UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Modelagem Matemática e Simulação Computacional do Processo de Absorção de CO_2 em Módulos de Membrana

Autor: Victor Antonio de Deus Armellini
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.

Campinas - São Paulo
Agosto / 2010

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

Ar55m

Armellini, Victor Antonio de Deus
Modelagem matemática e simulação computacional do processo de absorção de CO2 em módulos de membrana / Victor Antonio de Deus Armellini. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Membranas. 2. Diferenças finitas. 3. Gases - Absorção e adsorção. 4. Dióxido de carbono. I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Mathematical modeling and computer simulation of CO2 absorption process in membrane modules
Palavras-chave em Inglês: Membranes, Finite difference, Gases - Absorption and adsorption, Carbon dioxide
Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Leila Peres, Eliana Luci Ligero
Data da defesa: 25/08/2010
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

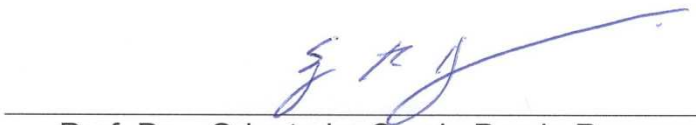
Dissertação de Mestrado defendida por Victor Antonio de Deus Armellini e aprovada em 25 de Agosto de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. - Orientador Sergio Persio Ravagnani

Profª. Drª. Leila Peres

Profª. Drª. Eliana Luci Ligero

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Victor Antonio de Deus Armellini e aprovada pela banca examinadora em 25 de Agosto de 2010.



Prof. Dr. - Orientador Sergio Persio Ravagnani

AGRADECIMENTOS

A CAPES, pela concessão de bolsa de estudos;

Ao professor Sergio Ravagnani, pela orientação e por confiar em minha capacidade;

A Unicamp, através da Faculdade de Engenharia Química, pela oportunidade de desenvolver minha formação acadêmica;

Ao meu pai, Riberto, que deve me desculpar por colocá-lo aqui como meu herói, pois não existe palavra capaz de demonstrar o que representa em minha vida;

A minha mãe, Selma, por ser o ponto de referência do nosso lar, luz que sempre apontou meus passos para o melhor caminho;

Aos meus irmãos, Danilo e Pedro, que eu amo profundamente por terem me dado a oportunidade de ser pai, antes mesmo de ter um filho;

A toda minha família, aqui representados por minha Vó Helena e Vó Lourdes, exemplos de determinação, caráter e luta pela vida.

Ao Paulo, irmão que Deus me deu na forma de amigo, que chorou e sorriu comigo durante essa caminhada, além de me presentear com toda uma família;

A minha noiva, Elisa, meu eterno amor, por dar sentido à minha vida, por me tornar verdadeiramente feliz e me fazer sonhar com um futuro ao seu lado.

A Deus, por colocar todas essas pessoas no meu caminho.

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus...

...muito, nos aproxima."

Louis Pasteur

RESUMO

A emissão de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, quando realizada em larga escala, é considerada como a mais séria causa de problemas ambientais a nível mundial. Devido à atual conscientização mundial em torno do assunto, as indústrias responsáveis estão reduzindo a emissão mediante a captura do gás, normalmente realizada através da absorção do poluente em solventes específicos. Os equipamentos mais comuns, que permitem o contato entre o gás e o solvente, são as colunas de borbulhamento, *spray* ou recheio. Porém, seu uso apresenta desvantagens que comprometem sua operação, tais como, formação de espuma e dispersão das fases. Frente às desvantagens existentes nos equipamentos convencionais, foram desenvolvidos os módulos de membrana, considerados equipamentos mais adequados para o contato e captura do CO_2 pelos solventes. Devido à ausência de trabalhos em condições operacionais mais realistas utilizando módulos de membrana, o presente estudo buscou realizar a modelagem e simulação do processo de absorção de CO_2 em módulos de membrana, utilizando como solventes o 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA). A modelagem matemática foi concebida através da adaptação das equações de balanço de massa, capazes de representar numericamente o processo em estudo. Com a intenção de resolver numericamente as equações foi aplicado o método das diferenças finitas de Crank-Nicholson, por fim, buscou-se a implementação de um algoritmo computacional, baseado em linguagem Fortran, para resolver o problema e simular o processo de absorção química de CO_2 em módulos de membrana. Inicialmente as simulações foram conduzidas com o intuito de avaliar a estabilidade do método numérico adotado, quanto ao processo em estudo. Após a constatação da estabilidade do método proposto, foi conduzido um estudo para determinar a quantidade ideal de pontos a serem utilizados na discretização. Os resultados obtidos através da simulação tem um comportamento condizente com valores previstos pela teoria. Finalmente, o processo de absorção foi simulado utilizando AMP, DEA e MDEA, onde se verificou que as maiores taxas de absorção de CO_2 foram obtidas com o uso de AMP como solvente reativo.

Palavras-Chave: *Membranas, Diferenças finitas, CO_2 - Absorção*

ABSTRACT

The emission of carbon dioxide (CO_2), when performed on a large scale, is considered the most serious cause of environmental problems worldwide. Due to the current global awareness around the subject, the industries are responsible for reducing emissions by capturing the gas, usually performed by absorption of the pollutant by specific solvents. The most common equipment, which allow contact between gas and solvent are the bubble, spray or fixed bed columns. However, its use has disadvantages that undermine its operation, such as foam formation and phase dispersion. Due the disadvantages existing in conventional equipment, were developed membrane modules, considered the most appropriate equipment for the contact and capture of CO_2 by solvents. Due to lack of work in more realistic operating conditions using membrane modules, this study sought to do the modeling and simulation of the process of absorption of CO_2 in membrane modules, using the solvent as 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), diethanolamine (DEA) and metildietanolamina (MDEA). The mathematical model was designed by adjusting the balance equations of mass, capable to represent numerically the process under study. To solve numerically the equations was applied the method of finite difference Crank-Nicholson, finally, we sought to implement an algorithm based on Fortran, to solve the problem and simulate the process of chemical absorption of CO_2 into modules membrane. Initially the simulations were conducted in order to assess the stability of the numerical method adopted. After verifying the stability of the proposed method, we designed a study to determine the ideal amount of points to be used in the discretization. Soon after, the validity of the simulator was verified by comparing its results with values predicted by theory. Finally, the absorption process was simulated using AMP, DEA and MDEA, and the highest rates of CO_2 absorption were calculated, with the use of AMP as a reactive solvent.

Keywords: *Membranes, Finite Difference, CO_2 Absorption*

Sumário

I INTRODUÇÃO.....1
1.1 Introdução, Motivação e Objetivos.....1
1.2 Estrutura da Dissertação.....3

II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....5
2.1 Introdução.....5
2.2 Absorção Gasosa.....6
2.3 Separação com Membranas.....6
2.3.1 Membranas.....7
2.3.2 Materiais para Membranas.....8
2.3.3 Módulos de Membrana.....9
2.3.4 Vantagens dos Módulos de Membrana.....12
2.3.5 Operação dos Módulos de Membrana.....14
2.4 Absorção em Módulos de Membranas.....16
2.4.1 Transferência de Massa.....17
2.4.2 Solventes para Absorção de CO2 21
2.4.3 Mecanismos e Taxas de Reação.....24

III MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....27
3.1 Introdução.....27
3.2 Desenvolvimento do Modelo.....28
3.2.1 Equacionamento.....29
3.2.2 Equações Diferenciais e Condições de Contorno.....33
3.2.3 Fluxos e Taxas de Absorção.....36
3.3 Solução Numérica do Modelo.....39

3.3.1 Discretização.....39
3.3.2 Método das Diferenças Finitas.....42
3.3.3 Sistema de Equações.....44
3.4 Algoritmo Computacional.....49

IV SIMULAÇÃO E RESULTADOS.....51
4.1 Introdução.....51
4.2 Parâmetros Envolvidos no Modelo.....52
4.3 Interpetrando os Resultados da Simulação.....54
4.4 Resultados e Discussão.....55
4.4.1 Estabilidade do Método Numérico.....55
4.4.2 Análise do Tamanho do Passo.....60
4.4.3 Validação do Simulador.....65
4.4.4 Análise da Eficiência das Aminas.....72

V CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....77
5.1 Conclusões.....77
5.2 Sugestões.....79

