficos, visando à maior facilidade de leitura das informações apresentadas, ao acompanhamento dos perfis de modo mais claro e, conseqüentemente, à melhor interpretação dos resultados obtidos.

(a) CO<sub>2</sub> absorvido por AMP

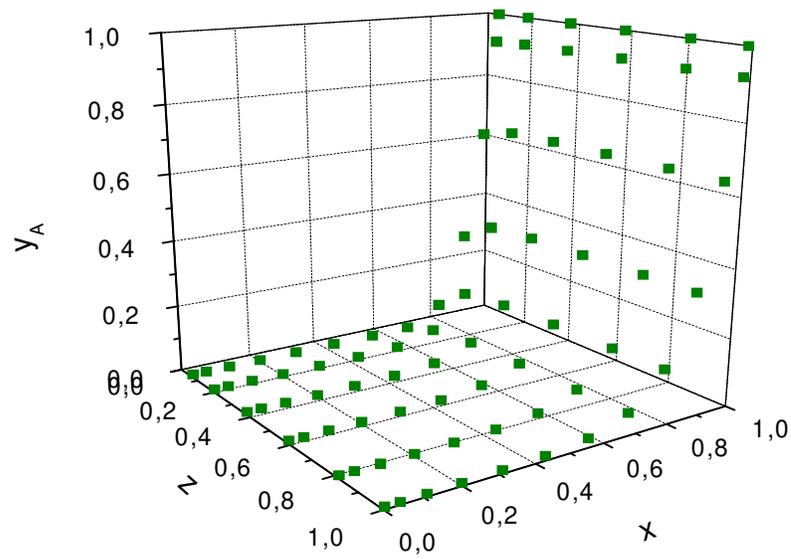
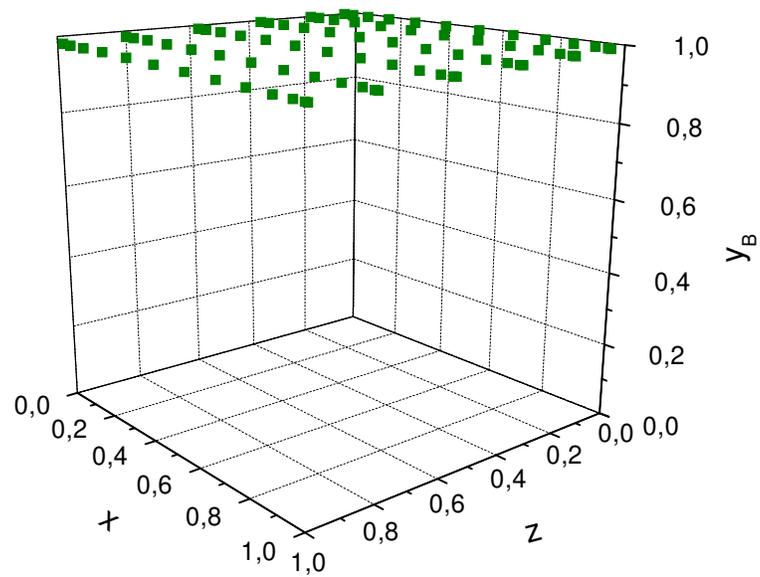
(b) AMP em solução aquosa

**Figura 4.4** – Perfis de concentração radial e axial de CO<sub>2</sub> e AMP.

(a) CO<sub>2</sub> absorvido por DEA

(b) DEA em solução aquosa

**Figura 4.5** – Perfis de concentração radial e axial de CO<sub>2</sub> e DEA.

(a) CO<sub>2</sub> absorvido por MDEA

(b) MDEA em solução aquosa

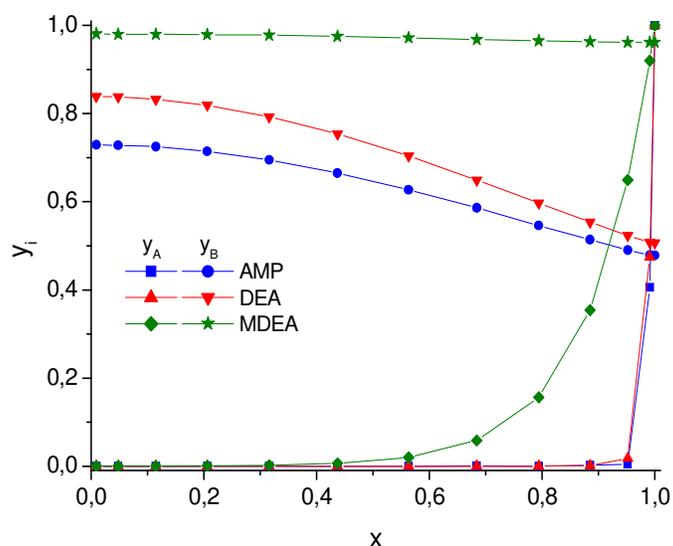
**Figura 4.6** – Perfis de concentração radial e axial de CO<sub>2</sub> e MDEA.

Os três sistemas de absorção apresentaram perfis de concentração axial e radial de comportamento característico, cujas diferenças foram estabelecidas, mais acentuadamente, em função da quantidade de CO<sub>2</sub>, bem como da concentração de amina em solução na região próxima à interface gás-líquido. A partir da entrada das fibras ( $z = 0$ ), as concentrações de amina diminuíram ao longo do contorno radial, desde o centro ( $x = 0$ ) até a interface gás-líquido ( $x = 1$ ). Tal comportamento manteve-se evidente ao longo do comprimento das fibras do módulo de membrana. Analogamente, para uma mesma posição radial, os perfis de concentração das aminas diminuíram ao longo da direção axial das fibras. Entretanto, a variação da concentração de CO<sub>2</sub> nas soluções absorvedoras apresentou comportamento inverso.

Quando observados os perfis axiais para o dióxido de carbono absorvido, é possível inferir que o mesmo é passível de difusão ao longo da direção radial, sendo mais pronunciado na região mais afastada da interface. Esse fato indica que a velocidade de absorção é elevada na região adjacente à parede interna das fibras, o que ocorre com mais intensidade quando da utilização de AMP como solvente, em função de sua maior taxa de reação. Tal efeito, porém, como visto mais precisamente nas Figuras 4.5(a) e 4.6(a), foi menos intenso à saída das fibras, o que indica que as respectivas soluções estiveram próximas do limite da capacidade absorvedora, principalmente para o CO<sub>2</sub> capturado em soluções de DEA e MDEA, as quais apresentam menores taxas de reação.

Entretanto, mesmo a solução de AMP tendo apresentado os menores perfis de concentração de CO<sub>2</sub>, o que indica a pronta captura desse gás, tal solução também obteve os menores perfis de concentração, cujos níveis calculados para a respectiva solução aquosa foram reduzidos de modo pronunciado ao longo de ambas as direções axial e radial, como observado na Figura 4.4(b). Esse é um fenômeno conhecido na literatura como *depleção*, caracterizado pela redução da quantidade de base em solução, principalmente na região de interface gás-líquido, em função da limitação de sua respectiva capacidade de absorção (KUMAR et al. 2002; WANG et al., 2004).

Especificamente, ainda com base na Tabela A.2 do Apêndice A, os perfis de concentrações adimensionais, à saída das fibras do módulo de membrana (isto é, na posição axial discretizada  $z = 1$ ), em função do raio interno das fibras, são apresentados pelo gráfico ilustrado na Figura 4.7 a seguir.

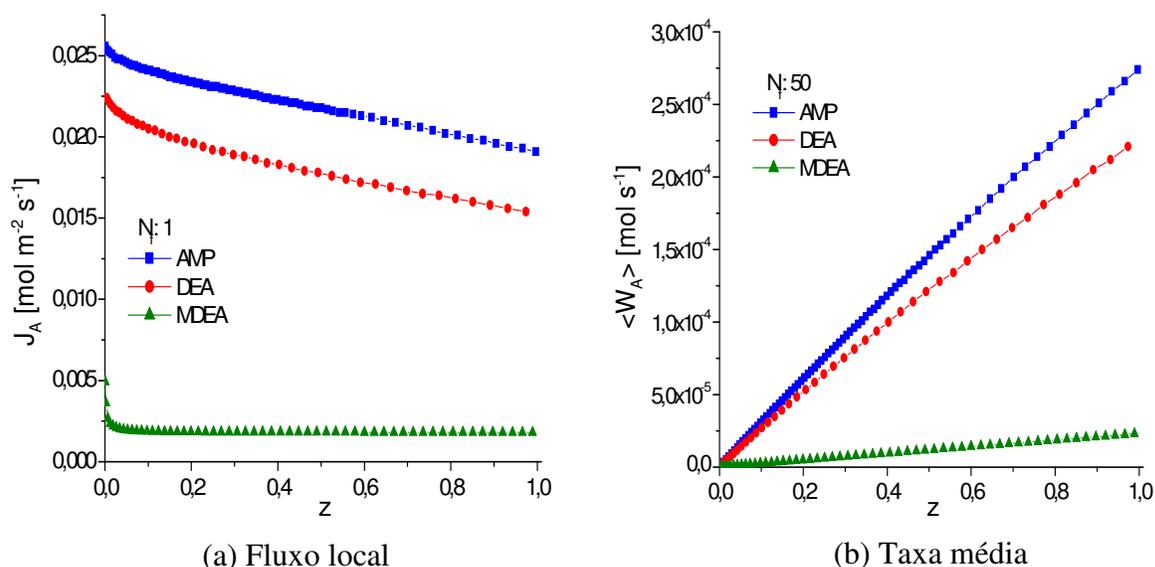


**Figura 4.7** – Perfis de concentração radial de  $\text{CO}_2$  absorvido e das aminas em solução, à saída das fibras, sob operação padrão.

Observa-se que, para a mesma concentração inicial de amina nas soluções, os teores de AMP e DEA na interface gás-líquido, à superfície interna das fibras, diminuiram acentuadamente. Por outro lado, para a solução de MDEA houve apenas uma pequena mudança no seu perfil de concentração. É possível, também, observar que as concentrações de  $\text{CO}_2$  nas soluções de AMP e DEA foram menores, em comparação com o perfil avaliado para a solução da amina terciária. Tal efeito é prontamente justificado, uma vez que as constantes da taxa de reação direta para o dióxido de carbono com as soluções das aminas primária e secundária são maiores que nas reações com MDEA. Ademais, de acordo com a cinética da reação, cada mol de  $\text{CO}_2$  consome dois moles de AMP e DEA, respectivamente, durante as reações químicas, ao passo que sua reação com a amina terciária ocorre em base equimolar. Conseqüentemente, o consumo de MDEA para absorção de  $\text{CO}_2$  é bem inferior em relação às demais aminas, e sua concentração na solução tende a manter-se em valores

elevados. Notoriamente, durante a captura do dióxido de carbono por AMP e DEA, existiu uma quantidade relativamente maior de  $\text{CO}_2$  acumulada na interface gás-líquido, evidenciando, portanto, a instalação de um gradiente de concentração, o qual favoreceu a difusão gasosa para o interior das fibras, até cerca de metade de sua distância radial.

Para o melhor entendimento dos resultados, visando à análise de sensibilidade paramétrica, é útil, também, o conhecimento dos fluxos e das taxas de absorção de  $\text{CO}_2$  no módulo, para cada uma das soluções de aminas, considerando-se a operação padrão. Nesse sentido, os gráficos presentes na Figura 4.8 a seguir ilustram, respectivamente, os perfis longitudinais do fluxo local de absorção (para um módulo contendo apenas uma fibra) e da taxa média de absorção (para um módulo contendo um feixe de 50 fibras)<sup>4</sup>.



**Figura 4.8** – Perfis axiais de fluxo e taxa de  $\text{CO}_2$  absorvido sob operação padrão.

<sup>4</sup> A diferença na quantidade de fibras escolhida para cada caso teve por objetivo o conhecimento da ordem de grandeza dos respectivos valores de fluxo local e taxa média de absorção, sem que houvesse, no entanto, o comprometimento da qualidade dos resultados que se desejava comparar. De fato, a idéia da utilização de uma fibra é adequada para a análise de fluxos de absorção pontuais, através dos quais é possível estudar os perfis de concentração em posições axiais discretas, ao longo do comprimento das fibras. Por outro lado, o cálculo da taxa média de absorção é útil para o conhecimento do desempenho do módulo de membrana como um todo. No presente trabalho, ambas as formas de análise de resultados foram utilizadas, de acordo com objetivo do estudo pretendido.

O fluxo local de absorção foi muito superior com o uso de soluções de AMP e DEA, das quais a primeira apresentou melhor desempenho. Por sua vez, além do perfil do fluxo local de absorção com o uso de MDEA ter sido o mais baixo, ao longo do comprimento das fibras seu comportamento manteve-se estagnado – salvo à entrada no módulo. A queda na absorção local com as aminas primária e secundária é o melhor indicativo de que a captura de CO<sub>2</sub> tende a ocorrer como esperado, uma vez que as taxas médias de absorção de ambas as aminas elevaram-se longitudinalmente. O fraco desempenho da solução de MDEA justifica-se com o auxílio da análise feita para as Figuras 4.6(b) e 4.7. Uma vez que os elevados níveis interfaciais de CO<sub>2</sub> estendem-se em direção ao eixo das fibras, confirma-se a ocorrência da maior dificuldade de sua captura por MDEA.

Comparando-se os coeficientes de transferência de massa externa e da taxa de reação direta, em relação à difusividade das espécies reagentes, os valores para o número de Biot mássico e o módulo de Thiele, sob operação padrão, são apresentados na Tabela 4.4, para o processo de absorção de CO<sub>2</sub> em cada uma das soluções de aminas.

**Tabela 4.4** – Valores do número de Biot mássico e do módulo de Thiele para a operação padrão do módulo de membrana.

PARÂMETRO	AMP	DEA	MDEA
$Bi_M$	$1,50 \times 10^7$	$1,60 \times 10^7$	$1,60 \times 10^7$
$\Phi^2_{CO_2}$	$2,44 \times 10^1$	$7,60 \times 10^1$	$7,90 \times 10^2$
$\Phi^2_{AMINA}$	3,34	$1,59 \times 10^1$	$1,01 \times 10^2$

O menor valor para o número de Biot creditado à solução de AMP, como função do coeficiente de difusão, permitiu à mesma uma capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> mais elevada, diante da baixa resistência à transferência de massa na fase líquida, indicando que o número de Biot mássico é o principal parâmetro do processo. O mesmo sistema apresentou, ainda, menor valor de módulo de Thiele para o CO<sub>2</sub> e a amina, em comparação com a solução de DEA, indicando que, sob as condições operacionais de referência, a taxa de reação foi levemente desfavorecida frente à difusão molecular. No entanto, tal efeito não

comprometeu sua melhor eficiência no processo de absorção. Em contraponto, as soluções absorvedoras DEA e MDEA possuem o mesmo valor de Biot mássico. Portanto, a alta taxa de transferência de massa apresentada pela solução de DEA em relação à MDEA deve ser creditada aos respectivos valores do módulo de Thiele.

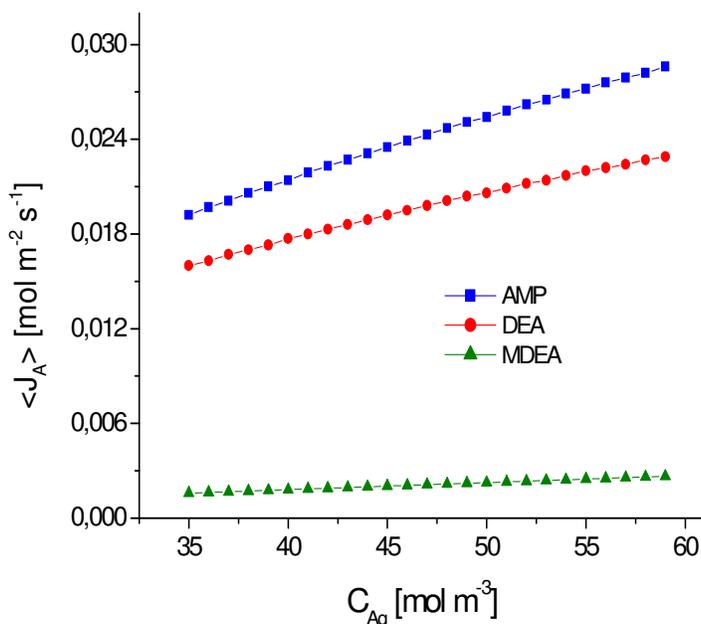
### 4.3.3 Análise de Sensibilidade Paramétrica

A partir dos resultados obtidos sob as condições operacionais de referência, foi buscado-se avaliar a influência dos parâmetros do modelo matemático, e suas interações, sobre o sistema, identificando a sensibilidade do processo frente a diferentes combinações possíveis para sua condução. Inicialmente, são apresentados os principais resultados relativos aos parâmetros operacionais do processo de absorção reativa, seguindo-se as respectivas análises de influência dos parâmetros de projeto do módulo de membrana.

#### *Influência da Concentração de CO<sub>2</sub> na Fase Gasosa*

O gráfico ilustrado na Figura 4.9 a seguir apresenta a influência da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa sobre seu fluxo médio absorvido no interior das fibras. O aumento da concentração de dióxido de carbono na corrente gasosa a ser tratada conduziu a uma elevação no seu fluxo médio de absorção. Contudo, ainda que esperada, a ocorrência de tal efeito foi observada de modo preponderante somente mediante a utilização das soluções das aminas primária (AMP) e secundária (DEA).

