

## REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub> DE CORRENTES DO GÁS NATURAL POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS E CERÂMICAS BREVE ANÁLISE COMPARATIVA DE SUAS PROPRIEDADES

João Victor Santos Macena; Jade Spinola Ávila; Gabriel de Veiga Cabral Malgaresi

<sup>1</sup> Bolsista; Iniciação científica; [jvsmacena@gmail.com](mailto:jvsmacena@gmail.com)

<sup>2</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador - BA; [Gabriel.malgaresi@fieb.org.br](mailto:Gabriel.malgaresi@fieb.org.br);

[Jade.avila@fieb.org.br](mailto:Jade.avila@fieb.org.br).

### RESUMO

O estudo de tecnologias eficientes, sustentáveis e financeiramente rentáveis é o que desenvolve a ciência industrial e seus processos. A queima do gás natural vem se tornando alternativa para países conseguirem adotá-lo como principal matriz energética, uma vez que, possui alto rendimento, maior praticidade e combustão mais limpa quando comparado a outros combustíveis fósseis, apesar de ainda emitirem gases de efeito estufa e outros poluentes limitados pelo Protocolo de Kyoto. Neste contexto, membranas poliméricas surgem como a grande tecnologia eficiente e sustentável, mas que pode apresentar problemas de instabilidade química devido às altas concentrações de CO<sub>2</sub>, incentivando a procura por membranas cerâmicas que são mais resistentes. Portanto, neste trabalho são realizadas análises comparativas em relação as principais propriedades físico-químicas e os fenômenos das membranas poliméricas e cerâmicas para o processo de separação de CO<sub>2</sub> do gás natural.

**PALAVRAS-CHAVE:** “CO<sub>2</sub>”, “gás natural”, “membrana cerâmica”, “membrana polimérica”.

### 1. INTRODUÇÃO

O gás natural é uma fonte de energia não renovável, gerada pela degradação da matéria orgânica, assim como o petróleo, ou até mesmo através da produção do óleo associado. Apesar de possuir contaminantes em sua composição, apresenta menor impacto ambiental na geração de energia comparado aos outros combustíveis fósseis, maior praticidade e a alta eficiência energética.<sup>1</sup> A demanda pela utilização do gás natural está em constante crescimento nos últimos trinta anos, chegando em mais de 24% da energia primária total do planeta, uma vez que países buscam substituição da matriz energética devido aos seus impactos.<sup>1</sup> A partir da ampliação da utilização do gás natural, acordos ambientais em escala global como o Protocolo de Kyoto, foram empregados para que a emissão de gases do efeito estufa fosse controlada.<sup>2</sup> Portanto, o ajuste dos teores de contaminantes são necessários devido às exigências da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP conforme resolução N° 17, DE 18.3.2015.

O gás natural é definido como uma mistura gasosa constituída por hidrocarbonetos parafínicos majoritariamente por metano e etano, além de hexano, nitrogênio, vapor d'água e alguns contaminantes como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.<sup>3</sup> A presença de contaminantes no gás natural impactam na sua performance energética e contribuem para a emissão de poluentes como o CO<sub>2</sub> que é o principal agente do efeito estufa e aquecimento global, e o H<sub>2</sub>S que gera ácido sulfúrico na interação da com o vapor d'água.<sup>4</sup> Assim, em regiões como a do Pré-sal, onde o gás natural é encontrado em alto teor de CO<sub>2</sub> (podendo chegar em até 40%), os métodos de separação desses contaminantes são determinantes para a viabilidade do processo, visto que tais teores devem se enquadrar nas normas da ANP.<sup>5</sup>

Métodos de tratamento ou remoção de contaminantes do gás natural como absorção, adsorção, separação por membranas e destilação criogênica tem como finalidade remover CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e outros poluentes para ajustar teores conforme as normas.<sup>6</sup> Membranas são definidas como uma interface de pequena espessura que limita a permeação de espécies químicas, e o seu processo de separação vem sendo destaque na remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural em relação aos demais métodos, por requerer menos energia, ocupar menos espaço, possuir menor custo de produção e necessidade de manutenção, sendo mais adotada pelas indústrias por apresentarem grande eficiência de separação e versatilidade.<sup>6</sup>