NOMENCLATURA

$A_{s,f}$	Área superficial das fibras ocas	[m^2]
C_A	Concentração molar de CO_2 na fase líquida	[mol m^{-3}]
C_B	Concentração molar de amina na fase líquida	[mol m^{-3}]
C_{Ag}	Concentração molar de CO_2 no seio da fase gasosa	[mol m^{-3}]
$C_{A,int}$	Concentração molar interfacial de CO_2 na fase líquida	[mol m^{-3}]
$C_{Ag,int}$	Concentração molar interfacial de CO_2 na fase gasosa	[mol m^{-3}]
$C_{B,0}$	Concentração molar inicial de amina na solução aquosa	[mol m^{-3}]
C_W	Concentração molar de água	[mol m^{-3}]
D_A	Coeficiente de difusão de CO_2 na fase líquida	[m^2 s^{-1}]
D_B	Coeficiente de difusão da amina na fase líquida	[m^2 s^{-1}]
d_p	Diâmetro dos poros	[m]
J_A	Fluxo molar local de CO_2 absorvido	[mol m^{-2} s^{-1}]
$<J_A>$	Fluxo molar médio de CO_2 absorvido	[mol m^{-2} 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}	Coeficiente de transferência de massa externa	[m s^{-1}]
K_G	Coeficiente de transferência da fase gasosa	[m s^{-1}]
K_L	Coeficiente de transferência da fase líquida	[m s^{-1}]
K_M	Coeficiente de transferência da membrana	[m s^{-1}]
K_O	Coeficiente de transferência global	[m s^{-1}]
L_f	Comprimento de uma fibra da membrana	[m]
m	Coeficiente de distribuição de concentração interfacial de CO_2 entre as fases líquida e gasosa no equilíbrio	CA / CAg
N_f	Número de fibras no feixe da membrana	
P	Pressão de operação	[atm]

PE	Polietileno	
PP	Polipropileno	
PTFE	Politetrafluoretileno	
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno	
r	Coordenada radial	[m]
$r_{i,f}$	Raio interno das fibras	[m]
R_i	Taxa de reação entre CO_2 e aminas:	
	- para AMP e DEA	[mol m^{-3} s^{-1}]
	- para MDEA	[mol m^{-2} s^{-1}]
T	Temperatura de operação	[K]
u_L	Velocidade média de escoamento da fase líquida	[m s^{-1}]
u_z	Velocidade de escoamento axial da fase líquida	[m s^{-1}]
$<W_A>$	Taxa molar média de CO_2 absorvido	[mol s^{-1}]
Z	Coordenada axial	[m]

I

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução, Motivação e Objetivos

Dióxido de carbono (CO_2), um gás notoriamente ácido, é gerado principalmente a partir de processos industriais que utilizam combustíveis fósseis. Sua emissão na atmosfera, quando realizada em larga escala, é considerada como a mais séria causa de problemas ambientais a nível mundial. Dentre os mais graves efeitos ambientais relacionados à emissão de CO_2, destaca-se o efeito estufa e suas consequências a médio e longo prazo, como o aquecimento global, enchentes, secas, tempestades violentas, elevação do nível dos oceanos, entre outros fenômenos ainda em estudo (RANGWALA, 1996; LI e TEO, 1998; FRENI et al., 2004).

Para tratar do problema do efeito estufa e suas possíveis consequências sobre a humanidade, foram realizadas conferências e estabelecidos protocolos com a intenção de estabelecer acordos internacionais, de forma a reduzir a emissão dos gases que provocam o efeito estufa. A Conferência das Partes realizada em Quioto em 1997 destaca-se como uma das mais importantes, uma vez que durante sua realização foi estabelecido um acordo, conhecido como Protocolo de Quioto, onde se encontram definidas metas de redução da emissão dos gases responsáveis pelo efeito estufa. O Protocolo criou também o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). A idéia do MDL consiste em que cada tonelada de CO_2 deixada de ser emitida, ou retirada da atmosfera por um país em desenvolvimento, poderia ser negociada no mercado mundial através de Certificados de Emissões Reduzidas (CER) (ROCHA, 2003).

Portanto, visto que as emissões de CO_2 resultam em alterações climáticas de abrangência global, existe uma conscientização mundial em torno do assunto no sentido de reduzir e/ou eliminar os níveis de emissão atmosférica desse poluente gasoso. Além disso, a criação dos Certificados de Emissões Reduzidas, tornaram o interesse sobre o assunto muito maior, devido ao comércio que se criou em função da negociação do CO_2. Desta forma, os países e indústrias responsáveis pela emissão, estão investindo cada vez mais em processos conduzidos sob uma maior responsabilidade ambiental (RASCOL et al., 1996; LI e TEO, 1998; MAVROUDI et al., 2003).

Os processos mais comuns destinados à captura de CO_2 acontecem mediante a absorção reativa do gás em solventes específicos. Normalmente, esse processo deve acontecer dentro de equipamentos que permitam que a corrente gasosa entre em contato com a solução absorvedora. Os equipamentos mais utilizados são variações de algum tipo de torre, coluna ou vaso de mistura, porém a dispersão das fases nesses equipamentos promove conhecidos problemas operacionais tais como, inundação da coluna, formação de espuma, entre outros, os quais comprometem sua operação. Na busca por equipamentos mais adequados para este tipo de operação surgiram os módulos de membranas que apresentam vantagens como elevada área interfacial, flexibilidade operacional, natureza modular, baixo consumo de energia, entre outros (LI e TEO, 1998; KIM e YANG, 2000; LEE et al., 2001; FRENI et al., 2004; MONTIGNY et al., 2005).

Por princípio, o conhecimento sobre o processo de absorção de CO_2 em módulos de membrana pode ser alcançado a partir de sua correta modelagem matemática e simulação computacional, o qual será o objetivo geral do presente trabalho. Inicialmente, será apresentada a teoria e revisão da literatura, necessárias para o desenvolvimento de um modelo matemático capaz de representar ou imitar, o processo em estudo. As equações matemáticas geradas a partir da modelagem foram integradas ao método numérico das diferenças finitas, de forma que sua resolução fosse possível. Por fim, realizou-se a implementação de um aplicativo computacional escrito em linguagem Fortran para realizar os cálculos e simular o processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas.

Portanto, através da modelagem e simulação do processo de absorção de dióxido de carbono em módulos de membrana, apresentados neste trabalho, tenciona-se representar este sistema para reforçar o conhecimento sobre esta nova tecnologia. O conhecimento adquirido servirá como subsídio para a implementação do processo, viabilizando cada vez mais a sua aplicação em dimensões laboratorial e industrial.

1.2 Estrutura da Dissertação

A dissertação apresentada está estruturada em cinco capítulos principais de onde se ramificam subcapítulos. A divisão foi feita com a finalidade de organizar a dissertação facilitando sua leitura e compreensão. As abordagens referentes a cada capítulo são tratadas a seguir:

Capítulo 1: Introdução abordada neste capítulo com breve discussão sobre o trabalho, motivação e objetivos, além da estrutura organizacional da dissertação.

Capítulo 2: Refere-se à teoria e a revisão bibliográfica, onde são abordados a absorção gasosa em conjunto com a tecnologia de membranas, através dos quais são estudados os mecanismos reacionais necessários para a correta modelagem do processo de absorção gasosa em módulos de membranas.

Capítulo 3: Apresenta o desenvolvimento do modelo matemático, feito com base em suposições previamente adotadas, além do equacionamento dos princípios físico-químicos capazes de descrever o processo. São apresentados, em detalhes, os métodos numéricos empregados e as adaptações das equações para que sua resolução seja possível. Por fim, é apresentada a estratégia de solução numérico-computacional para o desenvolvimento do

algoritmo base do aplicativo computacional desenvolvido para a simulação do processo em estudo.

Capítulo 4: Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados das simulações realizadas, com a intenção de analisar e validar a aplicação do método numérico proposto. As simulações também foram conduzidas para a realização do estudo dos principais efeitos do sistema, referentes a cada uma das aminas utilizadas no presente estudo.

Capítulo 5: A parte final do trabalho contém as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Os principais processos destinados à captura de dióxido de carbono disponíveis atualmente são: adsorção, absorção, métodos criogênicos e separação com membranas. Dentre as técnicas apresentadas, a absorção é a mais utilizada devido à alta taxa de remoção de CO_2 e elevada pureza do componente absorvido. A absorção ocorre através do contato entre uma corrente de gás e outra corrente de líquido, possibilitando desta forma, a transferência de um componente gasoso à fase absorvente (ASTARITA, 1967; GÖTTLICHER e PRUSCHEK, 1997; KIM e YANG, 2000; FRENI et al., 2004).