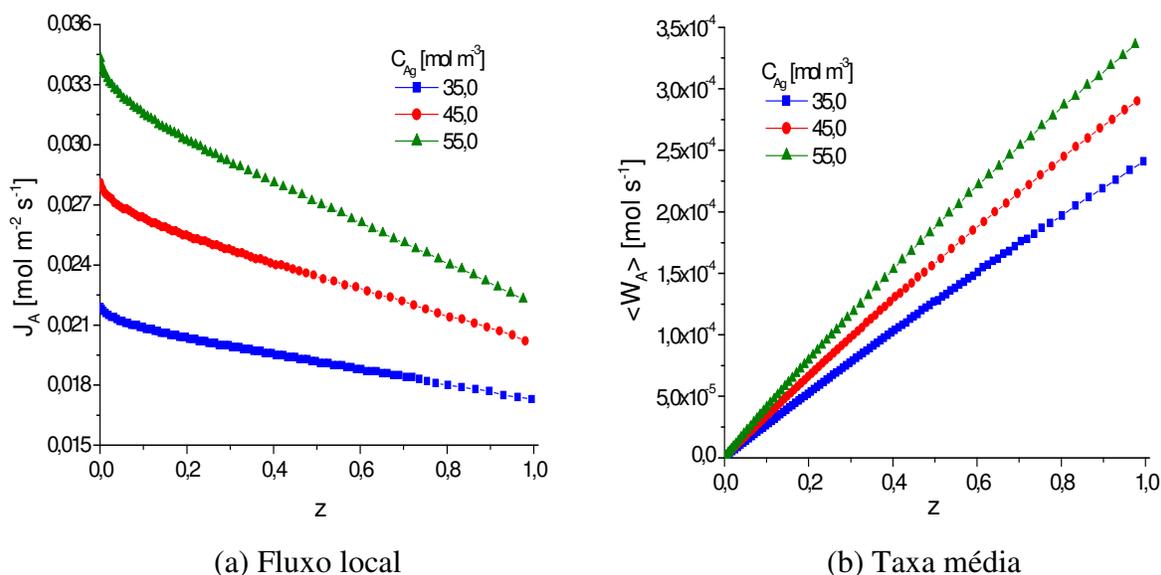
A solução de AMP mostrou-se, ainda, mais eficiente para concentrações de CO<sub>2</sub> superiores a 45,0 mols m<sup>-3</sup>, quando, então, a diferença na absorção entre ambas as soluções apresentou-se mais evidente. Para a solução de MDEA, dentro da mesma faixa de variação, tal parâmetro operacional não foi significativo sobre a quantidade de CO<sub>2</sub> capturado.



**Figura 4.9** – Perfis de fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido na interface em função de sua concentração na fase gasosa.

A melhor capacidade absorvedora apresentada pela solução de AMP confirma o comportamento observado para a operação padrão do módulo de membrana. Tomando como base as informações relativas à análise de sensibilidade para tal fluido de absorção, é possível inferir o comportamento esperado para as demais aminas, quando da captura de CO<sub>2</sub> no processo do estudo em questão.

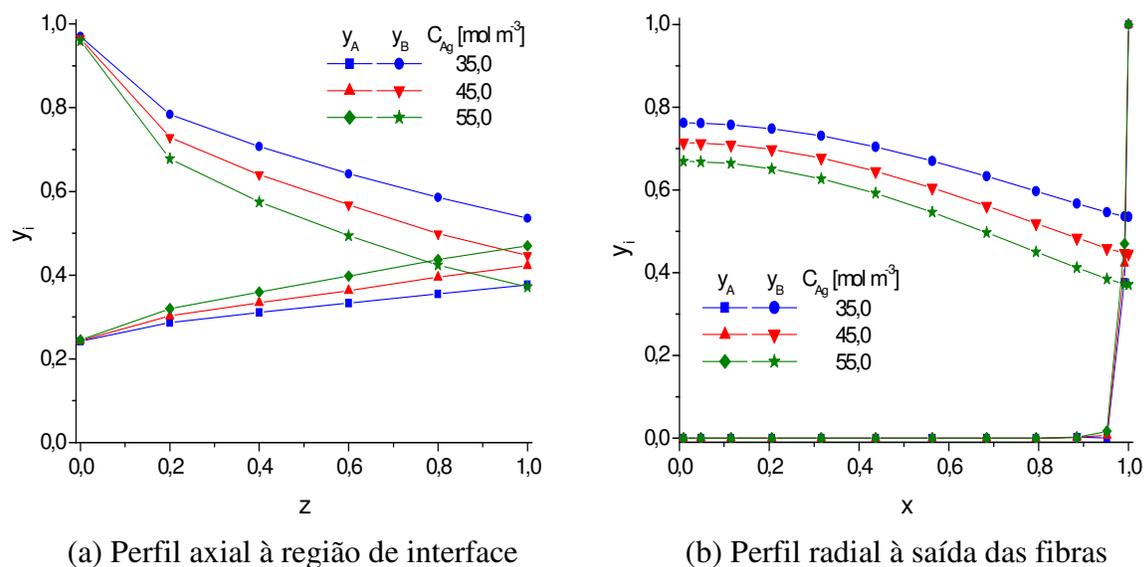
Desse modo, os perfis de fluxo local e taxa média de absorção na direção axial, à região de interface gás-líquido, para diferentes condições de alimentação de dióxido de carbono no casco do módulo, são apresentados através dos gráficos ilustrados da Figura 4.10 a seguir. Embora, como esperado, tenha havido um aumento nos valores absolutos do fluxo local de absorção, mediante a elevação da concentração de CO<sub>2</sub> presente na fase gasosa, a mesma variável sofreu uma diminuição mais acentuada ao longo do comprimento das fibras da membrana.



**Figura 4.10** – Perfis axiais de fluxo e taxa de CO<sub>2</sub> absorvido em solução de AMP, sob diferentes concentrações de dióxido na fase gasosa.

Conseqüentemente, a melhora no perfil da taxa média, em função da maior concentração de CO<sub>2</sub>, também foi mais discreta, não obstante em termos gerais tenha se confirmado o incremento na respectiva capacidade de absorção.

Tal efeito pode ser explicado com base na análise dos perfis de concentração na direção axial à região de interface gás-líquido, bem como na direção radial à saída das fibras da membrana, para as diferentes condições de alimentação gasosa, como ilustrado nos gráficos da Figura 4.11 a seguir. O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa elevou sua respectiva concentração interfacial no filme líquido, ao longo do comprimento das fibras. No entanto, houve comprometimento da capacidade de absorção reativa da solução, a qual, por natureza, tende a sofrer forte redução na concentração de amina à interface gás-líquido, o que dificulta a reação de formação de carbamato. À saída das fibras, sob a mesma variação de concentração gasosa, nota-se que o CO<sub>2</sub> acumulou-se apenas na região de interface, ao passo que a concentração de amina foi reduzida ao longo de toda a direção radial, indicando seu consumo no processo de absorção reativa.

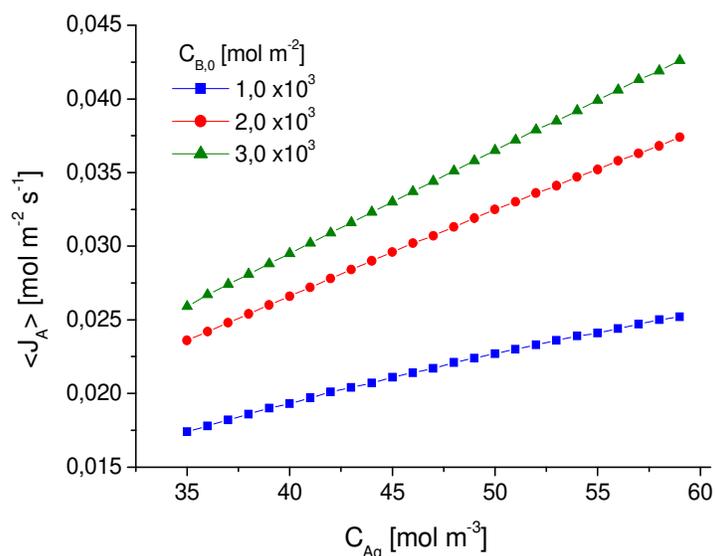


**Figura 4.11** – Perfis de concentração de CO<sub>2</sub> absorvido e AMP em solução, sob diferentes concentrações da fase gasosa.

Novamente, para concentrações de CO<sub>2</sub> superiores a 45,0 mols m<sup>-3</sup>, desde a posição axial adimensionada  $z = 0,8$  até saída das fibras, a concentração molar de AMP na interface passou a ser inferior à de CO<sub>2</sub>. Logo, a melhora nos fluxos de absorção evidenciou-se de maneira mais discreta, como visto anteriormente na Figura 4.9.

A partir dos resultados descritos, buscou-se analisar a influência do aumento da concentração de AMP em sua solução aquosa sobre o fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido, em relação à mesma faixa de concentração molar na alimentação gasosa. Os resultados são ilustrados no gráfico da Figura 4.12 a seguir. Para uma dada concentração de AMP, o fluxo médio de absorção aumentou linearmente, em função da concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação, tendo sido, de igual maneira, fortemente dependente da concentração de amina em solução. Logo, em conjunto com as informações obtidas através dos gráficos presentes nas Figuras 4.10 e 4.11, conclui-se que, sob aumento da concentração de AMP, houve limitação na capacidade absorptiva. De fato, mesmo com maior quantidade interfacial de amina em solução, propiciando a imediata captura de CO<sub>2</sub>, a taxa de absorção foi

influenciada, principalmente, pela cinética da reação, não havendo depleção significativa da amina na região interfacial do filme líquido.

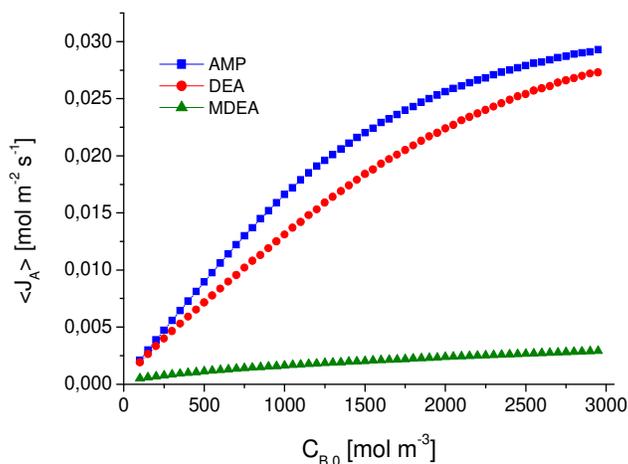


**Figura 4.12** – Perfis de fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido na interface, em função da concentração de dióxido na fase gasosa, sob diferentes concentrações iniciais de AMP.

### *Influência da Concentração Inicial de Amina na Fase Líquida*

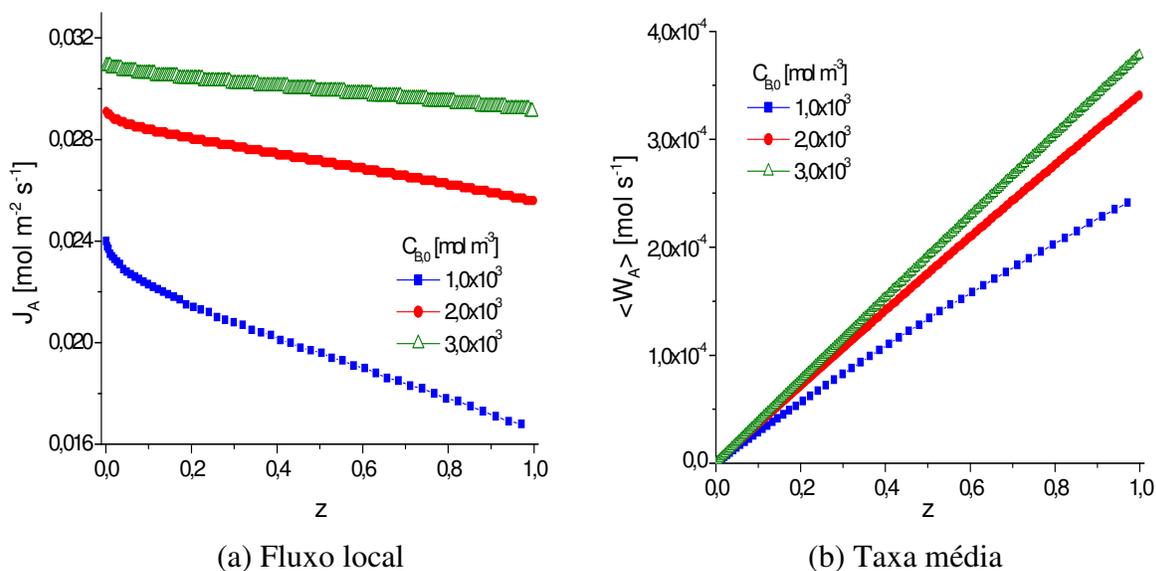
O gráfico presente na Figura 4.13 a seguir ilustra o fluxo médio de CO<sub>2</sub> capturado na região adjacente à parede interna das fibras da membrana, à saída das mesmas, sob a dependência da concentração inicial das aminas.

Sua análise permite constatar que o fluxo de absorção de dióxido de carbono não foi afetado de forma significativa pela concentração inicial de MDEA. Uma vez que a absorção de CO<sub>2</sub> é essencialmente limitada pela cinética das reações com os solventes considerados, e sendo a amina terciária aquela que apresenta a menor taxa de reação, frente às aminas primária e secundária, é possível compreender o porquê de seu fraco desempenho na absorção de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.13** – Perfis de fluxo médio de  $\text{CO}_2$  absorvido na interface em função da concentração inicial de amina na fase líquida.

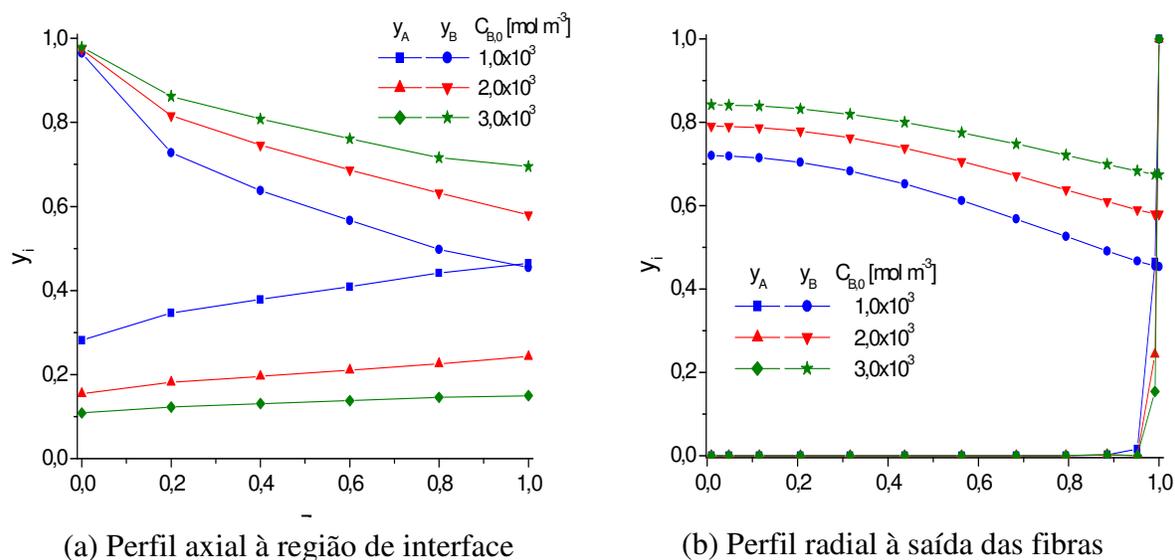
Situação oposta foi obtida nos resultados para as alcanolaminas AMP e DEA, as quais, mediante o incremento em suas concentrações iniciais à entrada do módulo, resultaram em um maior fluxo de dióxido de carbono absorvido. Novamente, tomando por base o melhor desempenho apresentado pela solução de AMP, a análise dos gráficos ilustrados na Figura 4.14 a seguir contribui para a melhor compreensão dos resultados obtidos para seus respectivos perfis de fluxo local e taxa média de absorção.



**Figura 4.14** – Perfis axiais de fluxo de  $\text{CO}_2$  absorvido em solução de AMP, sob diferentes concentrações iniciais de amina na fase líquida.

O perfil do fluxo melhorou, significativamente, com o aumento do teor de AMP em solução, em que a mudança na concentração de  $1,0 \times 10^3$  para  $2,0 \times 10^3$  mol  $m^{-3}$ , dentro da faixa de valores analisada, foi a mais intensa. Entretanto, o perfil de  $CO_2$  absorvido à interface, não obstante tenha apresentado valores superiores em resposta aos incrementos na concentração de amina, mostrou-se mais estável ao longo do comprimento das fibras, o que indica que houve maior dificuldade de absorção.

Esse resultado é comprovado com base na análise dos perfis de concentração ilustrados na Figura 4.15 a seguir, cujos valores calculados foram menos sensíveis à elevação da concentração inicial de amina. Acompanhando a evolução das concentrações interfaciais de  $CO_2$  e AMP, ao longo da direção axial, observa-se que os níveis de concentração de soluto foram mais elevados quando do uso de soluções diluídas, ao contrário do que fora encontrado para a amina em solução. De fato, as soluções mais concentradas capturaram  $CO_2$  mais facilmente, incrementando a taxa de absorção. Houve, no entanto, uma tendência à estabilização dos teores de dióxido, o que explica a menor intensidade da capacidade absorptiva quando do uso de soluções mais concentradas.



**Figura 4.15** – Perfis de concentração de  $CO_2$  absorvido e AMP em solução, sob diferentes concentrações iniciais de amina.

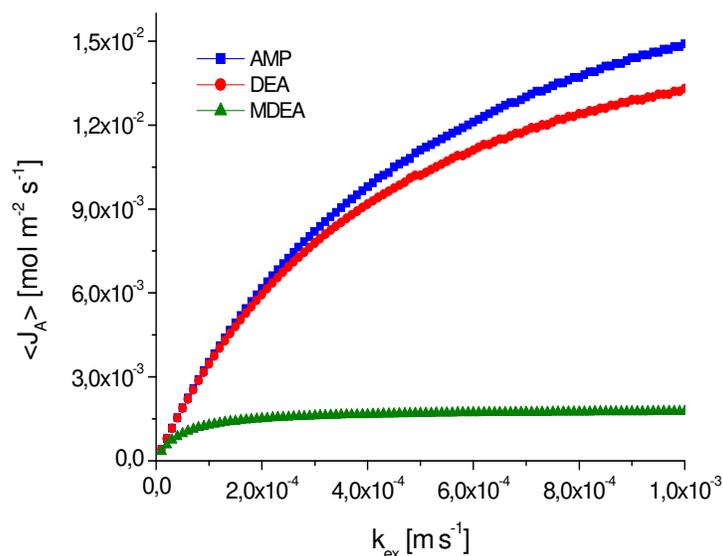
É possível observar que, à saída das fibras, o perfil de concentração de  $\text{CO}_2$  restringiu-se mais à região de interface quanto mais concentrada fora a solução de amina; por sua vez, o perfil de concentração de amina exibiu uma redução mais acentuada quando se utilizou uma solução mais diluída.