Para separação do CO<sub>2</sub>, as primeiras membranas sintetizadas foram as constituídas por material polimérico, que são muito utilizadas atualmente por possuírem baixo custo, praticidade de uso e boa eficiência na separação de CO<sub>2</sub>, porém apresentam o efeito autodestrutivo de plastificação devido à interação do CO<sub>2</sub> com o polímero.<sup>7</sup> Portanto, em regiões de produção do Pré-sal, membranas poliméricas apresentam uma desvantagem tecnológica devido as condições de processo, contribuindo no desenvolvimento de um novo tipo de membrana que operacionalize em alta pressão e temperatura, apresente maior estabilidade química e boa seletividade, como as membranas inorgânicas (cerâmicas).<sup>8</sup> Deste modo, este artigo tem como objetivo,

apresentar uma análise comparativa das propriedades das membranas poliméricas e cerâmicas, destacando as principais diferenças entre elas.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste artigo se baseia na ampla pesquisa sobre tecnologia de membranas que removem o  $CO_2$  do gás natural. Neste contexto, as membranas poliméricas e inorgânicas, foram abordadas, no intuito de estudar o fenômeno de separação gasosa analisando as propriedades de cada tipo de membrana, o modelo fenomenológico e as condições de mercado.

Preliminarmente, a pesquisa foi direcionada à fenomenologia do processo, embasada nas propriedades de mecanismo de transporte, variáveis de processo e suas respectivas relações matemáticas, que contribuíram em de melhores interpretações sobre o sistema.

Para construção da pesquisa, foram coletadas informações de artigos sobre os diferentes tipos de mecanismos e membranas através do Google Acadêmico e Scopus.

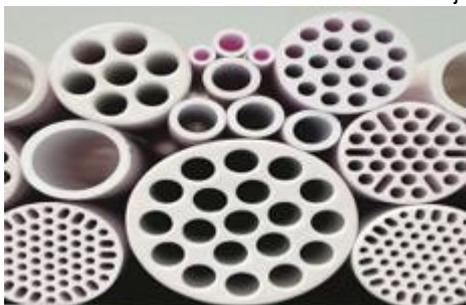
A síntese de membranas foi acelerada em meados da década de 1980, quando as membranas poliméricas foram introduzidas no mercado como tecnologia de separação de gás em larga escala.<sup>2</sup> As mais básicas, nomeadas de simétricas, apresentam grande fragilidade a efeitos de plastificação, pois consistem em uma fina camada densa (não porosa) que a torna ainda mais vulnerável a condições severas de concentração de  $CO_2$ , temperatura e pressão.<sup>9</sup>

Membranas poliméricas possuem eficaz desempenho na separação de  $CO_2$ , é de baixo custo e uso prático, porém são acompanhadas de propriedades de degradação química devido a concentração de  $CO_2$  que inviabilizam o seu uso em processos de o gás é submetido à pressão e temperatura críticas.<sup>7</sup> Ao longo do desenvolvimento dos processos de separação de gás e aumento das condições de temperatura e pressão, as membranas poliméricas sofreram com a queda da sua eficiência, uma vez que apresentaram problemas de incrustação, compactação, instabilidade térmica e obviamente, a plastificação.<sup>2</sup> Dessa forma, membranas inorgânicas tem sido valorizadas comercialmente, pois apesar de serem mais caras, apresentam grande resistência a pressão e temperatura, estabilidade química, capacidade de regeneração além de características afinidade de adsorção com o  $CO_2$  que aumentam a sua seletividade.<sup>4</sup>

Membranas inorgânicas se destacam na separação de gás por terem poros de tamanho apropriado, sendo capazes de realizar através de peneiramento molecular, e apresentam grande seletividade de  $CO_2$  sobre  $CH_4$  devido à sua afinidade com material constituinte.<sup>7</sup> Portanto, apresentam estruturas porosas bastante eficientes para operações em condições críticas devido a sua integridade estrutural, com alta eficiência de separação de  $CO_2$ .<sup>10</sup>

Buscando otimização da eficiência do processo, a tecnologia de separação por membrana em arranjo tubular foi proposta (como ilustrado na figura 1) adicionando defletores para que o gás fosse contatado à membrana verticalmente, garantindo que houvesse menos desperdício e podendo obter uma transferência de massa mais efetiva.<sup>11</sup>

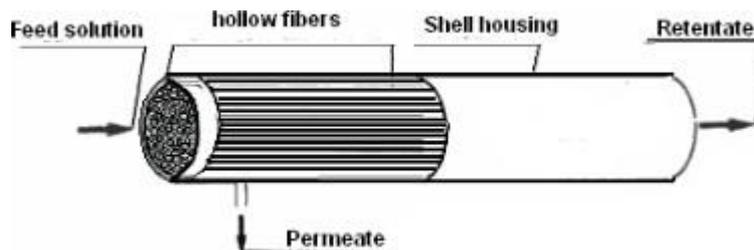
Figura 1: Modelos de membrana cerâmica em arranjo tubular.