Na busca por processos mais eficientes e flexíveis para a captura de CO_2, foram criados processos híbridos onde se combinam duas ou mais técnicas já conhecidas, unindo desta forma, as vantagens dos processos escolhidos. Com base neste princípio, dentre as tecnologias em ascensão, destaca-se a absorção em módulos de membranas onde são combinadas duas das principais técnicas já mencionadas: absorção gasosa e separação com membranas (LI e TEO, 1998; KIM e YANG, 2000; LEE et al., 2001; KUMAR, et al., 2003; MAVROUDI et al., 2003; HOFF et al., 2004).

2.2 Absorção Gasosa

A absorção de gases baseia-se em uma operação padrão, onde a corrente gasosa, normalmente em contracorrente, é posta em contato com a solução absorvedora, este contato irá permitir a transferência de um componente gasoso a fase absorvente. A absorção gasosa pode ser física, quando ocorre devido à diferença de solubilidade, ou química, quando ocorre mediante uma ou mais reações químicas entre as espécies, sendo esta última, a absorção tratada neste trabalho. Entre os equipamentos utilizados para esta operação, encontramos as colunas de recheio, de *spray* ou de borbulhamento (ASTARITA, 1967; GABELMAN e HWANG, 1999).

As principais desvantagens dos equipamentos convencionais se devem à interpenetração das fases, ou seja, o líquido em contato direto com o gás causa sérias dificuldades operacionais, tais como formação de espuma/emulsão, inundação e canalização do escoamento líquido. Além disso, a implementação de torres e colunas de absorção envolvem elevados custos operacionais e de projeto, sendo esta uma restrição que pode inviabilizar a sua implementação (GABELMAN e HWANG, 1999; WANG et al., 2004). Face às desvantagens apresentadas pelos equipamentos convencionais de contato gás-líquido, foram desenvolvidos equipamentos alternativos destinados à captura de CO_2 de forma a aumentar sua viabilidade, como é o caso dos módulos de membranas (MAVROUDI et al., 2003).

2.3 Separação com Membranas

A partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT et al., 2006).

2.3.1 Membranas

De um modo geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases, permitindo a passagem preferencial de determinadas substâncias, logo, são utilizadas em processos de separação. Elas são predominantemente produzidas de materiais poliméricos, sendo os derivados celulósicos, as polissulfonas, poliamidas e poliimidas as mais comuns, quando se trata de separação gasosa. (SPILLMAN, 1989; MULDER, 1991). Em membranas, o material que permeia através dela é denominado permeado e a fração retida é denominada concentrado, como pode ser visto pela Figura 2.1 a seguir:

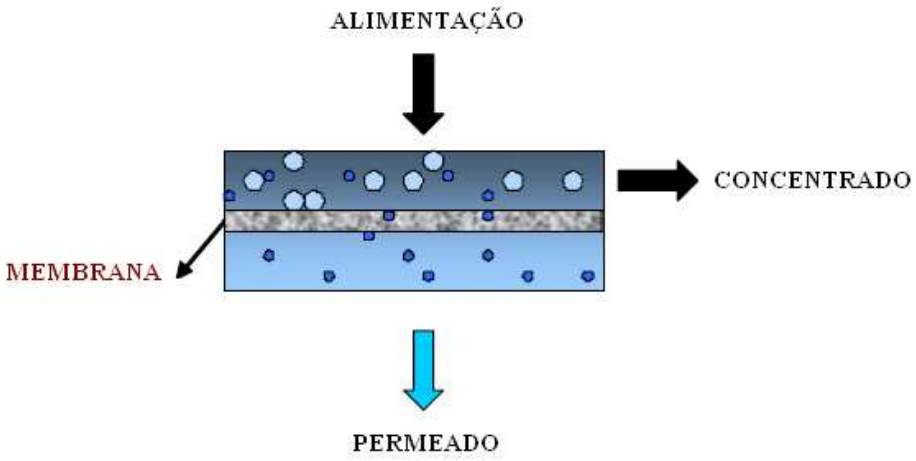


Figura 2.1 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas. (BAKER, 2004, Modificado)

Os Processos de Separação com Membranas (PSM), apesar da discriminação inicial, atingiram o status de processos eficientes, flexíveis e comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia. Dentre as vantagens, destacam-se a economia de energia, pois na maioria dos casos promovem a separação sem que ocorra mudança de fase; seletividade, já que em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa de separação; separação de compostos termolábeis, pois são operados à temperatura ambiente; simplicidade de operação e escalonamento, pois são modulares e não intensivos em mão de obra (HABERT et al., 2006).

O modo de permeação de uma membrana depende da sua morfologia, assim, para os processos de absorção gasosa, são preferidas membranas com estruturas porosas. As membranas porosas contém lacunas grandes comparadas às dimensões moleculares, nestas membranas os poros são interconectados, formando canais que interligam as duas superfícies do filme. O transporte de massa se dá através dos poros em consequência de uma diferença de pressão, concentração ou potencial elétrico. A estrutura dos poros determina a permeabilidade, e a seletividade se dá basicamente pela forma relativa e tamanho das moléculas de soluto ou partículas, comparados com os poros da membrana.

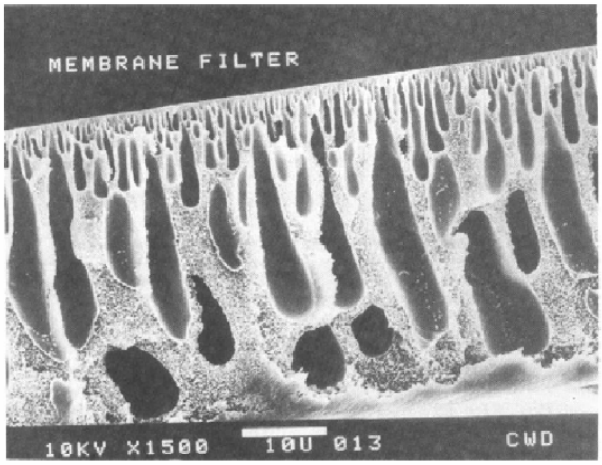


Figura 2.2 – Micrografia da seção transversal de uma membrana porosa.
(CHERYAN, 1998)

2.3.2 Materiais para Membranas

A escolha do material polimérico utilizado é fator primordial no desenvolvimento de membranas. O material polimérico deverá manter as suas características de estabilidade, em longo prazo, para que o uso da membrana seja viável economicamente. Dentre os principais fatores que deverão ser levados em consideração numa seleção podemos citar (AMARAL, 2009):

Propriedades hidrofóbicas e hidrófilas: o polímero escolhido para a fabricação da membrana poderá permitir ou não, a molhabilidade da mesma pelo líquido absorvente. Neste sentido, as membranas podem ser classificadas como hidrofóbicas, quando não podem ser molhadas pelo líquido de absorção; e hidrofílicas, quando são passíveis de contato com o liquido de absorção.

Estabilidade química: o absorvente líquido que escoa dentro das membranas pode ser corrosivo, por isso, na escolha do material polimérico, este efeito deve ser considerado para que a membrana não venha a sofrer um ataque químico. Alguns absorventes também têm a característica de reagir com a superfície polimérica e modificar sua estrutura, por isso devem ser observados quais materiais poliméricos são compatíveis com os principais absorventes utilizados para absorção de gases ácidos.

Estabilidade térmica: sob diferentes temperaturas de operação, o material da membrana pode sofrer degradação ou decomposição. A degradação pode contribuir para a instabilidade da membrana, diminuindo seu rendimento.