Tais resultados estão de acordo com os gráficos ilustrados da Figura 4.14, comprovando que o uso de soluções mais concentradas melhora a capacidade de absorção, embora em níveis mais discretos a cada incremento na concentração de amina. De fato, a operação de módulos de membrana sob maior concentração inicial de AMP não necessariamente significa a melhor escolha a ser aplicada a nível prático, principalmente para processos cuja membrana hidrofóbica utilizada na operação seca seja constituída de PTFE – a exemplo do presente estudo. De fato, a utilização de soluções muito concentradas das aminas em questão, não obstante a hidrofobicidade da membrana, pode tornar-se fonte de sérios problemas operacionais, a partir de avarias causadas na superfície polimérica da membrana e corrosão no interior do módulo.

### ***Influência do Coeficiente de Transferência de Massa Externa***

O coeficiente de transferência de massa externa é um parâmetro muito importante para a análise de sensibilidade do sistema. Embora seu valor de referência seja elevado, como observado na Tabela 4.3, focando o fenômeno de transporte de massa na fase líquida, sob a condição operacional padrão, é de suma importância o conhecimento de sua influência sobre o desempenho do processo, quando de sua variação dentro de uma faixa de valores que torne relevante a difusão através dos poros da membrana.

O gráfico presente na Figura 4.16 a seguir ilustra o comportamento do fluxo médio de absorção de  $\text{CO}_2$  ao longo do comprimento das fibras, em função do coeficiente de transferência de massa externa. Observa-se que a solução de AMP apresentou a melhor capacidade de absorção, seguida pelas soluções de DEA e MDEA, nessa ordem.



**Figura 4.16** – Perfis de fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido, em função do coeficiente de transferência de massa externa.

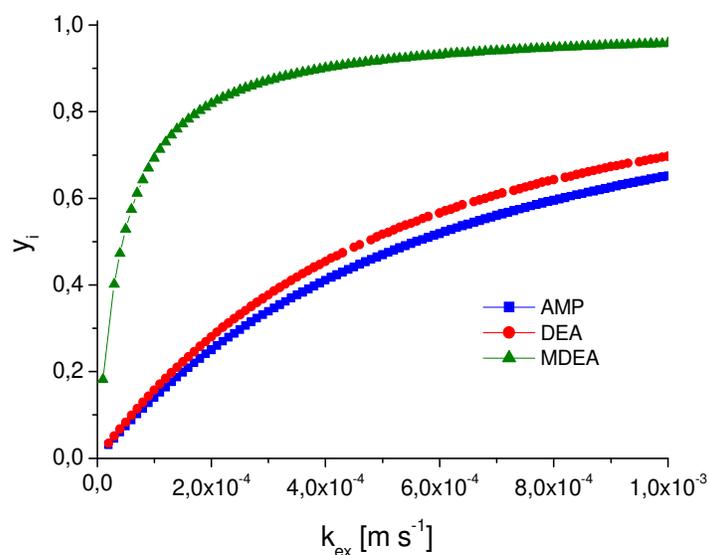
No entanto, inicialmente, os fluxos médios para AMP e DEA foram equivalentes, denotando que, em situações nas quais a membrana ofereceu maior resistência à transferência de massa, a diferença na taxa de reação entre ambas as aminas não é suficiente para melhorar a absorção de CO<sub>2</sub> em favor da solução de AMP. Somente a partir de valores de  $k_{ex}$  superiores a  $3,0 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ , a cinética química apresentou tendência a ser preponderante sobre a resistência alheia à fase líquida. Por sua vez, o perfil de fluxo para a solução de MDEA pouco variou, tendo permanecido praticamente constante ao longo de quase toda a faixa de variação do parâmetro analisado.

Tais resultados justificam-se com base nas constantes da taxa de reação das aminas consideradas. Aproximando-se a taxa de reação global de AMP e DEA para pseudo-segunda ordem, mediante o rearranjo da Equação 2.7, e com base nos dados apresentadas na Tabela 4.1, as constantes da taxa de reação direta para AMP, DEA e MDEA, respectivamente, são  $6,35 \times 10^{-1}$ ,  $4,99 \times 10^{-1}$  e  $2,47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Logo, não obstante a diminuição da resistência à transferência de massa, devido à presença física da membrana, permitir que as reações ocorram com um volume maior de CO<sub>2</sub> disponível na área

interfacial da membrana, a baixa constante da taxa de reação para a solução da amina terciária foi dominante no respectivo processo de captura de dióxido, tendo sido responsável por seu fraco desempenho.

Duas reflexões, acerca das propriedades físico-químicas das aminas, são relevantes para compreender os efeitos mencionados, no que se refere à captura de CO<sub>2</sub>. De fato, MDEA é uma base muito mais fraca, quando comparada às aminas primária e secundária em estudo. Ademais, considerando que não há diferenças significativas na solubilidade e na difusividade apresentadas pelo dióxido de carbono em relação a cada uma das respectivas soluções aquosas de AMP, DEA e MDEA, a discrepância entre os fluxos de absorção gasosa apresentada para as soluções consideradas deve-se à diferença entre as respectivas cinéticas de reação.

Em termos das concentrações interfaciais de CO<sub>2</sub> e de amina em solução, obtidas à saída das fibras, a influência do coeficiente de transferência de massa externa é ilustrada pelo gráfico da Figura 4.17 a seguir.



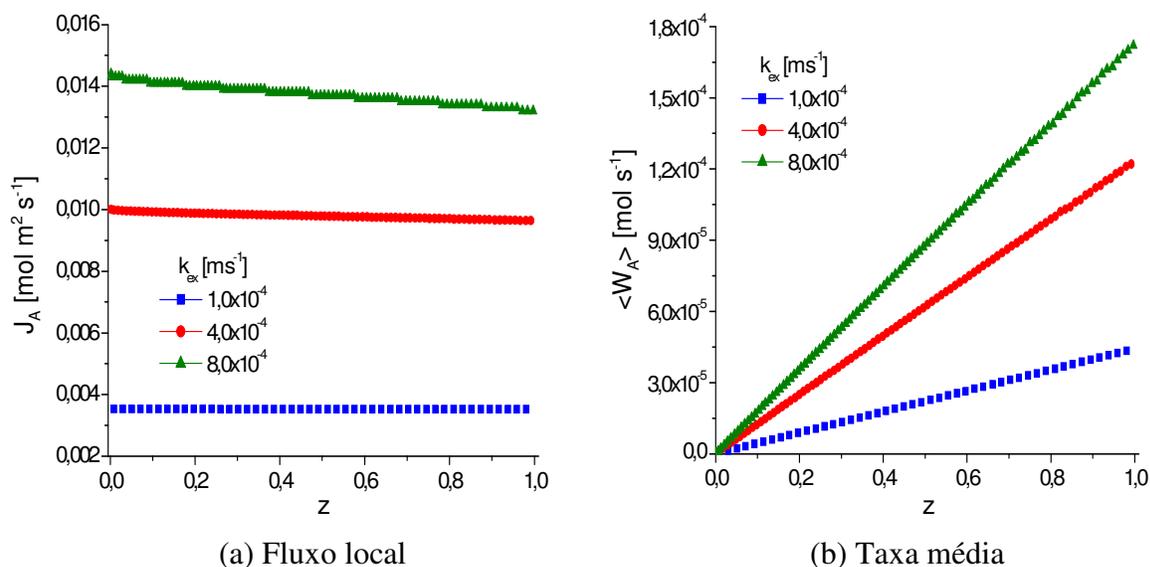
**Figura 4.17** – Perfis de concentração interfacial de CO<sub>2</sub> absorvido, à saída das fibras, em função do coeficiente de transferência de massa externa.

Os resultados dão conta de que, quando o coeficiente assumiu valores reduzidos, a concentração interfacial de CO<sub>2</sub> na solução da MDEA foi maior do que nos outros dois sistemas de sorção. Como explicado, esse efeito é consequência do fato de as taxas de reação de CO<sub>2</sub> com AMP e DEA serem muito maiores do que as taxas referentes à reação com a amina terciária, caracterizada por uma cinética de reação mais lenta que as demais. Conseqüentemente, mesmo sendo passível de absorção, o CO<sub>2</sub> não é eficientemente capturado.

De igual maneira, também é possível observar que a concentração interfacial de CO<sub>2</sub>, em cada uma das soluções absorventes de alcanolaminas, tende a atingir o equilíbrio com sua concentração no seio da fase gasosa. Entretanto, trata-se de uma ocorrência válida apenas quando o coeficiente de transferência de massa externa é relativamente elevado, de modo a disponibilizar CO<sub>2</sub> suficiente para o processo de absorção. Em tais circunstâncias, pode-se confirmar que a difusão molecular e a reação química ocorridas na fase líquida são as principais etapas controladoras do processo de absorção reativa de CO<sub>2</sub> no módulo de membrana de fibras ocas.

Sabe-se que o coeficiente de transferência de massa externa representa a contribuição ao aumento da resistência ao transporte devido às características físicas da membrana. Através dos poros, o transporte é governado somente pela difusão molecular do gás, o que demanda o conhecimento sobre algumas propriedades estruturais da fibra, tais como o raio do poro e a porosidade e tortuosidade da membrana. Em relação à contribuição da membrana à transferência de massa, KREULEN et al. (1993c) apresentaram a estimativa do respectivo parâmetro  $k_m$ , o qual varia entre  $1,2 \times 10^{-2}$  e  $7,7 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ . Dentro dessa faixa de valores, o fluxo de CO<sub>2</sub> absorvido tende a atingir seu valor mais elevado. Essa é a justificativa para o fato de o modo de operação seca ser normalmente preferido, em relação à operação molhada, valendo-se da maior difusividade gasosa.

Particularmente, em relação à solução de AMP, considerando-se três diferentes valores para o coeficiente de transferência de massa externa, através da Figura 4.18 a seguir são apresentados os perfis de fluxo local e taxa média de absorção ao longo do comprimento das fibras da membrana.

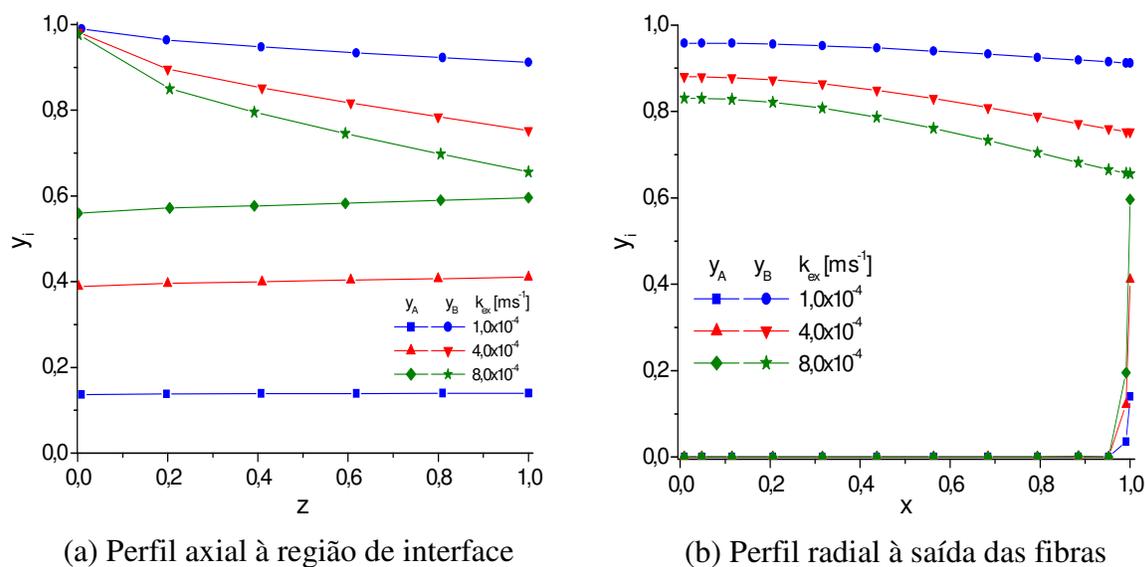


**Figura 4.18** – Perfis axiais de fluxo e taxa de CO<sub>2</sub> absorvido em solução de AMP, sob diferentes coeficientes de transferência de massa externa.

Quanto maior foi a resistência imposta à transferência de massa através da membrana, menores foram os fluxos locais de absorção de CO<sub>2</sub> na interface. Não obstante a melhoria obtida através da elevação do valor do coeficiente, o comportamento praticamente estável dos perfis ocorreu em função da limitação da quantidade de CO<sub>2</sub> disponível para absorção, considerando-se a influência de características da membrana, como maior tortuosidade e menor porosidade, representadas pelo coeficiente de transferência de massa externa. Logo, a redução na resistência devido à membrana melhorou as taxas médias de absorção, as quais tendem a ser mais discretas, na medida em que, com mais CO<sub>2</sub> passível de captura, a taxa de reação torna-se a etapa limitante.

O comportamento dos perfis de concentrações do soluto gasoso absorvido e de amina em solução nas direções axial e radial, calculados para diferentes valores do coeficiente de transferência de massa externa, é ilustrado na Figura 4.19.

A compreensão do efeito mencionado fica mais evidente observando-se que a concentração de  $\text{CO}_2$  também se manteve estável ao longo das fibras, tendo sido incrementada através da redução da resistência imposta pela membrana. À saída das fibras, conseqüentemente, os níveis de  $\text{CO}_2$  restringiram-se à interface, tendo sido fortemente comprometidos em relação à operação padrão. A esperada queda nas concentrações axial e radial de amina manteve-se mais discreta, uma vez que a mesma independe de alterações nas características físicas da membrana, sendo antes função da taxa de reação.

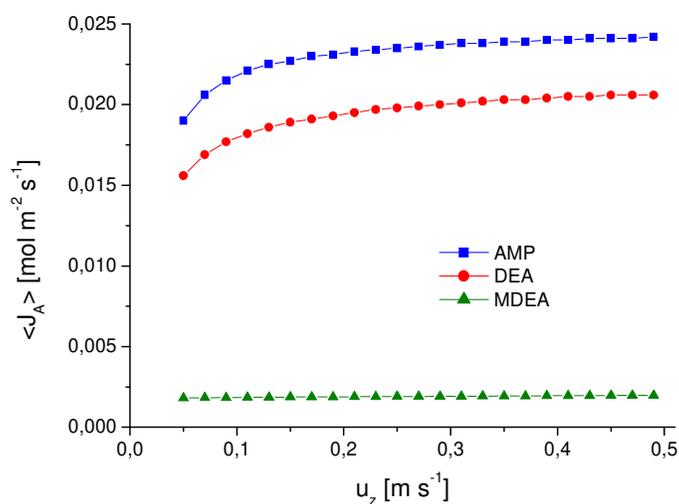


**Figura 4.19** – Perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  absorvido e AMP em solução, sob diferentes coeficientes de transferência de massa externa.

### *Influência da Velocidade de Escoamento da Fase Líquida*

A velocidade de escoamento da fase líquida é um dos mais importantes parâmetros operacionais em processos de absorção conduzidos em módulos de membrana, por sua grande influência no fluxo da espécie absorvida.

Visando ao estudo dos efeitos da vazão de solvente alimentado no módulo de membrana de fibras ocas, o gráfico presente na Figura 4.20 ilustra a dependência do fluxo de absorção de CO<sub>2</sub>, para os três diferentes sistemas de sorção, em função da variação da velocidade de escoamento da fase líquida.

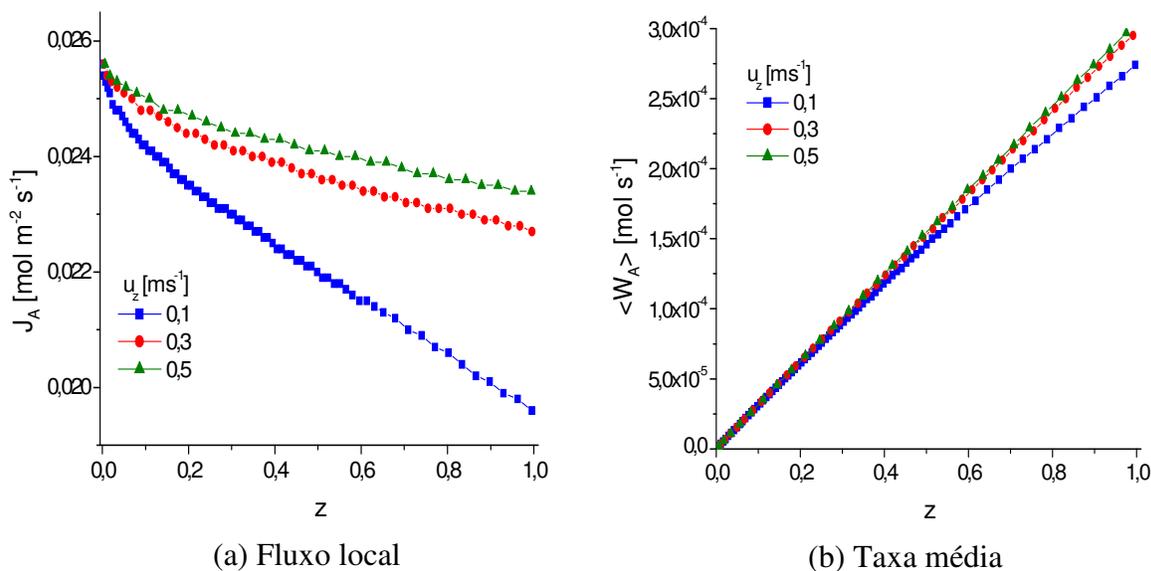


**Figura 4.20** – Perfis de fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido em função da velocidade de escoamento da solução absorvedora.

É possível acompanhar o aumento no fluxo de absorção de CO<sub>2</sub>, para as soluções de AMP e DEA, mediante um incremento na vazão do líquido absorvente, devido à ocorrência de absorções instantâneas. Esse efeito foi mais intenso até uma velocidade em torno de 0,2 m s<sup>-1</sup>. A partir de então, os fluxos médios de absorção para as ambas as aminas tenderam a um perfil mais estabilizado. Porém, o fluxo de absorção de CO<sub>2</sub> na solução de MDEA não foi afetado pela velocidade de escoamento do líquido.