Fonte: <https://cfileonline.org/>

Particularmente, as moléculas de gás que atravessam a membrana polimérica, são conduzidas pelo mecanismo de solução-difusão, onde está presente a interface entre o interior da membrana ou o casco de um sistema de corrente cruzada, modulada em espiral, ou em fibra oca exposta pela figura 2.<sup>12</sup>

Figura 2: Processo de membranas poliméricas arranjadas em fibra oca.



Fonte: (Yang et al., 2013).<sup>13</sup>

Os sistemas de separação das membranas poliméricas e cerâmicas apresentam mesma configuração de escoamento, onde o transporte ocorre por uma diferença de pressão, geradora da força motriz necessária para guiar o gás para a direção da membrana em um módulo de corrente cruzada.<sup>11</sup> Porém divergem nos mecanismos de transporte já que as poliméricas densas seguem a solução-difusão, onde é baseado na Lei de Fick de transferência de massa, e definido pela dissolução do gás de alimentação no material da membrana, seguido da difusão de moléculas no seu interior em função do tempo e a favor do gradiente de concentração.<sup>14</sup> Já as membranas cerâmicas, possuem morfologia porosa, que limitam a permeabilidade de espécies através do peneiramento molecular e difusão de Knudsen, e especialmente no caso da separação de CO<sub>2</sub>, sua superfície admite afinidade de adsorção por moléculas de CO<sub>2</sub>, promovendo mais concentração do mesmo na corrente de permeado, e seletividade ao processo.<sup>15</sup>

## 5. REFERÊNCIAS

1. ECONOMIDES, Michael J.; WOOD, David A. **The state of natural gas**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2009.
2. BASU, A. et al. **A review of separation of gases using membrane systems**. Petroleum science and technology, 2004.
3. SANTOS, Ronney José Oliveira et al. **Gás Natural: Cenário da Produção e Processos de Tratamento**. 2021
4. LI, Shiguang; FALCONER, John L.; NOBLE, Richard D. **SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation**. Journal of Membrane Science, 2004.
5. BLESER, Cristina Simão et al. **Análise de alternativas de separação para a remoção de CO<sub>2</sub> de gás natural no contexto do pólo pré-sal**. 2011.
6. TABE-MOHAMMADI, Abdulreza. **A review of the applications of membrane separation technology in natural gas treatment**. Separation science and technology, 1999.
7. NAKAO, Shin-ichi et al. **Advanced CO<sub>2</sub> capture technologies: absorption, adsorption, and membrane separation methods**. Springer, 2019.
8. ZHANG, Heng et al. **Study on the performance of CO<sub>2</sub> capture from flue gas with ceramic membrane contactor**. Separation and Purification Technology, 2021.
9. PINNAU, I. F. B. D.; FREEMAN, B. D. **Formation and modification of polymeric membranes: overview**. 2000.
10. SEBASTIÁN, Víctor et al. **Zeolite membrane for CO<sub>2</sub> removal: Operating at high pressure**. Journal of Membrane Science, 2007.
11. LEE, Hong Joo et al. **Study on CO<sub>2</sub> absorption performance of lab-scale ceramic hollow fiber membrane contactor by gas/liquid flow direction and module design**. Separation and Purification Technology, 2019.
12. ZHANG, Yuan et al. **Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review**. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013.
13. YANG, Xing et al. **Membrane module design and dynamic shear-induced techniques to enhance liquid separation by hollow fiber modules: a review**. Desalination and Water Treatment, 2013.
14. WIJMANS, Johannes G.; BAKER, Richard W. **The solution-diffusion model: a review**. Journal of membrane science, 1995.
15. GARCIA-FAYOS, Julio et al. **Gas separation ceramic membranes**. In: Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage. Elsevier, 2020.