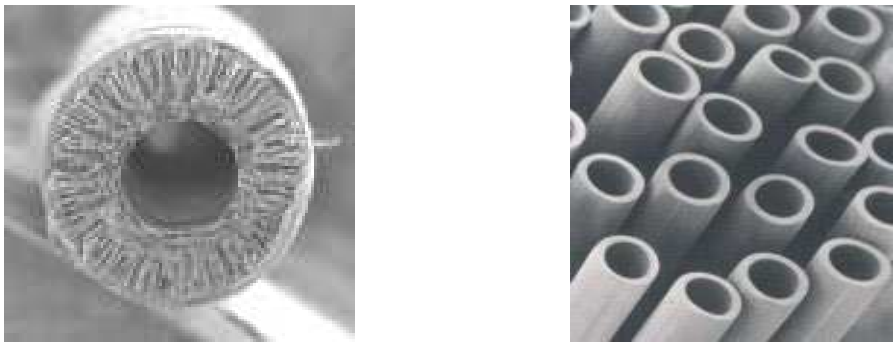
Custo: o custo do material polimérico deve ser levado em consideração, pois muitas vezes o polímero apresenta estabilidade nas propriedades, mas o custo de produção torna a fabricação da membrana inviável economicamente.

Levando-se em conta estes fatores, os principais polímeros utilizados na confecção das membranas de fibras ocas são: polietileno (PE), polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (SOUZA, 2007).

2.3.3 Módulos de Membranas

Na tentativa de aumentar a área de permeação (área da superfície da membrana) e diminuir o volume do equipamento foram desenvolvidos módulos de membranas destinados à separação. Uma relação elevada entre a área de permeação e o volume do

módulo representa uma melhor utilização do espaço e uma redução no custo do equipamento. Diferentes configurações de módulos podem ser usadas para acondicionar as membranas. Cada configuração tem suas vantagens e limitações que devem ser levados em consideração ao se desenvolver um determinado processo. Atualmente os principais módulos disponíveis são: Módulo Tubular, Módulo quadro e placas, Módulo em espiral e Módulo de fibras ocas. Membranas na forma de fibras ocas têm recebido grande atenção durante os últimos anos devido às vantagens oferecidas por esta geometria. Além de possuir a melhor relação de área superficial da membrana por unidade de volume de equipamento, o módulo de fibras ocas apresenta elevado fluxo de permeado e baixo custo de fabricação, sendo o modelo mais adequado aos processos de absorção gasosa (MALDONADO, 1991; GABELMAN e HWANG, 1999; CARAMELLO, 2002; HABERT et al., 2006).



(a) Fibra oca (b) Feixe de fibras ocas

Figura 2.3 – Membranas na forma de fibras ocas.

Figura 2.4 – Módulo de membrana de fibras ocas.

A Figura 2.4 mostra um módulo de membranas de fibras ocas pronto, com as condições de escoamento necessárias para que as fases continuem separadas. No processo de separação utilizando módulos de membrana de fibras ocas, uma das fases escoa dentro das fibras e a outra fase por fora delas, desta forma a membrana continua agindo como interface no processo de separação e as fases podem escoar de modo independente. No caso da absorção gasosa, dentro das fibras irá escoar o líquido de absorção, enquanto do lado de fora estará escoando o gás a ser absorvido. Assim, devido à estrutura porosa das membranas, o gás irá se permear através da membrana e será absorvido fisicamente ou quimicamente, pelo líquido de absorção, dentro das fibras.

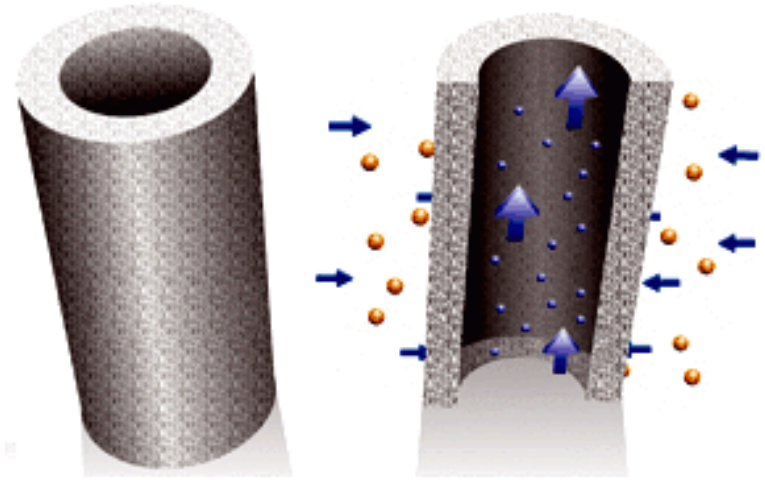


Figura 2.5 – Escoamento no processo de absorção gasosa em fibras ocas.

A área interfacial disponível no caso dos módulos de fibras ocas, depende do diâmetro das fibras e da densidade de empacotamento das mesmas. Com diâmetros variando entre 0,5 mm e 1,0 mm, as fibras são agregadas e dispostas em feixes altamente compactos, geralmente acomodados em cascos de aço inoxidável, com cerca de 3,0 m de comprimento e 0,25 m de diâmetro. Para operações de absorção de gases, é necessário que

as condições de fluxo sejam bem definidas em ambos os lados da membrana. O escoamento bem definido em cada lado da membrana garante a eficiência no processo, alcançado pela regularidade na dispersão e no arranjo espacial das fibras, além da densidade de empacotamento e da direção das fases. Quanto à direção relativa das fases fluídas, módulos de membrana são classificados em dois grupos: escoamento longitudinal (em cocorrente ou contracorrente) e escoamento cruzado. Módulos de escoamento cruzado apresentam maior eficiência em processos de separação gasosa, desta forma será este o tipo de escoamento adotado no presente estudo (GABELMAN e HWANG, 1999; LI e CHEN, 2005).

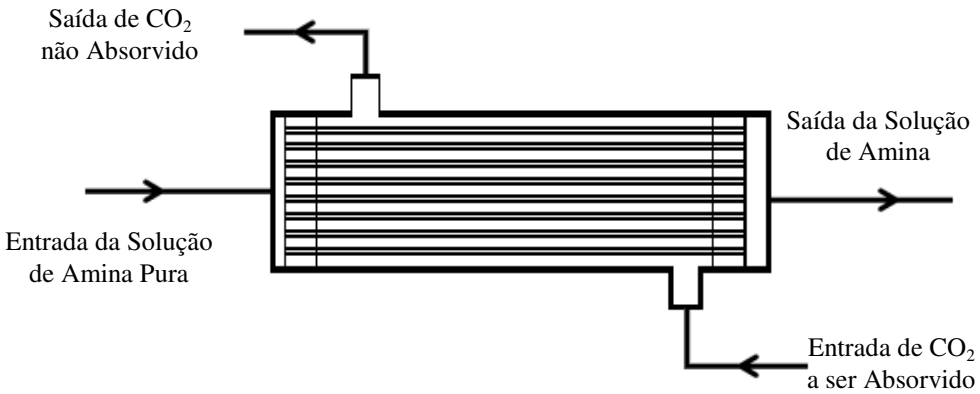


Figura 2.6 – Esquema do módulo de membranas de fibras ocas considerado para o processo de absorção reativa de CO_2 em solução de aminas. (BAKER, 2004)

2.3.4 Vantagens dos Módulos de Membranas

Módulos de membrana apresentam inúmeras vantagens frente aos equipamentos convencionais de recheio. As principais vantagens do uso de módulos de membranas sobre os processos tradicionais são listados a seguir (GABELMAN e HWANG, 1999; LI e CHEN, 2005; AMARAL, 2009):

Flexibilidade operacional: os fluxos de gás e líquido podem ser operados independentemente, uma vez que não há interpenetração das fases; além disso, o módulo pode ser operado sob qualquer orientação espacial, pois não há a necessidade de diferença de densidades entre os fluidos.

Natureza modular: os equipamentos podem ser facilmente expandidos ou reduzidos devido à sua natureza modular, desta forma, a demanda por um aumento na capacidade operacional pode ser satisfeita pela simples adição de outros módulos.

Área interfacial conhecida: a área interfacial de membranas é conhecida e constante, sendo fácil determinar seu desempenho. No caso de coluna de bolhas a área interfacial não é constante, por isso se torna difícil de ser calculada, uma vez que depende do tamanho e da quantidade das bolhas.

Maior área de contato: Uma vez que as membranas podem ser confeccionadas na forma de fibras ocas, o aumento na área superficial é relativamente maior, proporcionando uma maior área para o contato entre as fases. A Tabela 2.1 compara a área superficial de membranas com outros dispositivos.