Logo, sob uma vazão de solvente mais elevada, o módulo de membrana pode ser operado adequadamente, utilizando a máxima capacidade de captura de  $\text{CO}_2$ , quando AMP ou DEA são os solventes utilizados no processo. Tal fenômeno deve-se à diminuição da resistência na camada limite de líquido na região de interface, em função da elevação da velocidade de escoamento da solução absorvedora.

Os perfis de fluxo local e médio axial de  $\text{CO}_2$  absorvido na região interfacial, ao longo da direção axial, para a solução de AMP, foram estudados com base nos gráficos ilustrados na Figura 4.21 a seguir.

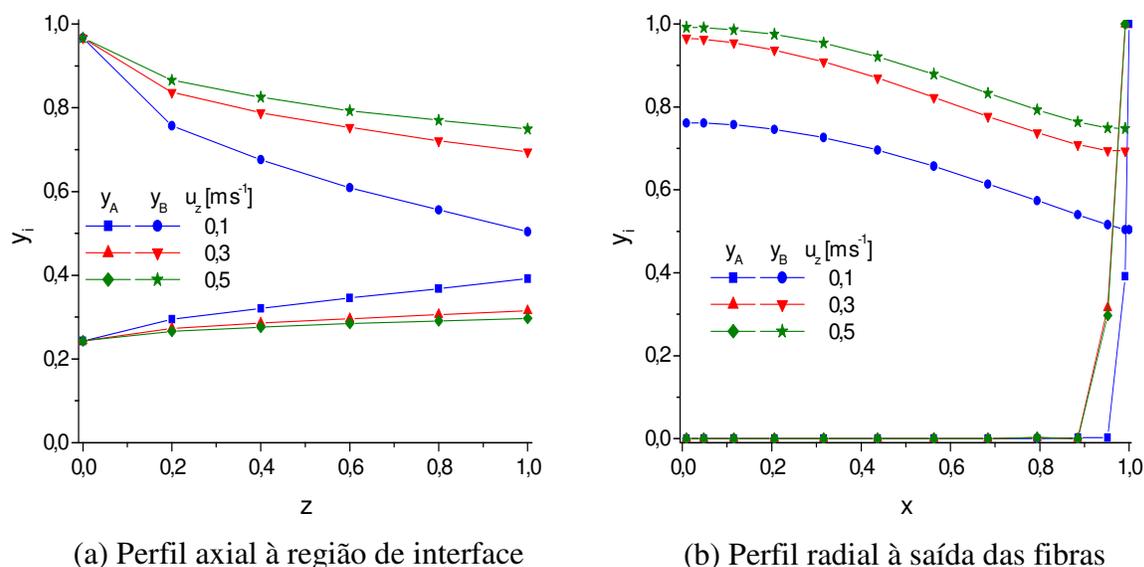


**Figura 4.21** – Perfis de fluxo axial de  $\text{CO}_2$  absorvido em solução de AMP, sob diferentes velocidades de escoamento da fase líquida.

Próximo à entrada das fibras, o perfil de fluxo local de absorção pouco variou com o aumento na velocidade de escoamento da solução de AMP, devido à existência de uma distância longitudinal mínima a ser vencida pelo líquido para que a taxa média pudesse ser efetivamente melhorada. Entretanto, houve um limite no incremento creditado à velocidade de escoamento, em que a elevação de 0,3 para 0,5 m s<sup>-1</sup> praticamente não apresentou influência sobre o fluxo local e, conseqüentemente, sobre a taxa média de  $\text{CO}_2$  capturado.

Sob tais condições, a absorção foi discretamente influenciada pela velocidade de escoamento da fase líquida, sendo, portanto, pouco dependente do coeficiente de transferência de massa da fase líquida.

A análise dos perfis de concentração axial de  $\text{CO}_2$  e amina na região de interface gás-líquido, bem como o perfil radial à saída das fibras da membrana, ambos para a solução de AMP, como visto na Figura 4.22 a seguir, é útil na compreensão de tais efeitos.

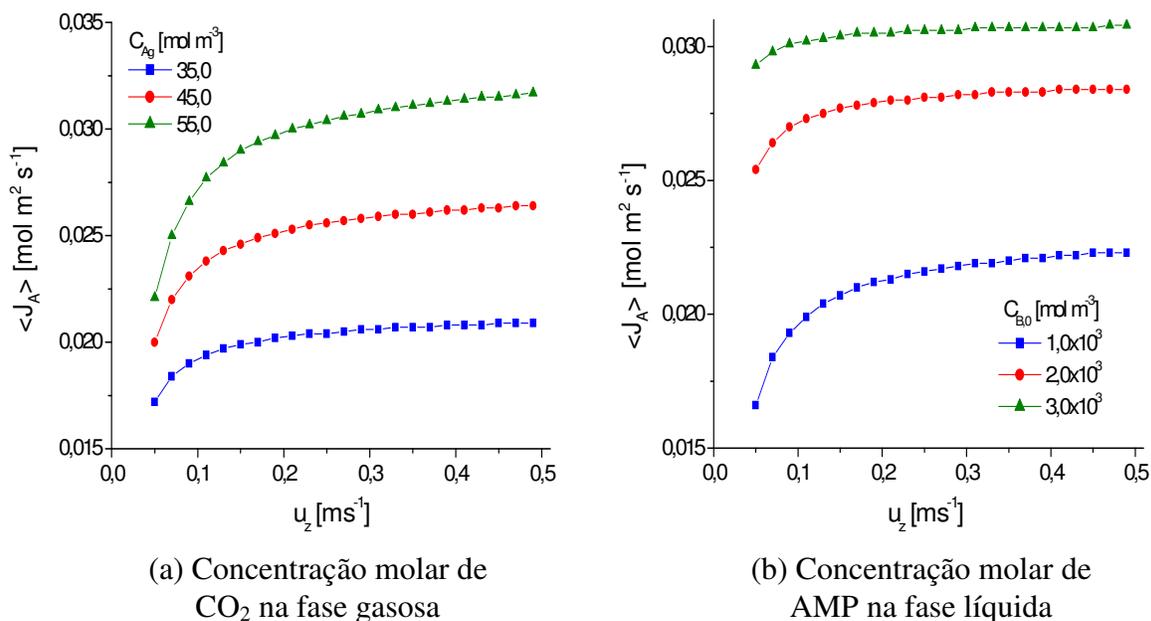


**Figura 4.22** – Perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  absorvido e AMP em solução, sob diferentes velocidades de escoamento da fase líquida.

Os perfis de concentração axial de  $\text{CO}_2$  na interface foram maiores a baixas velocidades de escoamento, em que o gás tende a ocupar a região adjacente à membrana sem que haja a renovação da camada de líquido. Logo, a queda da concentração de amina foi mais acentuada, dificultando a captura de  $\text{CO}_2$ . À saída das fibras, o acúmulo de gás resumiu-se, também, à interface, praticamente não tendo havido difusão em direção ao centro das fibras.

Mediante incremento na velocidade de escoamento da solução, a interface gás-líquido apresentou baixos níveis de concentração de  $\text{CO}_2$ . Desse modo, uma quantidade maior de amina ficou disponível à captura de gás, melhorando sua capacidade de absorção. No entanto, essa tendência mostrou-se mais discreta quanto maior foi o aumento na velocidade de escoamento, em que os perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  e AMP estiveram mais estáveis. Portanto, a partir de certa velocidade – no caso,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$  –, a cinética de reação passou a controlar o processo de absorção.

A influência da velocidade de escoamento da fase líquida sobre o sistema de absorção de  $\text{CO}_2$  em AMP foi, ainda, analisada para diferentes condições de alimentação do casco e do interior das fibras, bem como em função do comprimento das fibras da membrana polimérica. A Figura 4.23 a seguir ilustra os perfis de fluxo médio dos principais resultados calculados para a alimentação do módulo. O incremento da concentração de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa melhorou, significativamente, os fluxos médios de absorção em relação a três velocidades impostas à solução de AMP. Esse efeito foi mais intenso, porém, a baixas vazões, mais especificamente sob velocidades de escoamento entre  $0,05$  e  $0,2 \text{ m s}^{-1}$ .

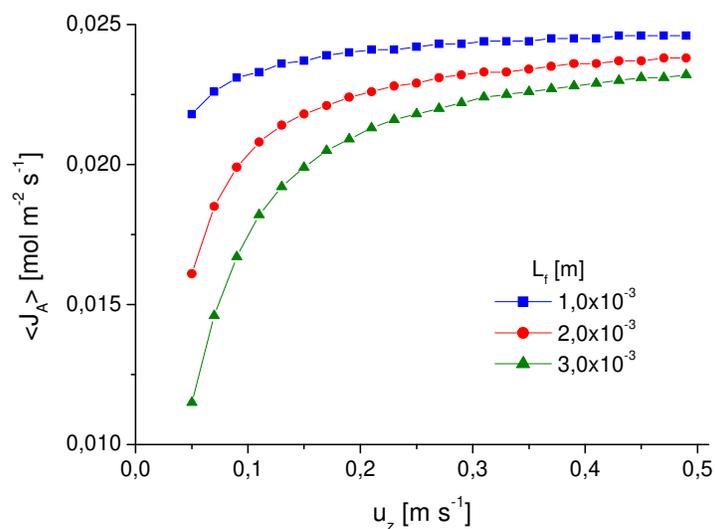


**Figura 4.23** – Perfis de fluxo médio de  $\text{CO}_2$  absorvido à interface em função da velocidade de escoamento da solução de AMP, sob diferentes condições de alimentação do módulo.

Diante de tais resultados, é plausível considerar que, sob uma concentração mais elevada de amina em solução, o fluxo absorvido de  $\text{CO}_2$  em função da velocidade de escoamento também será incrementado. Tal expectativa é confirmada através do gráfico presente na Figura 4.23(b). De fato, em relação à concentração inicial de amina, observou-se comportamento semelhante ao aumento do teor  $\text{CO}_2$  na fase gasosa, porém com valores absolutos de fluxo médio superiores aos calculados na situação anterior.

Sob baixas concentrações de amina em solução, houve, ainda, significativa depleção de amina na interface gás-líquido, identificada através da estabilização dos respectivos perfis de fluxo médio, não obstante o incremento no perfil dos fluxos locais absorvidos sob velocidades de escoamento reduzidas. Tal resultado indica a ocorrência do regime de absorção instantânea, onde a transferência de massa na fase líquida ocorre de modo dominante no processo de captura de  $\text{CO}_2$ , em detrimento da cinética de reação.

Através dos gráficos ilustrados na Figura 4.24 a seguir, o fluxo médio de  $\text{CO}_2$  absorvido, novamente em função da velocidade de escoamento da fase líquida, foi também estudado para diferentes comprimentos das fibras do módulo de membrana.



**Figura 4.24** – Perfis de fluxo médio de  $\text{CO}_2$  em função da velocidade de escoamento da solução de AMP, sob diferentes comprimentos das fibras.

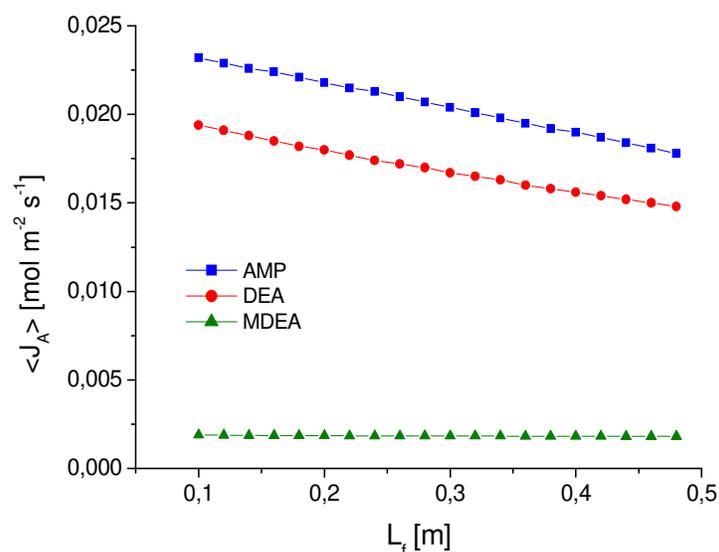
No geral, o perfil de fluxo calculado diminuiu mediante aumento do comprimento das fibras. Entretanto, para todos os tamanhos das fibras houve tendência à estabilização dos fluxos em torno de  $2,25 \times 10^{-2} \text{ mol m}^2 \text{ s}^{-1}$ , para velocidades de escoamento superiores a  $3,0 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$ . A partir de então, conclui-se que a espessura do filme líquido estagnado à interface foi reduzida, limitando a absorção à ação da cinética química. Ademais, a utilização de fibras muito longas também demanda maior vazão de solução absorvedora, para compensar a queda de pressão no interior das fibras, elevando as necessidades energéticas para o bombeamento de líquido.

Em relação às características do módulo de membrana de fibras ocas destinado ao processo de absorção de  $\text{CO}_2$  idealizado, dois parâmetros do modelo matemático, inerentes a sua configuração, apresentam grande relevância, quais sejam: o raio interno e o comprimento das fibras. Logo, deve-se procurar a compreensão dos efeitos de sua variação sobre o desempenho do módulo de membrana destinado à captura efetiva de dióxido de carbono.

### ***Influência do Comprimento das Fibras da Membrana***

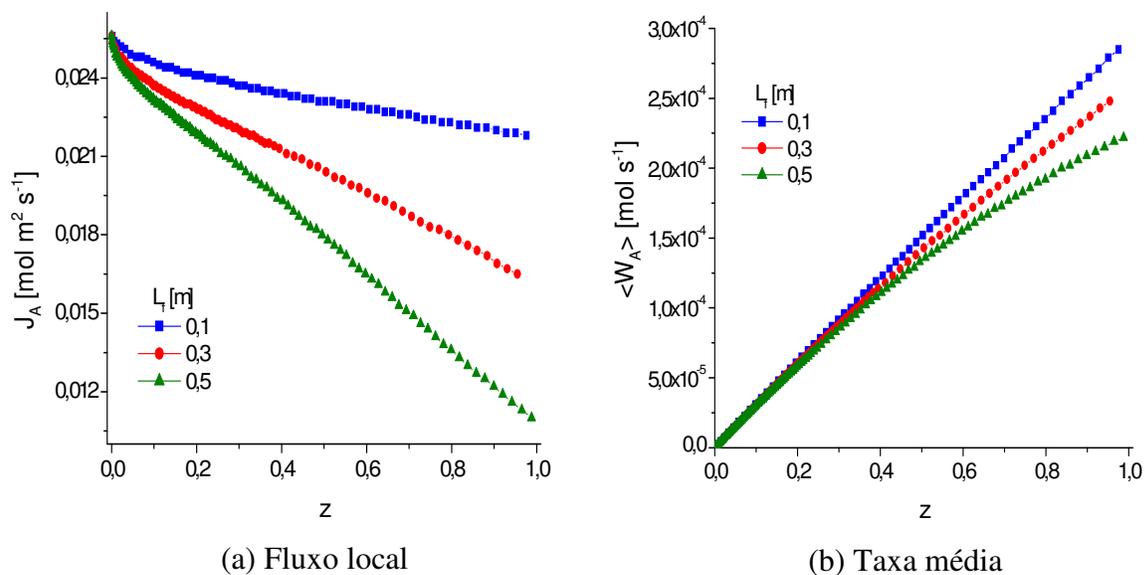
O gráfico a seguir, ilustrado na Figura 4.25, apresenta a influência do comprimento das fibras da membrana sobre o fluxo de absorção de dióxido de carbono. Observa-se que, independente da intensidade da variação no comprimento das fibras, sob a faixa de valores determinada para tal parâmetro, não houve qualquer alteração impactante no fluxo de  $\text{CO}_2$  absorvido na solução aquosa de MDEA.

Mais uma vez, esse comportamento ocorreu em função de sua menor constante da taxa de reação direta para o soluto gasoso. Contudo, os respectivos fluxos de absorção para as aminas primária e secundária apresentaram diminuição, mediante incremento no comprimento das fibras.



**Figura 4.25** – Perfis de fluxo médio de  $\text{CO}_2$  absorvido em função do comprimento das fibras da membrana.

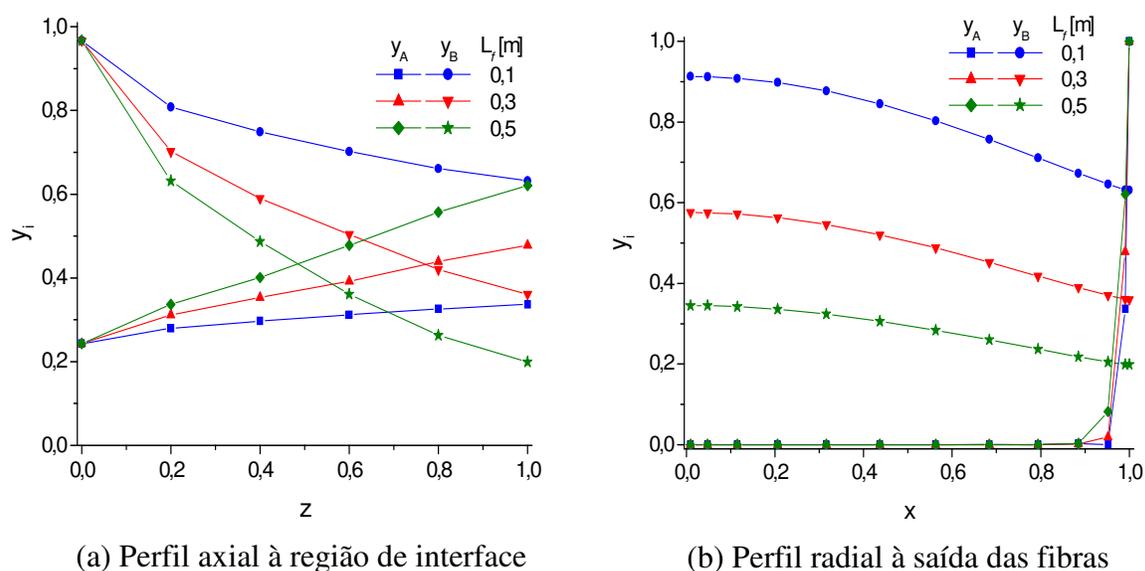
A seguir, especificamente para a solução de AMP, através da Figura 4.26, são analisados o fluxo local e a taxa média de absorção de dióxido na direção axial, em função de diferentes comprimentos das fibras que compõem a membrana polimérica.