Tabela 2.1 – Área superficial específica de alguns processos

Dispositivos	Área superficial específica (m^2/m^3)
Coluna de bolhas	1 ~ 10
Coluna empacotada	100 ~ 800
Coluna agitada mecanicamente	50 ~150
Coluna de bandejas	10 ~100
Módulos de Membranas	1500 ~3000

(YAN *et al.*, 2007)

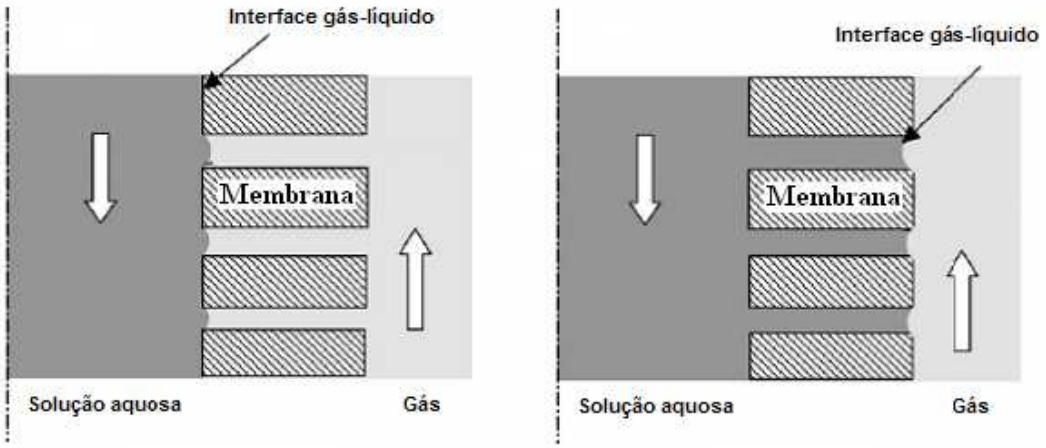
Maior economia: Devido à natureza compacta dos módulos de membranas, menor espaço físico é requerido. FALKPEDERSEN e DANNSTROM (1997) compararam colunas convencionais com módulos de membranas, observando uma redução de 70% de tamanho e 66% de massa.

Entretanto, a membrana é considerada uma camada estagnada entre as fases, respondendo por uma resistência adicional à passagem do gás, porém, uma grande área interfacial pode compensar este efeito. Uma forma de aumentar a área interfacial no módulo de fibras ocas, acontece mediante a redução do diâmetro das fibras, e consequentemente, aumentando sua quantidade. Mas, esta medida está associada com uma maior facilidade de obstrução das fibras, especialmente se a solução que estiver escoando dentro da fibra contiver sólidos pequenos, o que caracteriza o fenômeno do "*fouling*". Tal fenômeno pode ser corrigido através da escolha correta para o diâmetro das fibras além da manutenção do módulo. Outra desvantagem que deve ser considerada é o fato de que a membrana tem um tempo de vida finito, então o custo periódico da troca das membranas precisa ser considerado, sendo que no caso de módulo para produção industrial o projeto proporciona apenas a troca das fibras, sem necessidade da troca do módulo por completo. Assim, as desvantagens, uma vez que são passíveis de prevenção e/ou correção operacional, são pouco significativas frente aos aspectos positivos mencionados (KREULEN et al., 1993b; FERREIRA, et al., 1998; DINDORE et al., 2004b; MONTIGNY et al., 2005).

2.3.5 Operação dos Módulos de Membranas

Em função da propriedade da membrana e da pressão aplicada em cada fase fluida, a operação do módulo para a absorção gasosa, 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, uma membrana hidrofóbica é utilizada, de forma a impedir a entrada do líquido nos poros da membrana. Mediante rigoroso controle de pressão, mantendo a pressão na fase líquida maior que a da fase gasosa, evita-se a dispersão de bolhas de gás através do líquido e a interface gás - liquido permanece estagnada na superfície da membrana pelo lado do líquido – Figura 2.7 (a) (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).



(a) Operação seca (a) Operação molhada

Figura 2.7 – Modos de operação nas membranas. (AMARAL, 2009)

Na operação molhada, uma membrana hidrofílica é utilizada, desta forma seus poros ficam preenchidos com o líquido absorvente, e a pressão do gás é superior à da fase líquida, prevenindo a dispersão de gotas de líquido no gás. Neste caso, a interface gás - liquido permanece estagnada na superfície da membrana pelo lado do gás – Figura 2.7 (b). Neste modo de operação, a camada de líquido estagnado nos poros aumenta significativamente a resistência à passagem de gás já creditada à presença da membrana. Consequentemente, a absorção neste caso apresenta desempenho reduzido, tornando este modo de operação desvantajoso, principalmente do ponto de vista econômico (KAROOR e SIRKAR, 1993; LI e TEO, 1998; KUMAR et al., 2002; DINDORE et al., 2004a).

No trabalho de WANG et al. (2005), os autores verificaram que a taxa de absorção de CO_2 sob o modo operação seca é seis vezes maior do que operando com molhamento da membrana. Segundo GABELMAN e HWANG (1999), os poros da membrana preenchidos por gás melhoram o desempenho do processo por causa da maior difusividade na fase gasosa.

Portanto, devido ao ganho em desempenho quanto à absorção de CO_2 sob o modo de operação seca, este será o escolhido para o desenvolvimento do trabalho. Entretanto, a operação seca impõe a fase líquida a uma elevada pressão, desta forma, após um longo período de operação, os poros da membrana começam a ser preenchidos pelo líquido. Assim, o processo de absorção sob o modo de operação molhada não pode ser desconsiderado, sendo a molhabilidade determinada pelas propriedades da membrana, como por exemplo, o tamanho do poro, do líquido, da tensão superficial, do ângulo de contato e de suas interações mútuas (KAROOR e SIRKAR, 1993; KUMAR et al., 2002; DINDORE et al., 2004b; LI e CHEN, 2005).

2.4 Absorção em Módulos de Membranas

No processo de absorção gasosa em módulos de membranas, as membranas atuam como interface fixa permitindo apenas o contato entre as espécies para que ocorra a absorção, ou seja, a remoção não acontece devido à seletividade da membrana (LI e TEO, 1998). Portanto, quanto maior for a área interfacial disponível, a qual é a própria área da membrana, maior o contato entre gás e líquido, consequentemente, maior será taxa de absorção do processo.

Desta forma, a absorção em módulos de membranas é um processo híbrido mais eficiente do que os outros, uma vez que combina os benefícios de ambas as tecnologias: alta taxa de remoção de CO_2, devido ao líquido de absorção; e grande área interfacial

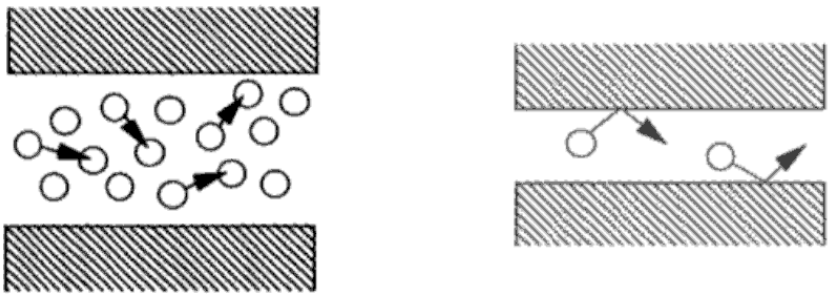
creditada às membranas (LI e TEO, 1998; BHIDE et al., 1998; FERON e JANSEN, 2002; MAVROUDI et al., 2003; FRENI et al., 2004; HOFF et al., 2004). Nos processos de absorção de gases em líquidos, o gás só é absorvido por um líquido, se no processo existir o fenômeno da transferência de massa, portanto o fenômeno de transferência é o ponto principal da discussão do processo de absorção (TREYBAL, 1980).

2.4.1 Transferência de Massa

A transferência de massa é o processo de transporte onde existe a migração de uma ou mais espécies químicas de um meio à outro. No caso da absorção gasosa em módulos de membrana, a membrana funciona como interface para essa transferência.

No fenômeno de transferência de massa, o transporte das espécies químicas pode ser feito pela difusão e/ou convecção. Na difusão, o transporte acontece devido à diferença de concentrações, ou seja, devido à tendência de um componente passar de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração. Na convecção, o transporte pode ser feito de modo natural, devido à força de empuxo, ocasionada pela diferença de densidade; ou de maneira forçada, quando o movimento acontece devido à ação de forças externas, como uma ventoinha, bomba centrifuga, entre outros.

No entanto, devido à estrutura porosa das membranas de fibras ocas, a existência de transporte convectivo é negligenciada na direção radial das fibras, ou seja, radialmente só acontece o transporte difusivo (KREULEN et al., 1993c). Devido à estrutura do sólido poroso, um soluto gasoso pode se deparar com vários tamanhos de poros caracterizando a difusão molecular e de Knudsen. A difusão molecular é caracterizada por interações entre as diferentes espécies moleculares, na difusão de Knudsen, a interação das moléculas com as paredes dos poros é dominante. As ilustrações de ambos os tipos de mecanismos difusionais são apresentas a seguir:



(a) Difusão Molecular (a) Difusão de Knudsen

Figura 2.8 – Mecanismos difusionais através de membranas microporosas.
(MULDER, 1996)

Assim, a depender do diâmetro dos poros (d_p), 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 1×10^{-7} m $< d_p < 1 \times 10^{-5}$ m, há equilíbrio entre ambos os mecanismos.

Uma vez que a membrana funciona como interface, a transferência de massa depende, além de outros fatores, das características físicas dos poros da membrana, como a tortuosidade, o diâmetro das fibras, a porosidade e o fator de empacotamento (SOUZA, 2007). Tais características estão ilustradas nas Figuras a seguir:

Figura 2.9 – Seção transversal de membranas porosas com diferentes tortuosidades
(BAKER, 2004, modificado)

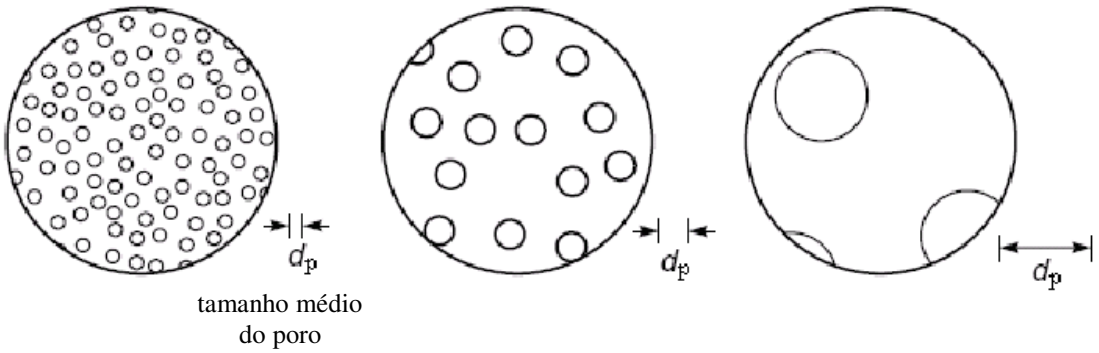


Figura 2.10 – Exemplos de membranas com a mesma porosidade, mas diferentes tamanhos de poro. (BAKER, 2004, modificado)

O efeito da porosidade e tamanho dos poros sobre o processo de absorção em membranas depende do sistema de absorção utilizado, mas em geral, o efeito é mais significativo em sistemas que possuem elevada taxa de transferência de massa (ZHANG et al., 2006). O processo de transferência de massa em membranas microporosas consiste em quatro etapas consecutivas (HABERT et al, 2006):

(1) Difusão do(s) componente(s) do seio da fase gasosa para a superfície da membrana;
(2) Difusão do(s) componente(s) através da membrana;
(3) Dissolução do(s) componente(s) na fase líquida, ocorrendo absorção química ou física;
(4) Difusão do(s) componente(s) da superfície da membrana para o seio da fase líquida.

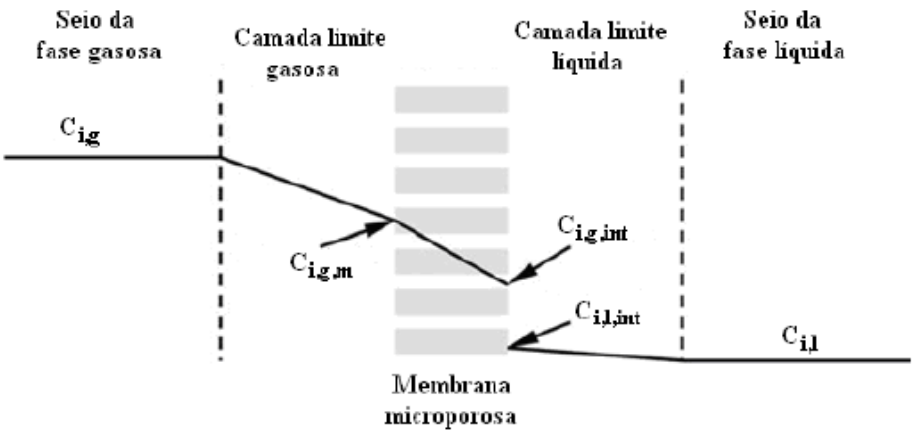


Figura 2.11 – Regiões de transferência de massa durante o processo de absorção em membranas de fibras ocas. (MAVROUDI et al., 2003)

Onde:

$C_{i,g}$ = concentração do componente i no seio da fase gasosa

$C_{i,g,m}$ = concentração do componente i na fase gasosa na membrana

$C_{i,g,int}$ = concentração do componente i na fase gasosa na interface

$C_{i,l,int}$ = concentração do componente i na fase líquida na interface

$C_{i,l}$ = concentração do componente i no seio da fase líquida

A Figura 2.11 apresenta as três regiões mais importantes, do ponto de vista microscópico, do processo em estudo, tais regiões são: a camada limite gasosa; a membrana; e a camada limite da fase líquida no interior das fibras ocas. Para cada região existe um valor diferente para o coeficiente de transferência de massa, que é um parâmetro capaz de indicar a participação quantitativa de cada região no processo de transferência. Este coeficiente depende da geometria da superfície, das propriedades do fluido e das condições de escoamento do fluido. Desta forma, em função de cada região, pode-se definir o coeficiente de transferência da fase gasosa (k_G), o coeficiente de transferência da membrana (k_M) e o coeficiente de transferência da fase líquida (k_L).

Para a determinação dos coeficientes de transferência de massa em cada uma das regiões descritas, utiliza-se a ideia das resistências em série, onde o coeficiente global (K_o)

é relacionado à soma das resistências parciais na fase gasosa, na membrana e na fase líquida, com base nos respectivos coeficientes de transferência de massa (KREULEN, et al., 1993b; FERREIRA et al., 1998; KUCKA et al.,2003):

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{mk_L} \tag{2.1}$$

Devido à alta reatividade da fase líquida que leva a uma maior remoção dos gases, a resistência nesta fase pode ser ignorada, ou seja, o transporte em tal fase é facilitado pela cinética da reação. Deste modo, as resistências na membrana e na fase gasosa podem ser combinadas através de um parâmetro único agregado, o coeficiente de transferência de massa externa (K_{ex}), cuja expressão é dada a seguir (KUMAR et al., 2003; WANG et al., 2004; DINDORE et al., 2005a):

$$\frac{1}{K_{ex}} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_M} \tag{2.2}$$

2.4.2 Solventes para Absorção de CO_2

Para o processo de absorção através dos módulos de membranas o tipo de absorvente tem influência direta na eficiência do processo. De acordo com LI e CHEN (2005), para a escolha dos absorventes, devem ser levados em conta os seguintes critérios:

Alta reatividade: A alta reatividade leva a uma maior remoção dos gases ácidos, devido à maior taxa de absorção. A resistência na fase líquida existe, mas pode ser ignorada devido à presença de reação química, assim, quanto maior a reatividade, menor será a resistência.

Compatibilidade química com o material da membrana: O absorvente químico não poderá reagir com o material da membrana, uma vez que a modificação da morfologia da membrana pode alterar o desempenho da mesma. Neste caso a membrana fica mais susceptível ao molhamento, ocorrendo a passagem de absorvente pela membrana ou preenchimento dos poros do material polimérico.

Alta tensão superficial: Devem ser escolhidos líquidos com uma alta tensão superficial com a finalidade de dificultar o molhamento da membrana. O molhamento da membrana deve ser evitado uma vez que prejudica o processo devido ao aumento da resistência à transferência de massa na membrana.

Baixa volatilidade: Se o absorvente apresentar volatilidade elevada pode ocorrer sua transferência para a fase gasosa. Essa transferência pode modificar o gás prejudicando sua absorção, além disso, perde-se o líquido que estaria sendo utilizado na absorção.