**Figura 4.26** – Perfis axiais de fluxo e taxa de  $\text{CO}_2$  absorvido em solução de AMP, sob diferentes comprimentos das fibras da membrana.

A queda no perfil do fluxo local de absorção – já esperada, com base nas análises anteriormente apresentadas –, mostrou-se mais acentuada em função do aumento no comprimento das fibras. Enquanto reflexo direto do fluxo local, o mesmo comportamento foi observado para o perfil da taxa média, a qual exibiu pouca variação até a cerca de  $2/5$  da extensão total das fibras. A partir de então, para a taxa média de  $\text{CO}_2$  absorvido, não obstante a mesma tenha permanecido praticamente linear para fibras de 0,1 m de comprimento, foi obtido um perfil que sugere a tendência à estabilização, quando do uso de fibras mais longas.

O acompanhamento dos perfis de concentração axial para o sistema  $\text{CO}_2$ -AMP é ilustrado através dos gráficos da Figura 4.27. A partir de tais resultados, é possível compreender o comportamento dos fluxos locais e da taxa média de absorção encontrados. Quando a membrana dispôs de fibras reduzidas, o perfil axial de concentração de dióxido foi menor, variando pouco ao longo do comprimento das fibras.



**Figura 4.27** – Perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  absorvido e AMP em solução, sob diferentes comprimentos das fibras da membrana.

No entanto, sob a mesma condição, a concentração de amina manteve-se superior à de gás absorvido garantido que, à saída das fibras, o CO<sub>2</sub> difundisse por uma curta profundidade, em relação a distancia radial, sendo passível de pronta reação. Para fibras de comprimento superior a 0,3 m, a concentração interfacial de AMP sofreu forte depleção, alcançando níveis bastante inferiores aos de CO<sub>2</sub>. À saída das fibras, o teor de amina calculado foi o mais baixo encontrado, em relação a todas as diferentes condições operacionais simuladas.

Portanto, quando a membrana alocada no interior do módulo esteve equipada com um feixe de fibras maiores, o tempo de residência de dióxido de carbono dentro do equipamento, conseqüentemente, foi maior. Dessa forma, o consumo AMP foi mais intenso, mediante as respectivas reações durante o processo de absorção. Levando em consideração que a taxa de reação é, também, função da concentração de amina em solução, a qual se manteve em forte queda ao longo do comprimento das fibras maiores, a taxa média de CO<sub>2</sub> absorvido, inevitavelmente, foi reduzida.

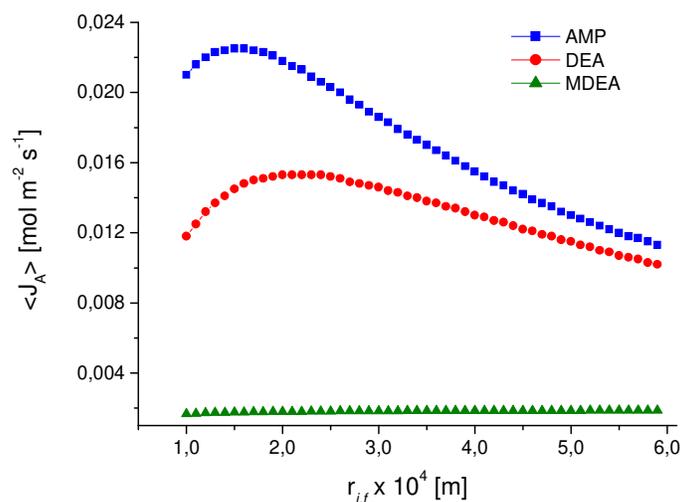
### ***Influência do Raio Interno das Fibras da Membrana***

Finalizando o estudo de sensibilidade paramétrica, o efeito do raio interno das fibras na absorção de CO<sub>2</sub>, para cada um dos três sistemas de sorção com aminas reativas, é apresentado através do gráfico ilustrado na Figura 4.28<sup>5</sup>.

Considerando-se as soluções absorventes de AMP ou DEA, para valores do raio interno das fibras na faixa entre  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $2,0 \times 10^{-4}$  m, pode-se observar que houve um aumento significativo no fluxo de dióxido de carbono absorvido. Entretanto, a manutenção do aumento no raio interno da fibra respondeu por uma redução no fluxo médio de absorção de CO<sub>2</sub>. Em relação à MDEA, não houve qualquer influência sobre a absorção em função do aumento nos valores do parâmetro em estudo.

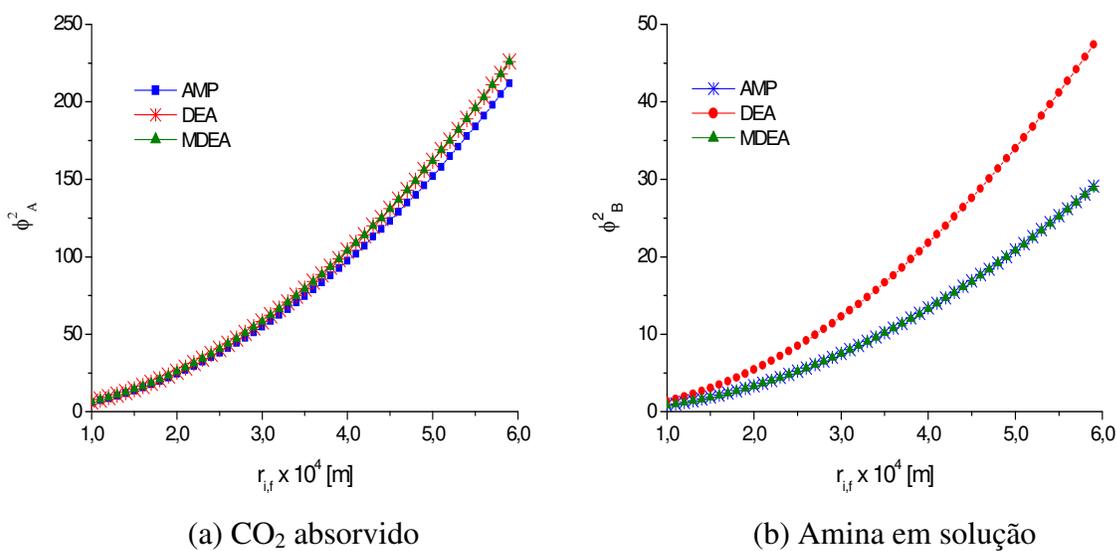
---

<sup>5</sup> A velocidade de escoamento da fase líquida foi mantida constante, de modo a considerar apenas os efeitos da variação do tamanho do raio interno das fibras sobre o sistema, abrindo mão de qualquer eventual compensação operacional.



**Figura 4.28** – Perfis de fluxo médio de  $\text{CO}_2$  absorvido em função do raio interno das fibras da membrana

Sendo o número de Biot mássico e o módulo de Thiele diretamente influenciados pelo raio interno das fibras da membrana, é válido o conhecimento da resposta de tais parâmetros para cada um dos sistemas reativos, em função da variação da largura interna das fibras. Inicialmente, a variação do módulo de Thiele, em função do diâmetro das fibras, é apresentada através dos gráficos ilustrados na Figura 4.29.



(a)  $\text{CO}_2$  absorvido

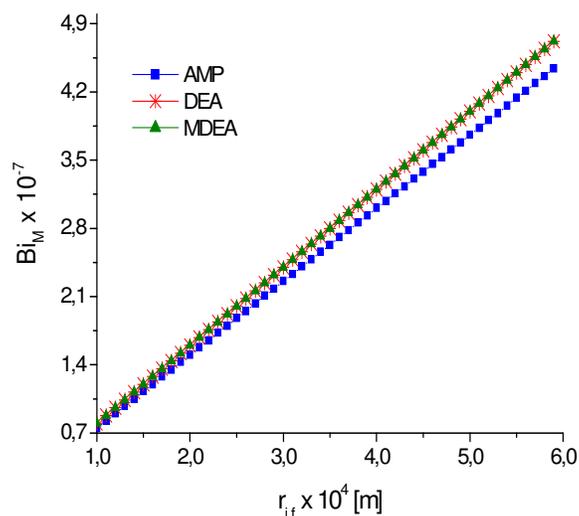
(b) Amina em solução

**Figura 4.29** – Perfis do módulo de Thiele para  $\text{CO}_2$  absorvido e AMP em solução, em função de diferentes tamanhos do raio interno das fibras.

A pouca variação entre os perfis do módulo de Thiele para o CO<sub>2</sub> absorvido em cada solução indica que o aumento no tamanho do raio interno potencializou, de forma proporcional, a taxa de reação frente ao termo difusivo. Para a solução de AMP, a leve diminuição observada nos valores de tal parâmetro, a qual foi mais evidente a partir do uso de fibras com raios superiores a  $4 \times 10^{-4}$  m, ocorreu devido à sua maior difusividade frente às demais aminas. Logo, conclui-se que, quanto mais largas as fibras, maiores são os efeitos do coeficiente de difusão sobre o processo de absorção.

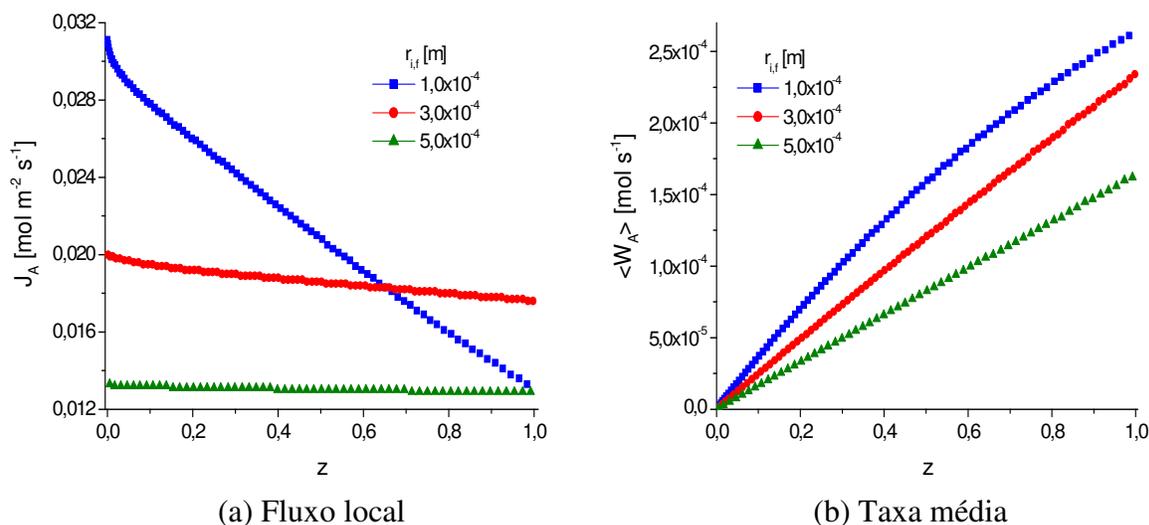
Para as aminas, os respectivos coeficientes de difusividade são maiores, uma vez que cada amina em solução aquosa tende a vencer apenas a resistência de seu próprio meio, ao difundir no interior das fibras. Conseqüentemente, os valores absolutos do módulo de Thiele são bastante inferiores aos calculados para o CO<sub>2</sub> capturado. Nesse caso, a solução da amina secundária apresentou a maior relação entre os parâmetros cinético e difusivo, posto ser aquela que possui o menor coeficiente de difusão e a maior constante da taxa de reação direta com CO<sub>2</sub>. No entanto, a solução de AMP apresentou a melhor capacidade absorvedora, em decorrência da maior constante da taxa para a reação de pseudo-segunda ordem, como visto anteriormente.

Em relação ao número de Biot mássico, como se observa na Figura 4.30, a absorção de CO<sub>2</sub> nas soluções de DEA e MDEA apresentou, ainda que ligeiramente, perfis superiores ao calculado para a solução de amina primária. Uma vez que, em relação aos três sistemas, a resistência ao transporte do soluto gasoso através da membrana foi mantida sob o mesmo valor, a diferença calculada para o parâmetro adimensional em questão deve-se, também, à maior dificuldade apresentada pelo dióxido para difundir na solução de AMP.



**Figura 4.30** – Perfis do número de Biot mássico para  $\text{CO}_2$  absorvido em cada solução, em função de diferentes tamanhos do raio interno das fibras.

Novamente, tomando os perfis obtidos para a solução de AMP como referência para os demais sistemas reativos, nos gráficos ilustrados na Figura 4.31 são analisados o fluxo local e a taxa média de absorção de dióxido na direção axial, em função de diferentes tamanhos do raio interno das fibras da membrana de PTFE.

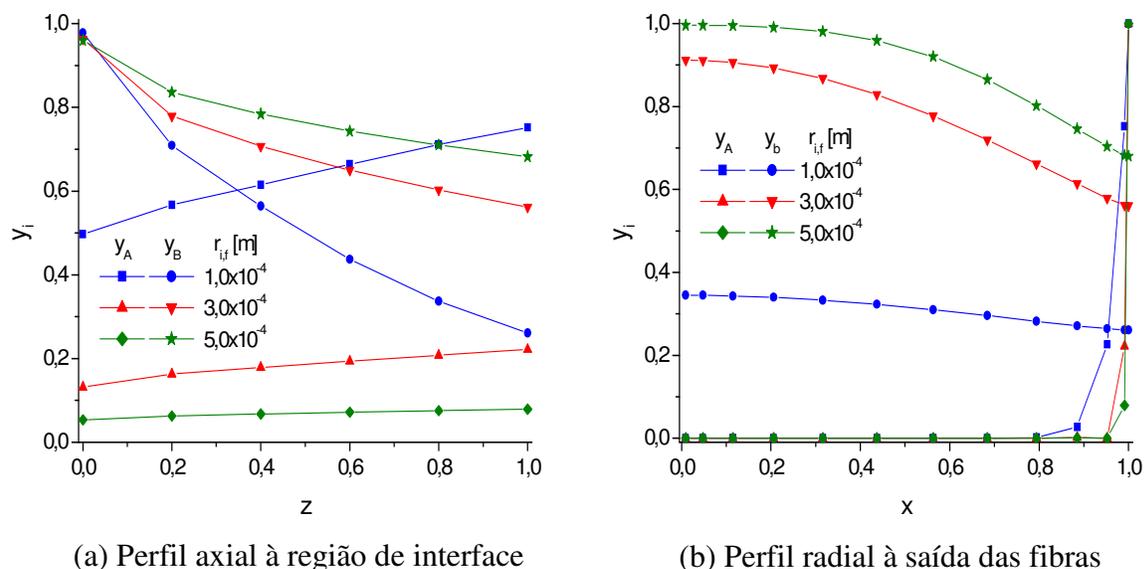


**Figura 4.31** – Perfis axiais de fluxo e taxa de  $\text{CO}_2$  absorvido em solução de AMP, sob diferentes tamanhos do raio interno das fibras.

Observa-se que o perfil de absorção local assumiu os valores mais elevados à entrada das fibras, principalmente quando do uso de fibras de com raio interno igual a  $1,0 \times 10^{-4}$  m. Porém tal comportamento só ocorreu até a posição axial  $z = 0,6$  quando, então, o fluxo local de  $\text{CO}_2$  absorvido tornou-se menor que o obtido mediante o uso de fibras com  $3,0 \times 10^{-4}$  m de raio interno, embora tenha mantido sempre sua maior taxa de absorção. Com base nos perfis calculados para a taxa média de absorção, os respectivos perfis acompanharam o efeito sofrido pelo fluxo local, em que a utilização de fibras finas favoreceu a maior capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$ .

É possível, desse modo, confirmar a ocorrência de um comportamento típico do sistema, o qual já fora observado em outras situações operacionais estudadas anteriormente. De fato, sempre que o fluxo local de absorção apresentou uma queda muito acentuada em seu perfil, a respectiva taxa média mostrou uma estabilização mais rápida.

A análise dos gráficos dos perfis de concentração axial e radial, através da Figura 4.32, para a mesma condição operacional, permite entender melhor o comportamento descrito para o fluxo e a taxa de absorção.



**Figura 4.32** – Perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  absorvido e AMP em solução, sob diferentes tamanhos do raio interno das fibras.

Os níveis interfaciais de CO<sub>2</sub> absorvido ao longo da direção axial, calculados para a membrana de fibras com  $1,0 \times 10^{-4}$ m, foram os mais altos, dentre todos os obtidos no estudo de análise paramétrica; os respectivos teores de AMP em solução mostraram-se, obviamente, os menores até então. Observa-se, também, que o teor de CO<sub>2</sub> em solução superou o de amina antes mesmo da metade do comprimento das fibras, exigindo a maior renovação de AMP na interface.

A partir dos demais valores considerados para o raio interno das fibras, os respectivos fluxos estiveram dentro de valores típicos, não tendo havido variação axial significativa à região de interface. À saída das fibras, sob a influência do menor raio, foi computada a maior diferença de concentração entre o dióxido de carbono absorvido e a amina em solução.

Portanto, conclui-se que módulos de membrana de fibras ocas que dispõem de um menor diâmetro das fibras, em decorrência do regime de escoamento laminar mais bem desenvolvido em seu interior, apresentam melhores performances para os processos de absorção espontânea, a qual é melhorada pela ação química proporcionada por solventes reativos.

## V

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi apresentado o desenvolvimento da modelagem matemática e da simulação computacional do processo de absorção de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana. Especificamente, na idealização do processo optou-se pela absorção química de CO<sub>2</sub>, considerando a utilização de três diferentes soluções de alcanolaminas (AMP, DEA e MDEA) como solventes reativos. Em relação ao equipamento, a configuração escolhida para o módulo contemplou, basicamente, a membrana disposta em um feixe de fibras ocas microporosas de PTFE.

A modelagem do processo foi realizada com base nas respectivas equações de balanço de massa e taxas de reação, culminando no desenvolvimento de um modelo matemático-fenomenológico para o sistema em questão. A solução numérica do modelo proposto foi conduzida, fundamentalmente, através da aplicação dos métodos de colocação ortogonal e de Michelsen. O algoritmo da solução numérica foi, então, implementado computacionalmente, tendo sido escrito em linguagem Fortran. A compilação do código-fonte foi realizada utilizando-se o ambiente de programação disponibilizado pelo software Salford Plato II, gerando um aplicativo computacional específico. Enquanto ferramenta de cálculo, tal aplicativo permitiu a condução de simulações do estudo de caso idealizado, possibilitando a obtenção dos respectivos perfis de concentração, fluxo e taxa de absorção, com base em uma dada operação padrão.