Estabilidade térmica: O absorvente deverá possuir uma boa estabilidade térmica de forma a evitar sua degradação química. Ocorrendo degradação química, o líquido poderá perder sua eficiência, ocasionando a necessidade da troca do mesmo e, consequentemente, o aumento do custo do processo.

Fácil regeneração: Os absorventes utilizados podem ser regenerados podendo ser úteis novamente, porém, esse processo necessita de energia. Assim, absorventes com fácil regeneração são preferíveis, pois proporcionam um menor gasto de energia.

Portanto, na busca por elevadas taxas de absorção de CO_2, a escolha dos solventes (líquidos de absorção), devem estar baseadas em critérios específicos. Neste sentido, dentre os principais solventes químicos destinados à absorção de CO_2 destacam-se as aminas, mais precisamente as alcanolaminas (GABELMAN e HWANG, 1999; KIM e YANG, 2000; KUMAR et al., 2003; LI e CHEN, 2005).

As alcanolaminas são espécies de aminoálcoois largamente utilizados a nível industrial e são subdivididas em primária, secundária e terciária, de acordo com o número de átomos de hidrogênio substituídos por grupos orgânicos. Nos processos de absorção de CO_2, normalmente são empregadas soluções aquosas de alcanolaminas, dentre elas: 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, representantes, respectivamente, das classes primária secundária e terciária (KUCKA, 2003; WANG et al., 2004; HOFF et al., 2004; SUN et al., 2005):

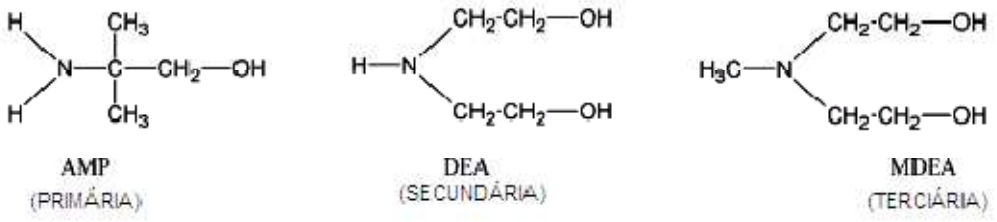


Figura 2.12 – Estruturas de alcanolaminas típicas utilizadas na absorção de CO_2 (WANG et al., 2004)

AMP é uma amina primária e seu uso como absorvente na captura de CO_2 apresenta vantagens como alta capacidade e taxa de absorção, além de seletividade e resistência à degradação. Tais vantagens são determinantes, por isso, este tipo de amina normalmente é empregada nos processos de absorção. (XU et al., 1996; KIM e YANG, 2000; WANG et al., 2004).

DEA é uma amina secundária, desta forma, apresenta um grupo etanol adicional em relação às aminas primárias. Tal característica confere a este tipo de amina baixa demanda de calor para regeneração além de fraca ação corrosiva. A escolha deste tipo de amina pode estar baseada nestes critérios, mas quanto à captura de CO_2 , as aminas secundárias não são tão eficientes quanto às aminas primárias. (WANG et al., 2004).

MDEA é uma amina terciária, e sua principal característica dentre os três tipos de aminas, é sua menor demanda energética para regeneração e baixa corrosão. Apresenta taxa de reação relativamente lenta, sendo normalmente utilizada para remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S), podendo ser utilizada também na absorção de CO_2 (ZHANG, et al., 2002; WANG et al., 2004).

2.4.3 Mecanismos e Taxas de Reação

A modelagem matemática deve contemplar os princípios físicos fundamentais do sistema, para que desta forma, sua simulação possa representar corretamente seu estudo. Portanto, o conhecimento do mecanismo reacional é fundamental para a correta modelagem do processo a ser estudado. O processo em questão, a absorção de CO_2 em módulos de membrana, acontece mediante a reação química entre o CO_2 e o solvente, neste caso, as alcanolaminas (YU e ASTARITA, 1985; HAIMOUR et al., 1987).

As reações químicas entre dióxido de carbono e alcanolaminas primárias e secundárias – como AMP e DEA, respectivamente, apresentam ocorrência de cinética heterogênea entre as espécies reagentes, com duas etapas de reação sequenciais (BARTH, 1984). Na primeira etapa, ocorre a formação de uma espécie intermediária:

$$CO_2 + R_1R_2NH \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\longleftrightarrow}} R_1R_2NH^+COO^- \qquad (2.3)$$

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.

Na segunda etapa da reação, qualquer base presente na solução pode, por via catalítica, remover um próton da espécie intermediária, gerando um íon carbamato ($R_1R_2NCOO^-$) e uma base protonada (BH^+):

$$R_1R_2NH^+COO^- + B \xrightarrow{k_B} R_1R_2NCOO^- + BH^+ \quad (2.4)$$

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

$$R_1R_2NH^+COO^- + R_1R_2NH \xrightarrow{k_{Am}} R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH_2^+ \quad (2.5)$$

$$R_1R_2NH^+COO^- + OH^- \xrightarrow{k_{OH}} R_1R_2NCOO^- + H_2O \quad (2.6)$$

$$R_1R_2NH^+COO^- + H_2O \xrightarrow{k_{H_2O}} R_1R_2NCOO^- + H_3O^+ \quad (2.7)$$

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):

$$R = \frac{k_2\left[CO_2\right]\left[R_1R_2NH\right]}{1+\frac{1}{\sum\left(k_b\left[B\right]\right)}} \quad (2.8)$$

onde:

$$k_b = \frac{k_{base}}{k_{-1}} \tag{2.9}$$

O termo somatório representa a contribuição de cada uma das bases na remoção do próton da espécie intermediária. Porém, a contribuição dos íons hidroxila pode ser negligenciada, pois normalmente sua concentração é muito menor em comparação às concentrações de água e de amina (WANG et al., 2004).

Aminas terciárias, como MDEA, não podem sofrer reações como as reações (2.3) e (2.4), devido à ausência de ligação química entre o hidrogênio e o nitrogênio em sua estrutura molecular. A reação entre a amina terciária e o CO_2 acontece mediante a formação de uma amina protonada e um íon bicarbonato, representados a seguir(ZHANG et al., 2002; WANG et al., 2004):

$$CO_2 + R_1R_2R_3N + H_2O \overset{k_2}{\longleftrightarrow} R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^- \tag{2.10}$$

Desta forma, a taxa da reação de hidrólise de CO_2 em solução de MDEA é dada por:

$$R = k_2\left[R_1R_2R_3N\right]\left[CO_2\right] \tag{2.11}$$

III

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

3.1 Introdução

A modelagem matemática e a simulação computacional são recursos indispensáveis no desenvolvimento e estudo dos mais diversos processos. Modelagem consiste basicamente em reunir equações matemáticas capazes de descrever um determinado processo, e organizá-las no computador de forma que possam ser realizadas simulações. As simulações, por sua vez, podem gerar respostas capazes de representar computacionalmente o processo, desta forma, seus dados são utilizados para o desenvolvimento e estudo de processos, tanto nas operações industriais, quanto nas investigações teórico-científicas.

Através da modelagem e simulação torna-se possível otimizar um processo em operação ou viabilizar a implementação de um novo processo. Devido à quase ausência de trabalhos experimentais sobre o processo em estudo por se tratar de uma tecnologia recente, a modelagem matemática feita com base nos princípios físicos do sistema, poderá representar o processo de absorção de CO_2 em módulos de membrana através das simulações. Desta forma, surgem informações valiosas sobre o processo, que poderão contribuir para a implementação prática do sistema idealizado.

3.2 Desenvolvimento do Modelo

Pode se definir um modelo como sendo uma representação da realidade, ou seja, modelos são representações matemáticas (numéricas) de sistemas ou processos. Quando se usa o termo, modelagem, estamos nos referindo ao processo de desenvolver essas representações matemáticas. A modelagem matemática pode ser concebida através das equações capazes de descrever os princípios físico-químicos fundamentais, tais como conservação da massa, energia e quantidade de movimento. Assim, através de adaptações previamente adotadas, as equações fundamentais passam a ser representações matemáticas do processo sob análise. As adaptações são necessárias devido à impossibilidade de representar em números, ou seja, de conceber um modelo que represente todos os fenômenos presentes em um determinado processo.