Posteriormente, a utilização do aplicativo foi ampliada, através do estudo de sensibilidade paramétrica do processo, o que permitiu a identificação dos principais efeitos sobre o sistema, em função de diferentes condições operacionais possíveis para o mesmo.

Os primeiros resultados obtidos estão relacionados à escolha da quantidade de posições radiais utilizadas no cálculo dos perfis de concentração das espécies reagentes na fase líquida, como consequência da aplicação do método numérico de colocação ortogonal. Com base em critérios de convergência e esforço computacional, foram escolhidos 12 pontos de colocação internos ao intervalo [0,1], os quais estão distribuídos ao longo do raio interno adimensionado das fibras da membrana. Axialmente, as posições utilizadas para o cálculo dos perfis de concentração foram determinadas automaticamente pelo método de Michelsen, através de uma técnica de adaptação do controle de passo de integração.

Sob consideração de operação padrão para o processo, os principais resultados das simulações realizadas indicaram que, dentre as três alcanolaminas consideradas como solventes reativos, as maiores taxas de absorção de CO<sub>2</sub> foram obtidas com o uso das soluções aquosas de AMP e DEA, sendo aquela a de melhor desempenho. Porém, ao mesmo tempo, as concentrações radiais de tais aminas, à saída do módulo de membrana, apresentaram forte tendência à redução, em função da ocorrência do fenômeno de depleção das soluções absorvedoras. Em relação à MDEA, sua cinética de reação foi apontada como a principal responsável para a fraca capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> no módulo de membrana. Em termos de fluxo e taxa de absorção, os perfis axiais calculados estão em concomitância com o que era esperado, uma vez que a queda local nos fluxos é indício de aumento na taxa média de captura de CO<sub>2</sub>. O desempenho das melhores taxas de absorção para a solução de AMP foi confirmado com base nos respectivos valores do número de Biot e módulo de Thiele para cada sistema.

Em relação à análise de sensibilidade paramétrica, os resultados obtidos mostraram, no geral, a boa representatividade e o caráter preditivo do modelo matemático proposto. Foram estudadas as influências da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa, da concentração inicial de amina na fase líquida, do coeficiente de transferência de massa externa, da velocidade de escoamento da fase líquida, bem como do comprimento e do raio interno das fibras da membrana sobre o sistema idealizado.

A partir dos principais dados obtidos, pode-se inferir que, sob operação seca, os processos de absorção química de CO<sub>2</sub> conduzidos em módulos de membrana de fibras ocas, utilizando AMP como solução absorvedora, são caracterizados pelo melhor desempenho em termos dos perfis de concentração e, conseqüentemente, fluxo e taxa de absorção de CO<sub>2</sub>, frente às variações operacionais consideradas. Entretanto, a concentração de amina presente em sua solução aquosa sofre forte redução, em função do efeito de depleção. Devido às reações espontâneas de AMP e DEA com CO<sub>2</sub>, alguns parâmetros como a velocidade de fluxo do líquido absorvente, as concentrações iniciais de gás e de líquido, o raio interno e o comprimento das fibras apresentam melhores impactos no fluxo de absorção pelas soluções.

Sendo a solução de AMP aquela que apresentou o melhor desempenho, foram conduzidas simulações focadas no sistema de absorção de CO<sub>2</sub> em tal solvente, visando à identificação de novas relações paramétricas de influência no referido processo. O incremento da concentração de amina em solução elevou significativamente o fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido, em relação à mesma faixa de concentração molar na alimentação gasosa. De igual maneira, dentro de uma mesma faixa operacional de velocidade de escoamento da solução absorvedora, houve a confirmação da melhoria no fluxo de absorção observado mediante o aumento nas concentrações de CO<sub>2</sub> e amina alimentados no módulo. Dentre tais parâmetros, a capacidade de absorção foi mais intensa com o uso de soluções mais concentradas de AMP. O fluxo médio de CO<sub>2</sub> absorvido, novamente em função da velocidade de escoamento da fase líquida, foi também estudado para diferentes comprimentos das fibras do módulo de membrana. O fluxo calculado diminuiu mediante aumento do comprimento das fibras, não obstante, para todos tamanhos das fibras, ter havido tendência à estabilização dos fluxos, através da redução na espessura do filme líquido estagnado à interface, limitando a absorção à ação da cinética química.

A partir das conclusões descritas, e com o intuito de prover uma orientação que seja útil para a implementação de eventuais estudos mais aprofundados, são apresentadas as seguintes sugestões para futuras melhorias deste trabalho:

(i) Aperfeiçoamento da descrição fenomenológica, levando em consideração, por exemplo, a descrição mais detalhada de coeficientes de transferência de massa, bem como situações operacionais mais realistas, como alta temperatura e baixas pressões parciais de  $\text{CO}_2$  (através da presença de componentes gasosos tipicamente encontrados em correntes industriais que contem dióxido de carbono, como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_4$ ).

(ii) Investir esforço numa análise mais detalhada das características das equações diferenciais representativas do modelo matemático, visando seu aperfeiçoamento e melhor compreensão dos aspectos ligados à estimativa inicial das variáveis nas condições iniciais do processo.

(iii) Considerando a estrutura modular do aplicativo computacional desenvolvido, uma possibilidade de fácil implementação posterior seria a inclusão de modelos mais sofisticados para a descrição do comportamento do módulo sob, por exemplo, operação transiente e/ou módulos de desorção.

(iv) Tendo em vista a boa representatividade do modelo matemático desenvolvido, é possível, a partir do aplicativo computacional implementado para o processo de absorção em módulos de membrana de fibras ocas, sob operação seca, passar a um aplicativo mais geral, considerando outras configurações do módulo de membrana e/ou o modo de operação molhada. A princípio, bastaria incluir no programa as equações de balanço de massa no casco e na membrana. O aplicativo computacional poderia ainda incorporar, por exemplo, opções de correlações para predição de parâmetros do modelo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, S. H. (2004). **Kinetics Study of the Reaction of Diethanolamine with Carbon Dioxide in Aqueous and Mixed Solvent Systems – Application to Acid Gas Cleaning.** *Separation and Purification Technology*, 38, 281-296.

ARORA, S.; DHALIWAL, S.S.; KUKREJA, V.K. (2005). **Solution of Two Point Boundary Value Problems Using Orthogonal Collocation on Finite Elements.** *Applied Mathematics and Computation*.

ASTARITA, G. (1967). **Mass Transfer with Chemical Reaction**, Amsterdam, Elsevier Publishing Company.

AZAR, C.; LINDGREN, K.; ANDERSON, B. A.; RADE, I. (1999). **The Role of Carbon Sequestration in a Global Energy Future.** In: *Minisymposium on Carbon dioxide Capture and Storage*, School of Environmental Sciences, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Goteborg.

BAKER, W. R. (2004). **Membrane Technology and Applications.** 2<sup>nd</sup> Edition, West Sussex, John Wiley & Sons Inc.

BARTH, D.; TONDRE, C.; DELPUECH, J.-J. (1984). **Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Carbon Dioxide with Alkanolamines: a Discussion Concerning the Cases of MDEA and DEA.** *Chemical Engineering Science*, 39 (12), 1753-1757.

BHAUMIK, D.; MAJUMDAR, S.; SIRKAR, K. K. (1998). **Absorption of CO<sub>2</sub> in a Transverse Flow Hollow Fiber Membrane Module Having a Few Wraps of the Fiber Mat.** *Journal of Membrane Science*, 138, 77-82.

BHIDE, B. D.; VOSKERICYAN, A.; STERN, S.A. (1998). **Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas.** *Journal of Membrane Science*, 140, 27-49.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E.N. (2002). **Transport Phenomena**. 2<sup>nd</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons Inc.

BOSH, H.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W.P.M. (1989). **Gas Liquid Mass-Transfer with Parallel Reversible Reactions – I. Absorption of CO<sub>2</sub> into Solutions of Sterically Hindred Amines**. *Chemical Engineering Science*, 44 (8), 2723-2734.

BOSH, H.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W.P.M. (1990). **Kinetics of the Reaction of CO<sub>2</sub> with the Sterically Hindered Amine 2-Amino-2-Methylpropanol at 298 K**. *Chemical Engineering Science*, 45 (5), 1167-1173.

BOYCE, W. E.; DIPRIMA, R. C. (2001) **Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems**. 7<sup>th</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons Inc.

BROGNA, F. M. S.; RAVAGNANI, S. P. (2002) **Modelagem e Simulação da Polimerização Termo e Foto-Iniciada de Resinas Di-Carbonato Di-Alila do Etileno Glicol para a Produção de Lentes Oftálmicas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, (4), 265-272.

CAPLOW, M. (1968). **Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown**. *Journal of American Chemical. Society*, 90, 6795 6803.

CUNHA, M. C. C. (2000). **Métodos Numéricos**. 2<sup>a</sup> Edição, Campinas, Editora da Unicamp.

DANCKWERTS, P. V. (1979). **The Reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines**. *Chemical. Engineering Science*, 34, 443-446.

DINDORE, V. Y.; BRILMAN, D. W. F.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F. (2004a). **CO<sub>2</sub> Absorption at Elevated Pressures Using a Hollow Fiber Membrane Contactor**. *Journal of Membrane Science*, 235, 99-109.

DINDORE, V. Y.; BRILMAN, D. W. F.; GEUZEBROECK, F. H.; VERSTEEG, G. F. (2004b). **Membrane-Solvent Selection for CO<sub>2</sub> Removal Using Membrane Gas-Liquid Contactors**. *Separation and Purification Technology*, 40, 133-145.

DINDORE, V. Y.; BRILMAN, D. W. F.; VERSTEEG, G. F. (2005a). **Hollow Fiber Membrane Contactor as a Gas-Liquid Model Contactor.** *Chemical Engineering Science* 60, 467 – 479.

DINDORE, V. Y.; BRILMAN, D. W. F.; VERSTEEG, G. F. (2005b). **Modelling of Cross-Flow Membrane Contactors: Physical Mass Transfer Processes.** *Journal of Membrane Science* 251, 209–222.

FERREIRA, B. S.; FERNANDES, H. L.; REIS, A.; MATEUS, M. (1998). **Microporous Hollow Fibers for Carbon Dioxide Absorption: Mass Transfer Fitting and the Supplying of Carbon Dioxide to Microalgal Cultures.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 61-70

FERON, P. H. M.; JANSEN, A. E. (2002). **CO<sub>2</sub> Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids: Performances and Prospects.** *Separation and Purification Technology*, 27, 231-242.

FINLAYSON, B.A. (1980). **Nonlinear Analysis in Chemical Engineering.** *New York, McGraw-Hill.*

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; DONATO, S.; CHIODO, V.; VITA, A. (2004). **Experimental Evaluation on the CO<sub>2</sub> Separation Process Supported by Polymeric Membranes.** *Materials Letters*, 58, 1865-1872.

GABELMAN, A.; HWANG, S.-T. (1999). **Hollow Fiber Membrane Contactors.** *Journal of Membrane Science*, 159, 61-106.

GÖTTLICHER, G; PRUSCHEK, R. (1997). **Comparison of CO<sub>2</sub> Removal Systems for Fossil-Fuelled Power Plant Processes.** *Energy Conversion Management*, 38, S173-S178.

HAIMOUR, N.; BIDARIAN, A.; SANDALL, O. C. (1987). **Kinetics of the Reaction between Carbon Dioxide and Methyldiethanolamine.** *Chemical Engineering Science*, 42 (6), 1393-1398.

HOFF, K. A.; JULIUSSEN, O.; PEDERSEN-FALK, O.; SVENDSEN, H. F. (2004). **Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Membrane Contactor.** *Industrial Engineering Chemical Resources*, 43, 4908-4921.

KALDIS, S. P.; KAPANTAIDAKIS, G. C.; PAPADOPOULOS, T. I.; SAKELLAROPOULOS, G. P. (1998). **Simulation of Binary Gas Separation in Hollow Fiber Asymmetric Membranes by Orthogonal Collocation.** *Journal of Membrane Science*, 142, 43-59.

KAROOR, S.; SIRKAR, K. K. (1993). **Gas Absorption Studies in Microporous Hollow Fiber Membrane Modules** *Industrial Chemical Engineering Resources*, 32, 674-684.

KIM, Y.-S.; YANG, S.-M. (2000). **Absorption of Carbon Dioxide Through Hollow Fiber Membranes Using Various Aqueous Absorbents.** *Separation and Purification Technology*, 21, 101-109.

KREULEN, H.; SMOLDERS, C. A.; VERSTEEG, G. F.; van SWAAIJ, W. P. M. (1993a). **Microporous Hollow Fibre Membrane Modules as Gas-Liquid Contactors. Part 1. Physical Mass Transfer Processes. A Specific Application: Mass Transfer in Highly Viscous Liquids.** *Journal of Membrane Science*, 78 (3), 197-216.

KREULEN, H.; SMOLDERS, C. A.; VERSTEEG, G. F.; van SWAAIJ, W. P. M. (1993b). **Microporous Hollow Fibre Membrane Modules as Gas-Liquid Contactors. Part 2. Mass transfer with chemical reaction.** *Journal of Membrane Science* 78, 217-238.

KREULEN, H.; SMOLDERS, C. A.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. (1993c). **Determination of Mass Transfer Rates in Wetted and Non-Wetted Microporous Membranes.** *Chemical Engineering Science*, 48 (11), 2093-2102

KUCKA, L.; MÜLLER, I. KENIG, E. Y.; GÓRAK, A. (2003). **On the Modeling and Simulation of Sour Gas Absorption by Aqueous Amine Solutions.** *Chemical Engineering Science*, 58, 3571-3578.

KUMAR, P. S.; HOGENDOORN, J. A.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F. (2002). **New Absorption Liquids for the Removal of CO<sub>2</sub> from Dilute Gas Streams Using Membrane Contactors.** *Chemical Engineering Science*, 57, 1639-1651.

KUMAR, P. S.; HOGENDOORN, J. A.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F. (2003). **Approximate Solution to Predict the Enhancement Factor for the Reactive Absorption of a Gas in a Liquid Flowing Through a Microporous Membrane Hollow Fiber.** *Journal of Membrane Science*, 213, 231-245.

KREYSZIG, E. (1998). **Advanced Engineering Mathematics.** 8<sup>th</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons Inc.

LEE, Y.; NOBLE, R. D.; YEOM, B.-Y., PARK, Y.-I.; LEE, K.-H. (2001). **Analysis of CO<sub>2</sub> removal by Hollow Fiber Membrane Contactors.** *Journal of Membrane Science*, 194, 57-67.

LEFÈVRE, L.; DOCHAIN, D.; AZEVEDO, S. F.; MAGNUS, A. (2000). **Optimal Selection of Orthogonal Polynomials Applied to the Integration of Chemical Reactor Equations by Collocation Methods.** *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2571–2588.

LEMANSKI, J.; LIPSCOMB, G. G. (2001). **Effect of Shell-Side Flows on the Performance of Hollow-Fiber Gas Separation Modules.** *Journal of Membrane Science* 195, 215-228.

LI, J.-L.; CHEN, B.-H. (2005). **Review of CO<sub>2</sub> Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors.** *Separation and Purification Technology*, 41, 109-122.

LI, K.; TEO, W. K. (1998). **Use of Permeation and Absorption Methods for CO<sub>2</sub> Removal in Hollow Fibre Membrane Modules.** *Separation and Purification Technology*, 13, 79-88.

LINDEBERG, E. (1999). **Future Large-scale Use of Fossil Energy Will Require CO<sub>2</sub> Sequestering and disposal.** In: *Minisymposium on Carbon dioxide Capture and Storage*, School of Environmental Sciences, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Goteborg.

MAVROUDI, M.; KALDIS, S. P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. (2003). **Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions by a Membrane Contacting Process.** *Fuel*, 82, 2153-2159.

MICHELSEN, M. L. (1976). **An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations.** *AICHE Journal*, 22, (3), 594-597.

MONTIGNY, D.; TONIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMAN, A. (2005a). **Comparing the Absorption Performance of packed Columns and membrane Contactors.** *Industrial Engineering Chemical Research*, 44, 5726-5732.

MONTIGNY, D.; TONIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMAN, A. (2005b). **Using Polypropylene and Polytetrafluorethylene Membranes in a Membrane Contactor for CO<sub>2</sub> Absorption.** *Journal of Membrane Science*, 277, 99-107.

MONTIGNY, D.; ABOUDHEIR A.; TONIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMAN, A. (2006). **Using A Packed-Column Model To Simulate the Performance of A Membrane Absorber.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2580-2585

NORDENKAMPF, M. B.; FRIEDL, A.; KOSS, U.; TORK, T. (2004). **Modelling Selective H<sub>2</sub>S Absorption and Desorption in an Aqueous MDEA-Solution using a Rate-Based Non-Equilibrium Approach.** *Chemical Engineering and Processing*, 43, 701-715.

PAN, C. Y. (1983). **Gas Separation Permeators with High-Flux, Asymmetric Membranes.** *AICHE Journal*, 29 (4), 545-552.

PAN, C.Y. (1986). **Gas Separation by High-Flux, Asymmetric Hollow-Fiber Membrane** *AICHE Journal*, 32 (12), 2020-2027

QI, Z.; CUSSLER, E. L. (1985a). **Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. I: Mass Transfer in the Liquid.** *Journal of Membrane Science*, 23, 321-332.

QI, Z.; CUSSLER, E. L. (1985b). **Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. II: Mass Transfer across the Membrane.** *Journal of Membrane Science*, 23, 333-345.

RANGWALA, H. A. (1996). **Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane Contactors.** *Journal of Membrane Science*, 112, 229-240.

RASCOL, E.; MEYER, M.; PREVOST, M. (1996). **Simulation and Parameter Sensitivity Analysis of Acid Gas Absorption into Mixed Alkanolamine Solutions.** *Computers Chemical Engineering*, 20, 1401-1406.

RICE, R. G.; DO, D. D. (1995). **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers.** *New York, John Wiley & Sons Inc.*

SMITH, G.D (1986). **Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods.** 3<sup>rd</sup> Edition, *New York, Oxford University Press.*

SUN, W.-C.; YOUNG, C.-B.; LI, M.-H. (2005). **Kinetics of the Absorption of Carbon Dioxide into Mixed Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Piperazine.** *Chemical Engineering Science*, 60, 503-516.

TESSENDORF, S.; GANI, R.; MICHELSEN, M. L. (1999). **Modeling, Simulation and Optimization of Membrane-Based Gas Separation Systems.** *Chemical Engineering Science*, 54, 943-955.

TOSUN, I. (2002). **Modelling in Transport Phenomena: A conceptual Approach.** 1<sup>st</sup> Edition, *Amsterdam, Elsevier Science BV.*

TREYBAL, R. E. (1980). **Mass Transfer Operations.** 3<sup>rd</sup> Edition, *New York, McGraw-Hill.*

VILLADSEN, J. V.; STEWART, W. E. (1967). **Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation.** *Chemical Engineering Science*, 22, 1483-1501.

WANG, R.; LI, D. F.; LIANG, D. T. (2004). **Modeling of CO<sub>2</sub> Capture by Three Typical Amine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors.** *Chemical Engineering and Processing* 43, 849–856.

XIAO, J.; LI, C.-W.; LI, M.-H. (2000). **Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol+Monoethanolamine.** *Chemical Engineering Science*, 55, 161-175.

XU, S.; WANG, Y.-W.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E. (1996). **Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solutions.** *Chemical Engineering Science*, 51 (6), 841-850.

YU, W.-C.; ASTARITA, G. (1985). **Kinetics of Carbon Dioxide Absorption in Solutions of Methyldiethanolamine.** *Chemical Engineering Science*, 40 (8), 1585-1590.

ZHANG Z.; GAO J.; ZHANG W.; REN Z. (2006). **Experimental Study of the Effect of Membrane Porosity on Membrane Absorption Process.** *Separation Science and Technology*, 41, 3245–3263

ZHANG, X.; ZHANG, C.-F.; LIU, Y. (2002). **Kinetics of Absorption of CO<sub>2</sub> into Aqueous Solution of MDEA Blended with DEA.** *Industrial Engineering Chemical Resources*, 41, 1135-1141.

# APÊNDICE A

## TABELAS DE RESULTADOS COMPILADOS

Nesta parte do trabalho são apresentadas tabelas com a compilação dos principais resultados numéricos, obtidos a partir da simulação computacional do aplicativo desenvolvido para a análise do sistema de absorção reativa de CO<sub>2</sub> em aminas, utilizando módulos de membrana de fibras ocas.

**Tabela A.1** – Perfis de concentração radial para cada sistema reativo, sob diferentes quantidades de pontos de colocação.

PONTOS INTERNOS	x	CO <sub>2</sub> - AMP		CO <sub>2</sub> - DEA		CO <sub>2</sub> - MDEA	
		y <sub>A</sub>	y <sub>B</sub>	y <sub>A</sub>	y <sub>B</sub>	y <sub>A</sub>	y <sub>B</sub>
2	2,11E-01	0,00E+00	9,81E-01	0,00E+00	9,85E-01	0,00E+00	9,87E-01
	7,89E-01	9,15E-04	9,68E-01	1,11E-03	9,68E-01	1,69E-01	9,78E-01
	1,00E+00	1,00E+00	9,66E-01	1,00E+00	9,64E-01	1,00E+00	9,77E-01
4	6,94E-02	0,00E+00	9,40E-01	0,00E+00	9,57E-01	6,86E-05	9,80E-01
	3,30E-01	1,65E-04	9,31E-01	1,98E-04	9,44E-01	3,84E-03	9,77E-01
	6,70E-01	0,00E+00	9,06E-01	0,00E+00	9,06E-01	4,77E-02	9,68E-01
	9,31E-01	7,89E-03	8,83E-01	1,02E-02	8,71E-01	5,31E-01	9,62E-01
	1,00E+00	1,00E+00	8,80E-01	1,00E+00	8,67E-01	1,00E+00	9,61E-01
6	3,38E-02	0,00E+00	8,79E-01	0,00E+00	9,15E-01	2,51E-04	9,80E-01
	1,69E-01	2,78E-05	8,74E-01	3,21E-05	9,08E-01	5,95E-04	9,79E-01
	3,81E-01	0,00E+00	8,55E-01	0,00E+00	8,80E-01	3,92E-03	9,76E-01
	6,19E-01	4,75E-04	8,18E-01	5,90E-04	8,26E-01	3,31E-02	9,70E-01
	8,31E-01	0,00E+00	7,79E-01	0,00E+00	7,67E-01	2,18E-01	9,63E-01
	9,66E-01	3,67E-02	7,56E-01	5,10E-02	7,32E-01	7,37E-01	9,61E-01
8	1,00E+00	1,00E+00	7,54E-01	1,00E+00	7,29E-01	1,00E+00	9,61E-01
	1,99E-02	0,00E+00	8,10E-01	0,00E+00	8,72E-01	2,22E-04	9,81E-01
	1,02E-01	2,67E-06	8,07E-01	2,73E-06	8,68E-01	3,27E-04	9,81E-01
	2,37E-01	0,00E+00	7,95E-01	0,00E+00	8,51E-01	1,04E-03	9,79E-01
	4,08E-01	5,91E-05	7,67E-01	6,35E-05	8,11E-01	5,00E-03	9,76E-01
	5,92E-01	0,00E+00	7,23E-01	0,00E+00	7,50E-01	2,58E-02	9,71E-01
	7,63E-01	1,29E-03	6,76E-01	1,55E-03	6,82E-01	1,18E-01	9,66E-01
	8,98E-01	0,00E+00	6,37E-01	0,00E+00	6,26E-01	4,00E-01	9,63E-01
	9,80E-01	1,18E-01	6,16E-01	1,67E-01	5,96E-01	8,36E-01	9,62E-01
1,00E+00	1,00E+00	6,14E-01	1,00E+00	5,94E-01	1,00E+00	9,62E-01	

<b>PONTOS INTERNOS</b>	<b>x</b>	<b>CO<sub>2</sub> - AMP</b>		<b>CO<sub>2</sub> - DEA</b>		<b>CO<sub>2</sub> - MDEA</b>	
<b>10</b>	1,30E-02	0,00E+00	7,54E-01	0,00E+00	8,42E-01	2,25E-04	9,81E-01
	6,75E-02	1,53E-07	7,52E-01	1,30E-07	8,40E-01	2,70E-04	9,80E-01
	1,60E-01	0,00E+00	7,45E-01	0,00E+00	8,30E-01	5,30E-04	9,80E-01
	2,83E-01	4,32E-06	7,27E-01	3,76E-06	8,07E-01	1,61E-03	9,78E-01
	4,26E-01	0,00E+00	6,95E-01	0,00E+00	7,65E-01	5,86E-03	9,75E-01
	5,74E-01	1,23E-04	6,52E-01	1,15E-04	7,07E-01	2,21E-02	9,72E-01
	7,17E-01	0,00E+00	6,05E-01	0,00E+00	6,44E-01	7,85E-02	9,67E-01
	8,40E-01	2,27E-03	5,62E-01	2,20E-03	5,88E-01	2,36E-01	9,64E-01
	9,33E-01	0,00E+00	5,30E-01	0,00E+00	5,46E-01	5,44E-01	9,62E-01
	9,87E-01	2,62E-01	5,14E-01	3,34E-01	5,25E-01	8,89E-01	9,62E-01
1,00E+00	1,00E+00	5,13E-01	1,00E+00	5,23E-01	1,00E+00	9,62E-01	
<b>12</b>	9,22E-03	0,00E+00	7,28E-01	0,00E+00	8,32E-01	2,23E-04	9,81E-01
	4,79E-02	5,71E-09	7,27E-01	4,09E-09	8,30E-01	2,45E-04	9,81E-01
	1,15E-01	0,00E+00	7,24E-01	0,00E+00	8,25E-01	3,65E-04	9,80E-01
	2,06E-01	1,94E-07	7,13E-01	1,41E-07	8,12E-01	7,93E-04	9,80E-01
	3,16E-01	0,00E+00	6,94E-01	0,00E+00	7,86E-01	2,17E-03	9,78E-01
	4,37E-01	7,36E-06	6,64E-01	5,58E-06	7,47E-01	6,51E-03	9,75E-01
	5,63E-01	0,00E+00	6,26E-01	0,00E+00	6,97E-01	1,99E-02	9,72E-01
	6,84E-01	1,73E-04	5,85E-01	1,40E-04	6,43E-01	5,86E-02	9,69E-01
	7,94E-01	0,00E+00	5,45E-01	0,00E+00	5,91E-01	1,56E-01	9,66E-01
	8,85E-01	2,24E-03	5,13E-01	1,83E-03	5,48E-01	3,54E-01	9,63E-01
9,52E-01	4,45E-03	4,89E-01	1,85E-02	5,17E-01	6,49E-01	9,62E-01	
9,91E-01	4,06E-01	4,78E-01	4,77E-01	5,03E-01	9,20E-01	9,62E-01	
1,00E+00	1,00E+00	4,77E-01	1,00E+00	5,02E-01	1,00E+00	9,62E-01	
<b>14</b>	6,86E-03	0,00E+00	7,18E-01	0,00E+00	8,26E-01	2,20E-04	9,81E-01
	3,58E-02	1,58E-10	7,18E-01	9,45E-11	8,25E-01	2,32E-04	9,81E-01
	8,64E-02	0,00E+00	7,15E-01	0,00E+00	8,22E-01	2,97E-04	9,81E-01
	1,56E-01	6,25E-09	7,09E-01	3,79E-09	8,14E-01	5,07E-04	9,80E-01
	2,42E-01	0,00E+00	6,97E-01	0,00E+00	7,98E-01	1,10E-03	9,79E-01
	3,40E-01	3,03E-07	6,77E-01	1,88E-07	7,73E-01	2,70E-03	9,78E-01
	4,46E-01	0,00E+00	6,49E-01	0,00E+00	7,37E-01	7,02E-03	9,76E-01
	5,54E-01	9,71E-06	6,16E-01	6,31E-06	6,93E-01	1,84E-02	9,73E-01
	6,60E-01	0,00E+00	5,79E-01	0,00E+00	6,46E-01	4,71E-02	9,70E-01
	7,58E-01	1,75E-04	5,43E-01	1,18E-04	5,99E-01	1,13E-01	9,67E-01
	8,44E-01	0,00E+00	5,12E-01	0,00E+00	5,58E-01	2,44E-01	9,65E-01
	9,14E-01	1,81E-03	4,86E-01	2,00E-03	5,25E-01	4,58E-01	9,63E-01
	9,64E-01	3,34E-02	4,69E-01	6,08E-02	5,02E-01	7,24E-01	9,63E-01
	9,93E-01	5,25E-01	4,61E-01	5,86E-01	4,93E-01	9,40E-01	9,62E-01
1,00E+00	1,00E+00	4,60E-01	1,00E+00	4,92E-01	1,00E+00	9,62E-01	

<b>PONTOS INTERNOS</b>	<b>x</b>	<b>CO<sub>2</sub> - AMP</b>		<b>CO<sub>2</sub> - DEA</b>		<b>CO<sub>2</sub> - MDEA</b>	
<b>16</b>	5,30E-03	0,00E+00	7,11E-01	3,66E-14	8,23E-01	2,24E-04	9,80E-01
	2,77E-02	3,41E-12	7,11E-01	1,66E-12	8,23E-01	2,31E-04	9,80E-01
	6,72E-02	0,00E+00	7,10E-01	0,00E+00	8,21E-01	2,69E-04	9,80E-01
	1,22E-01	1,56E-10	7,06E-01	7,72E-11	8,16E-01	3,88E-04	9,80E-01
	1,91E-01	0,00E+00	6,98E-01	0,00E+00	8,06E-01	6,94E-04	9,79E-01
	2,71E-01	9,17E-09	6,85E-01	4,63E-09	7,89E-01	1,44E-03	9,78E-01
	3,59E-01	0,00E+00	6,65E-01	0,00E+00	7,64E-01	3,22E-03	9,76E-01
	4,52E-01	3,87E-07	6,40E-01	2,01E-07	7,31E-01	7,47E-03	9,74E-01
	5,48E-01	0,00E+00	6,11E-01	0,00E+00	6,93E-01	1,74E-02	9,72E-01
	6,41E-01	9,61E-06	5,78E-01	5,18E-06	6,51E-01	3,99E-02	9,69E-01
	7,29E-01	0,00E+00	5,46E-01	0,00E+00	6,09E-01	8,77E-02	9,67E-01
	8,09E-01	1,30E-04	5,17E-01	6,91E-05	5,71E-01	1,79E-01	9,64E-01
	8,78E-01	0,00E+00	4,91E-01	0,00E+00	5,38E-01	3,32E-01	9,63E-01
	9,33E-01	2,76E-03	4,72E-01	5,65E-03	5,13E-01	5,45E-01	9,61E-01
	9,72E-01	7,83E-02	4,58E-01	1,18E-01	4,96E-01	7,79E-01	9,61E-01
	9,95E-01	6,15E-01	4,53E-01	6,66E-01	4,89E-01	9,53E-01	9,61E-01
	1,00E+00	1,00E+00	4,52E-01	1,00E+00	4,89E-01	1,00E+00	9,61E-01
	<b>18</b>	4,22E-03	0,00E+00	6,73E-01	0,00E+00	8,04E-01	2,53E-04
2,21E-02		6,01E-15	6,73E-01	0,00E+00	8,04E-01	2,59E-04	9,27E-01
5,37E-02		0,00E+00	6,72E-01	0,00E+00	8,03E-01	2,86E-04	9,27E-01
9,81E-02		1,93E-12	6,69E-01	7,20E-13	8,00E-01	3,70E-04	9,27E-01
1,54E-01		0,00E+00	6,64E-01	0,00E+00	7,93E-01	5,75E-04	9,26E-01
2,20E-01		1,39E-10	6,56E-01	5,43E-11	7,82E-01	1,04E-03	9,25E-01
2,94E-01		0,00E+00	6,42E-01	0,00E+00	7,65E-01	2,05E-03	9,24E-01
3,74E-01		7,43E-09	6,24E-01	2,96E-09	7,41E-01	4,27E-03	9,21E-01
4,58E-01		0,00E+00	6,00E-01	0,00E+00	7,10E-01	9,07E-03	9,15E-01
5,42E-01		2,49E-07	5,70E-01	1,02E-07	6,72E-01	1,92E-02	9,07E-01
6,26E-01		0,00E+00	5,38E-01	0,00E+00	6,31E-01	4,00E-02	8,98E-01
7,06E-01		4,79E-06	5,06E-01	2,03E-06	5,89E-01	8,01E-02	8,88E-01
7,80E-01		0,00E+00	4,75E-01	0,00E+00	5,49E-01	1,52E-01	8,78E-01
8,46E-01		4,65E-05	4,49E-01	2,79E-05	5,14E-01	2,68E-01	8,71E-01
9,02E-01		1,30E-04	4,26E-01	7,01E-04	4,86E-01	4,33E-01	8,65E-01
9,46E-01		1,11E-02	4,09E-01	2,09E-02	4,64E-01	6,32E-01	8,60E-01
9,78E-01		1,59E-01	3,98E-01	2,07E-01	4,49E-01	8,28E-01	8,57E-01
9,96E-01		7,04E-01	3,94E-01	7,41E-01	4,44E-01	9,65E-01	8,57E-01
1,00E+00	1,00E+00	3,94E-01	1,00E+00	4,44E-01	1,00E+00	8,56E-01	

**Tabela A.2** – Perfis de concentração radial e axial para CO<sub>2</sub> e aminas, calculados a partir dos valores de referência dos parâmetros operacionais e de projeto.

CO <sub>2</sub> – AMP				CO <sub>2</sub> - DEA				CO <sub>2</sub> - MDEA			
Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>
1,19E-03	9,22E-03	0,00E+00	1,00E+00	1,49E-03	9,22E-03	0,00E+00	1,00E+00	5,23E-02	9,22E-03	3,61E-09	1,00E+00
1,19E-03	4,79E-02	4,75E-09	1,00E+00	1,49E-03	4,79E-02	5,04E-09	1,00E+00	5,23E-02	4,79E-02	9,49E-09	1,00E+00
1,19E-03	1,15E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,49E-03	1,15E-01	0,00E+00	1,00E+00	5,23E-02	1,15E-01	3,92E-08	1,00E+00
1,19E-03	2,06E-01	1,56E-07	1,00E+00	1,49E-03	2,06E-01	1,66E-07	1,00E+00	5,23E-02	2,06E-01	5,72E-08	1,00E+00
1,19E-03	3,16E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,49E-03	3,16E-01	0,00E+00	1,00E+00	5,23E-02	3,16E-01	1,65E-06	1,00E+00
1,19E-03	4,37E-01	6,01E-06	1,00E+00	1,49E-03	4,37E-01	6,39E-06	1,00E+00	5,23E-02	4,37E-01	2,49E-06	1,00E+00
1,19E-03	5,63E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,49E-03	5,63E-01	0,00E+00	1,00E+00	5,23E-02	5,63E-01	5,09E-05	1,00E+00
1,19E-03	6,84E-01	1,50E-04	1,00E+00	1,49E-03	6,84E-01	1,59E-04	1,00E+00	5,23E-02	6,84E-01	2,33E-03	9,99E-01
1,19E-03	7,94E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,49E-03	7,94E-01	0,00E+00	1,00E+00	5,23E-02	7,94E-01	5,78E-02	9,97E-01
1,19E-03	8,85E-01	2,38E-03	9,98E-01	1,49E-03	8,85E-01	2,46E-03	9,98E-01	5,23E-02	8,85E-01	2,79E-01	9,96E-01
1,19E-03	9,52E-01	0,00E+00	9,82E-01	1,49E-03	9,52E-01	0,00E+00	9,79E-01	5,23E-02	9,52E-01	6,16E-01	9,95E-01
1,19E-03	9,91E-01	2,43E-01	9,67E-01	1,49E-03	9,91E-01	2,79E-01	9,58E-01	5,23E-02	9,91E-01	9,13E-01	9,94E-01
1,19E-03	1,00E+00	1,00E+00	9,66E-01	1,49E-03	1,00E+00	1,00E+00	9,56E-01	5,23E-02	1,00E+00	1,00E+00	9,94E-01
4,93E-02	9,22E-03	0,00E+00	1,00E+00	1,93E-02	9,22E-03	0,00E+00	1,00E+00	1,83E-01	9,22E-03	4,04E-08	1,00E+00
4,93E-02	4,79E-02	7,12E-09	1,00E+00	1,93E-02	4,79E-02	7,54E-09	1,00E+00	1,83E-01	4,79E-02	5,24E-08	1,00E+00
4,93E-02	1,15E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,93E-02	1,15E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,83E-01	1,15E-01	1,15E-07	1,00E+00
4,93E-02	2,06E-01	2,32E-07	1,00E+00	1,93E-02	2,06E-01	2,47E-07	1,00E+00	1,83E-01	2,06E-01	3,88E-07	1,00E+00
4,93E-02	3,16E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,93E-02	3,16E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,83E-01	3,16E-01	5,33E-06	9,99E-01
4,93E-02	4,37E-01	8,11E-06	9,99E-01	1,93E-02	4,37E-01	8,60E-06	1,00E+00	1,83E-01	4,37E-01	1,95E-04	9,98E-01
4,93E-02	5,63E-01	0,00E+00	9,92E-01	1,93E-02	5,63E-01	0,00E+00	1,00E+00	1,83E-01	5,63E-01	4,32E-03	9,96E-01
4,93E-02	6,84E-01	1,72E-04	9,74E-01	1,93E-02	6,84E-01	1,76E-04	9,98E-01	1,83E-01	6,84E-01	3,48E-02	9,94E-01
4,93E-02	7,94E-01	0,00E+00	9,41E-01	1,93E-02	7,94E-01	0,00E+00	9,83E-01	1,83E-01	7,94E-01	1,35E-01	9,91E-01
4,93E-02	8,85E-01	2,43E-03	9,04E-01	1,93E-02	8,85E-01	2,41E-03	9,47E-01	1,83E-01	8,85E-01	3,40E-01	9,89E-01
4,93E-02	9,52E-01	0,00E+00	8,74E-01	1,93E-02	9,52E-01	0,00E+00	9,08E-01	1,83E-01	9,52E-01	6,41E-01	9,88E-01
4,93E-02	9,91E-01	2,68E-01	8,58E-01	1,93E-02	9,91E-01	3,02E-01	8,86E-01	1,83E-01	9,91E-01	9,18E-01	9,87E-01
4,93E-02	1,00E+00	1,00E+00	8,57E-01	1,93E-02	1,00E+00	1,00E+00	8,84E-01	1,83E-01	1,00E+00	1,00E+00	9,87E-01
1,20E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,99E-01	6,33E-02	9,22E-03	0,00E+00	1,00E+00	3,65E-01	9,22E-03	4,53E-07	9,97E-01

CO <sub>2</sub> – AMP				CO <sub>2</sub> - DEA				CO <sub>2</sub> - MDEA			
Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>
1,20E-01	4,79E-02	6,74E-09	9,99E-01	6,33E-02	4,79E-02	6,89E-09	1,00E+00	3,65E-01	4,79E-02	6,90E-07	9,97E-01
1,20E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,99E-01	6,33E-02	1,15E-01	0,00E+00	1,00E+00	3,65E-01	1,15E-01	2,88E-06	9,97E-01
1,20E-01	2,06E-01	2,20E-07	9,98E-01	6,33E-02	2,06E-01	2,25E-07	1,00E+00	3,65E-01	2,06E-01	2,56E-05	9,97E-01
1,20E-01	3,16E-01	0,00E+00	9,94E-01	6,33E-02	3,16E-01	0,00E+00	1,00E+00	3,65E-01	3,16E-01	2,76E-04	9,95E-01
1,20E-01	4,37E-01	7,82E-06	9,83E-01	6,33E-02	4,37E-01	7,86E-06	9,99E-01	3,65E-01	4,37E-01	2,37E-03	9,93E-01
1,20E-01	5,63E-01	0,00E+00	9,61E-01	6,33E-02	5,63E-01	0,00E+00	9,94E-01	3,65E-01	5,63E-01	1,34E-02	9,91E-01
1,20E-01	6,84E-01	1,73E-04	9,26E-01	6,33E-02	6,84E-01	1,67E-04	9,74E-01	3,65E-01	6,84E-01	5,16E-02	9,87E-01
1,20E-01	7,94E-01	0,00E+00	8,83E-01	6,33E-02	7,94E-01	0,00E+00	9,34E-01	3,65E-01	7,94E-01	1,50E-01	9,84E-01
1,20E-01	8,85E-01	2,47E-03	8,43E-01	6,33E-02	8,85E-01	2,39E-03	8,86E-01	3,65E-01	8,85E-01	3,49E-01	9,82E-01
1,20E-01	9,52E-01	0,00E+00	8,14E-01	6,33E-02	9,52E-01	0,00E+00	8,45E-01	3,65E-01	9,52E-01	6,45E-01	9,81E-01
1,20E-01	9,91E-01	2,83E-01	7,98E-01	6,33E-02	9,91E-01	3,24E-01	8,24E-01	3,65E-01	9,91E-01	9,19E-01	9,81E-01
1,20E-01	1,00E+00	1,00E+00	7,97E-01	6,33E-02	1,00E+00	1,00E+00	8,22E-01	3,65E-01	1,00E+00	1,00E+00	9,81E-01
1,95E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,94E-01	2,27E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,98E-01	5,78E-01	9,22E-03	2,06E-05	9,92E-01
1,95E-01	4,79E-02	6,48E-09	9,93E-01	2,27E-01	4,79E-02	5,72E-09	9,98E-01	5,78E-01	4,79E-02	2,61E-05	9,92E-01
1,95E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,92E-01	2,27E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,97E-01	5,78E-01	1,15E-01	6,13E-05	9,92E-01
1,95E-01	2,06E-01	2,13E-07	9,87E-01	2,27E-01	2,06E-01	1,89E-07	9,94E-01	5,78E-01	2,06E-01	2,39E-04	9,91E-01
1,95E-01	3,16E-01	0,00E+00	9,77E-01	2,27E-01	3,16E-01	0,00E+00	9,87E-01	5,78E-01	3,16E-01	1,10E-03	9,90E-01
1,95E-01	4,37E-01	7,70E-06	9,57E-01	2,27E-01	4,37E-01	6,85E-06	9,69E-01	5,78E-01	4,37E-01	4,80E-03	9,87E-01
1,95E-01	5,63E-01	0,00E+00	9,25E-01	2,27E-01	5,63E-01	0,00E+00	9,35E-01	5,78E-01	5,63E-01	1,78E-02	9,84E-01
1,95E-01	6,84E-01	1,74E-04	8,83E-01	2,27E-01	6,84E-01	1,60E-04	8,85E-01	5,78E-01	6,84E-01	5,63E-02	9,81E-01
1,95E-01	7,94E-01	0,00E+00	8,38E-01	2,27E-01	7,94E-01	0,00E+00	8,29E-01	5,78E-01	7,94E-01	1,54E-01	9,78E-01
1,95E-01	8,85E-01	2,49E-03	7,98E-01	2,27E-01	8,85E-01	2,29E-03	7,77E-01	5,78E-01	8,85E-01	3,52E-01	9,75E-01
1,95E-01	9,52E-01	0,00E+00	7,68E-01	2,27E-01	9,52E-01	0,00E+00	7,39E-01	5,78E-01	9,52E-01	6,47E-01	9,74E-01
1,95E-01	9,91E-01	2,96E-01	7,53E-01	2,27E-01	9,91E-01	3,66E-01	7,20E-01	5,78E-01	9,91E-01	9,20E-01	9,74E-01
1,95E-01	1,00E+00	1,00E+00	7,52E-01	2,27E-01	1,00E+00	1,00E+00	7,18E-01	5,78E-01	1,00E+00	1,00E+00	9,74E-01
2,77E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,78E-01	4,93E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,63E-01	8,05E-01	9,22E-03	1,15E-04	9,86E-01
2,77E-01	4,79E-02	6,30E-09	9,78E-01	4,93E-01	4,79E-02	4,86E-09	9,62E-01	8,05E-01	4,79E-02	1,31E-04	9,86E-01
2,77E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,75E-01	4,93E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,58E-01	8,05E-01	1,15E-01	2,22E-04	9,86E-01
2,77E-01	2,06E-01	2,08E-07	9,68E-01	4,93E-01	2,06E-01	1,64E-07	9,48E-01	8,05E-01	2,06E-01	5,74E-04	9,85E-01
2,77E-01	3,16E-01	0,00E+00	9,52E-01	4,93E-01	3,16E-01	0,00E+00	9,26E-01	8,05E-01	3,16E-01	1,82E-03	9,83E-01
2,77E-01	4,37E-01	7,65E-06	9,26E-01	4,93E-01	4,37E-01	6,29E-06	8,91E-01	8,05E-01	4,37E-01	6,03E-03	9,81E-01

CO <sub>2</sub> – AMP				CO <sub>2</sub> - DEA				CO <sub>2</sub> - MDEA			
Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>
2,77E-01	5,63E-01	0,00E+00	8,88E-01	4,93E-01	5,63E-01	0,00E+00	8,42E-01	8,05E-01	5,63E-01	1,93E-02	9,78E-01
2,77E-01	6,84E-01	1,75E-04	8,43E-01	4,93E-01	6,84E-01	1,55E-04	7,84E-01	8,05E-01	6,84E-01	5,78E-02	9,74E-01
2,77E-01	7,94E-01	0,00E+00	7,97E-01	4,93E-01	7,94E-01	0,00E+00	7,27E-01	8,05E-01	7,94E-01	1,55E-01	9,71E-01
2,77E-01	8,85E-01	2,50E-03	7,57E-01	4,93E-01	8,85E-01	2,14E-03	6,78E-01	8,05E-01	8,85E-01	3,53E-01	9,69E-01
2,77E-01	9,52E-01	0,00E+00	7,28E-01	4,93E-01	9,52E-01	5,02E-03	6,42E-01	8,05E-01	9,52E-01	6,48E-01	9,68E-01
2,77E-01	9,91E-01	3,08E-01	7,14E-01	4,93E-01	9,91E-01	4,10E-01	6,25E-01	8,05E-01	9,91E-01	9,20E-01	9,67E-01
2,77E-01	1,00E+00	1,00E+00	7,13E-01	4,93E-01	1,00E+00	1,00E+00	6,24E-01	8,05E-01	1,00E+00	1,00E+00	9,67E-01
3,69E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,53E-01	8,51E-01	9,22E-03	0,00E+00	8,73E-01	9,89E-01	9,22E-03	2,23E-04	9,81E-01
3,69E-01	4,79E-02	6,18E-09	9,52E-01	8,51E-01	4,79E-02	4,29E-09	8,72E-01	9,89E-01	4,79E-02	2,45E-04	9,81E-01
3,69E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,49E-01	8,51E-01	1,15E-01	0,00E+00	8,67E-01	9,89E-01	1,15E-01	3,65E-04	9,80E-01
3,69E-01	2,06E-01	2,05E-07	9,39E-01	8,51E-01	2,06E-01	1,47E-07	8,53E-01	9,89E-01	2,06E-01	7,93E-04	9,80E-01
3,69E-01	3,16E-01	0,00E+00	9,21E-01	8,51E-01	3,16E-01	0,00E+00	8,27E-01	9,89E-01	3,16E-01	2,17E-03	9,78E-01
3,69E-01	4,37E-01	7,62E-06	8,91E-01	8,51E-01	4,37E-01	5,80E-06	7,88E-01	9,89E-01	4,37E-01	6,51E-03	9,75E-01
3,69E-01	5,63E-01	0,00E+00	8,50E-01	8,51E-01	5,63E-01	0,00E+00	7,37E-01	9,89E-01	5,63E-01	1,99E-02	9,72E-01
3,69E-01	6,84E-01	1,77E-04	8,03E-01	8,51E-01	6,84E-01	1,45E-04	6,81E-01	9,89E-01	6,84E-01	5,86E-02	9,69E-01
3,69E-01	7,94E-01	0,00E+00	7,57E-01	8,51E-01	7,94E-01	0,00E+00	6,27E-01	9,89E-01	7,94E-01	1,56E-01	9,66E-01
3,69E-01	8,85E-01	2,50E-03	7,18E-01	8,51E-01	8,85E-01	1,92E-03	5,82E-01	9,89E-01	8,85E-01	3,54E-01	9,63E-01
3,69E-01	9,52E-01	0,00E+00	6,90E-01	8,51E-01	9,52E-01	1,40E-02	5,50E-01	9,89E-01	9,52E-01	6,49E-01	9,62E-01
3,69E-01	9,91E-01	3,21E-01	6,76E-01	8,51E-01	9,91E-01	4,59E-01	5,35E-01	9,89E-01	9,91E-01	9,20E-01	9,62E-01
3,69E-01	1,00E+00	1,00E+00	6,75E-01	8,51E-01	1,00E+00	1,00E+00	5,34E-01	9,89E-01	1,00E+00	1,00E+00	9,62E-01
4,76E-01	9,22E-03	0,00E+00	9,17E-01	9,74E-01	9,22E-03	0,00E+00	8,39E-01				
4,76E-01	4,79E-02	6,09E-09	9,17E-01	9,74E-01	4,79E-02	4,12E-09	8,38E-01				
4,76E-01	1,15E-01	0,00E+00	9,13E-01	9,74E-01	1,15E-01	0,00E+00	8,32E-01				
4,76E-01	2,06E-01	2,03E-07	9,02E-01	9,74E-01	2,06E-01	1,42E-07	8,19E-01				
4,76E-01	3,16E-01	0,00E+00	8,82E-01	9,74E-01	3,16E-01	0,00E+00	7,93E-01				
4,76E-01	4,37E-01	7,61E-06	8,50E-01	9,74E-01	4,37E-01	5,62E-06	7,54E-01				
4,76E-01	5,63E-01	0,00E+00	8,08E-01	9,74E-01	5,63E-01	0,00E+00	7,04E-01				
4,76E-01	6,84E-01	1,77E-04	7,61E-01	9,74E-01	6,84E-01	1,41E-04	6,49E-01				
4,76E-01	7,94E-01	0,00E+00	7,16E-01	9,74E-01	7,94E-01	0,00E+00	5,97E-01				
4,76E-01	8,85E-01	2,48E-03	6,78E-01	9,74E-01	8,85E-01	1,84E-03	5,54E-01				
4,76E-01	9,52E-01	0,00E+00	6,50E-01	9,74E-01	9,52E-01	1,77E-02	5,23E-01				

CO <sub>2</sub> – AMP				CO <sub>2</sub> - DEA				CO <sub>2</sub> - MDEA			
Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>
4,76E-01	9,91E-01	3,35E-01	6,37E-01	9,74E-01	9,91E-01	4,74E-01	5,08E-01				
4,76E-01	1,00E+00	1,00E+00	6,36E-01	9,74E-01	1,00E+00	1,00E+00	5,07E-01				
6,45E-01	9,22E-03	0,00E+00	8,56E-01								
6,45E-01	4,79E-02	5,96E-09	8,55E-01								
6,45E-01	1,15E-01	0,00E+00	8,51E-01								
6,45E-01	2,06E-01	2,00E-07	8,40E-01								
6,45E-01	3,16E-01	0,00E+00	8,19E-01								
6,45E-01	4,37E-01	7,56E-06	7,87E-01								
6,45E-01	5,63E-01	0,00E+00	7,46E-01								
6,45E-01	6,84E-01	1,77E-04	7,00E-01								
6,45E-01	7,94E-01	0,00E+00	6,56E-01								
6,45E-01	8,85E-01	2,41E-03	6,20E-01								
6,45E-01	9,52E-01	0,00E+00	5,95E-01								
6,45E-01	9,91E-01	3,57E-01	5,82E-01								
6,45E-01	1,00E+00	1,00E+00	5,81E-01								
9,35E-01	9,22E-03	0,00E+00	7,51E-01								
9,35E-01	4,79E-02	5,77E-09	7,50E-01								
9,35E-01	1,15E-01	0,00E+00	7,46E-01								
9,35E-01	2,06E-01	1,95E-07	7,35E-01								
9,35E-01	3,16E-01	0,00E+00	7,16E-01								
9,35E-01	4,37E-01	7,42E-06	6,85E-01								
9,35E-01	5,63E-01	0,00E+00	6,47E-01								
9,35E-01	6,84E-01	1,74E-04	6,05E-01								
9,35E-01	7,94E-01	0,00E+00	5,65E-01								
9,35E-01	8,85E-01	2,28E-03	5,31E-01								
9,35E-01	9,52E-01	3,11E-03	5,08E-01								
9,35E-01	9,91E-01	3,97E-01	4,96E-01								
9,35E-01	1,00E+00	1,00E+00	4,95E-01								
9,97E-01	9,22E-03	0,00E+00	7,29E-01								
9,97E-01	4,79E-02	5,71E-09	7,28E-01								
9,97E-01	1,15E-01	0,00E+00	7,25E-01								

CO <sub>2</sub> – AMP				CO <sub>2</sub> - DEA				CO <sub>2</sub> - MDEA			
Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>	Z	X	Y <sub>A</sub>	Y <sub>B</sub>
9,97E-01	2,06E-01	1,94E-07	7,14E-01								
9,97E-01	3,16E-01	0,00E+00	6,95E-01								
9,97E-01	4,37E-01	7,36E-06	6,65E-01								
9,97E-01	5,63E-01	0,00E+00	6,27E-01								
9,97E-01	6,84E-01	1,73E-04	5,86E-01								
9,97E-01	7,94E-01	0,00E+00	5,46E-01								
9,97E-01	8,85E-01	2,25E-03	5,14E-01								
9,97E-01	9,52E-01	4,38E-03	4,90E-01								
9,97E-01	9,91E-01	4,06E-01	4,79E-01								
9,97E-01	1,00E+00	1,00E+00	4,78E-01								

**OBSERVAÇÃO:**

A diferença encontrada na quantidade de posições axiais, ao longo das quais os perfis de concentração foram calculados para cada par CO<sub>2</sub>-amina, decorre da característica de controle auto-adaptado do tamanho do passo de integração, inerente à aplicação do método numérico de Michelsen, para a solução do sistema de EDO's do modelo matemático.