Processos como a absorção gasosa em módulos de membranas apresentam algumas características, principalmente do ponto de vista microscópico, que devem ser ignoradas, pois não podem ser equacionadas. Desta forma, as adaptações devem ser postas de forma que o modelo se torne viável, e mesmo que incompleto, seja comprometido com a realidade físico-química do processo. Diante de tal contexto, as principais suposições adotadas, de acordo com a literatura, para sistemas de absorção em módulos de membrana são (KAROOR e SIRKAR, 1993; KIM e YANG, 2000; LEE et al., 2001; MAVROUDI et al., 2003; WANG et al., 2004):

(i) membranas 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;

3.2.1 Equacionamento

Nos processos de absorção de CO_2 em módulos de membrana a transferência de massa ocorre a partir das paredes internas da membrana, assim, a concentração de CO_2 absorvido varia em função das dimensões radial e axial (TOSUN, 2002).

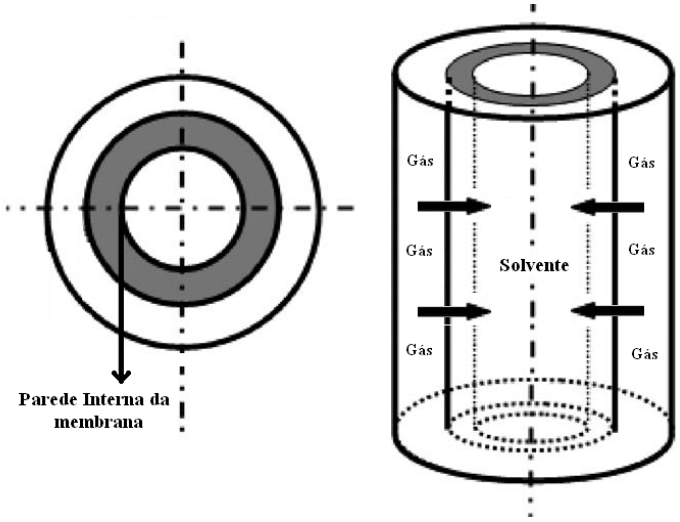


Figura 3.1 – Fibra padrão de um módulo de membrana. (ZHANG, 2006, Modificado)

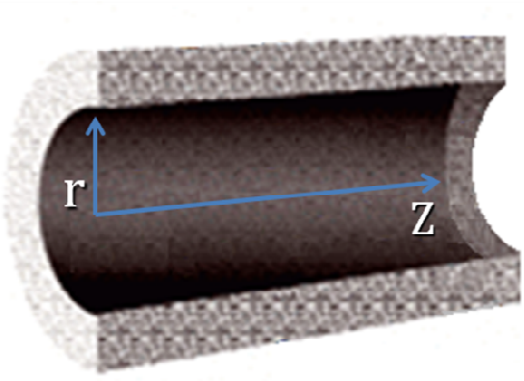


Figura 3.2 – Corte transversal de uma fibra oca de um módulo de membrana.

Logo, faz-se necessária a obtenção de equações que descrevam os perfis radial e axial de concentração do CO_2, bem como das aminas, no interior das fibras ocas da membrana. Para este fim, são utilizadas equações de balanço de massa, que podem descrever rigorosamente este tipo de operação (RASCOL, 1996; KUMAR et al., 2003).

Portanto, a equação capaz de representar o processo de transferência de massa simultaneamente com a ocorrência de reação química, nos perfis geométricos onde se desejam encontrar as soluções, está descrita a seguir para cada espécie reagente *i* envolvida no processo (ASTARITA, 1967; BIRD et al., 2002):

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

A equação acima contempla as seguintes contribuições para o balanço de massa:

Transporte Convectivo **+** **Acumulo Temporal** **=** **Transporte Difusivo Molecular** **-** **Taxa de Reação**

Segundo as suposições adotadas, o processo considerado está sob a condição de estado estacionário, desta forma, o termo referente ao acumulo temporal de concentração das espécies é anulado (LEE et al., 2001):

$$u\nabla C_i + \cancelto{0}{\frac{\partial C_i}{\partial t}} = D_i\nabla^2 C_i - R_i \tag{3.2}$$

Logo, a equação de balanço de massa toma a forma:

$$u\nabla C_i = D_i\nabla^2 C_i - R_i \tag{3.3}$$

O escoamento da fase líquida ocorre no interior das fibras tubulares da membrana, consideradas cilíndricas, com dimensões regulares e simétricas, conforme as suposições adotadas. Sendo assim, a correta manipulação da equação de balanço de massa, contempla a expansão de seus termos vetoriais em coordenadas cilíndricas:

$$u\nabla C_i = D_i\nabla^2 C_i - R_i \tag{3.4}$$

$$u_z\left[\frac{1}{r}\frac{\partial\left(r\,C_i\right)}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial\theta}+\frac{\partial C_i}{\partial Z}\right]=D_i\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r\partial C_i}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 C_i}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}\right]-R_i \tag{3.5}$$

Segundo as suposições adotadas o transporte convectivo ocorre apenas na direção axial, sendo assim, os termos referentes ao transporte convectivo nas direções radial (r) e angular (Θ) são desprezados da equação:

$$u_z\left[\frac{1}{r}\frac{\partial\left(r\,C_i\right)}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial\theta}+\frac{\partial C_i}{\partial Z}\right]=D_i\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r\partial C_i}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 C_i}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}\right]-R_i \tag{3.6}$$

Desta forma, a equação toma a forma:

$$u_z\frac{\partial C_i}{\partial Z}=D_i\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r\partial C_i}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 C_i}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}\right]-R_i \tag{3.7}$$

Ainda segundo as suposições adotadas, o transporte difusivo ocorre apenas na direção radial, consequentemente, são desprezados os termos referentes ao transporte difusivo nas direções longitudinal (Z) e angular (Θ) (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):

$$u_z \frac{\partial C_i}{\partial Z} = D_i \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \partial C_i}{\partial r} \right) + \overset{0}{\cancel{\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2}}} + \overset{0}{\cancel{\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}}} \right] - R_i \tag{3.8}$$

Assim, através das manipulações apresentadas, baseadas nas suposições previamente adotadas de acordo com a literatura, obtém-se a equação que descreve os perfis de concentração de cada espécie reativa no interior das fibras:

$$u_z \frac{\partial C_i}{\partial Z} = D_i \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \partial C_i}{\partial r} \right) \right] - R_i \tag{3.9}$$

O termo acima referente à taxa de reação (R_i), se refere às expressões citadas anteriormente (Equações 2.8 e 2.11) das taxas de reação entre CO_2 e cada uma das alcanolaminas (AMP,DEA e MDEA). Por fim, através das suposições adotadas de que o fluido de absorção é newtoniano com escoamento laminar, a velocidade axial para o líquido pode ser expressa 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):

$$u_z = 2u_L \left[1 - \left(\frac{r}{r_{i,f}} \right)^2 \right] \tag{3.10}$$

3.2.2 Equações Diferenciais e Condições de Contorno

Fenômenos físico-químicos, como os que ocorrem no sistema em estudo, geralmente são descritos por equações ou sistemas de equações diferenciais, como a Equação (3.9), que são equações que apresentam, além de suas variáveis, suas respectivas derivadas. Sua resolução depende da especificação de uma condição inicial e duas condições de contorno (CUNHA, 2000; KREYSZIG,1980).

Condições iniciais e de contorno, são restrições adicionais impostas à equação, de forma que esta equação apresente solução única, ou seja, são restrições utilizadas para se obter uma solução particular através da solução geral do problema. Portanto é de extrema importância que estas condições sejam bem postas, para se obter também uma boa resolução.

No caso estudado, a solução da Equação (3.9) pode descrever os perfis de concentração dos reagentes dentro de uma fibra oca, logo, as condições devem ser impostas sob esta região, para as concentrações dos reagentes.

Desta forma, a Figura 3.3 ilustra o corte transversal de uma fibra padrão de um módulo de membrana destinado à absorção gasosa de CO_2 com a intenção de facilitar a visualização e identificação das regiões de entrada e de contorno da fibra, que servirão como base, para o equacionamento das condições inicias e de contorno da equação diferencial em estudo.

A condição inicial ocorre na direção axial das fibras à entrada do módulo, isto é, em $Z = 0$. Quanto às condições de contorno, estas delimitam as fibras em sua direção radial, no centro e na parede interna das mesmas, sendo estes os limites do intervalo
$0 < r < r_{if}$.

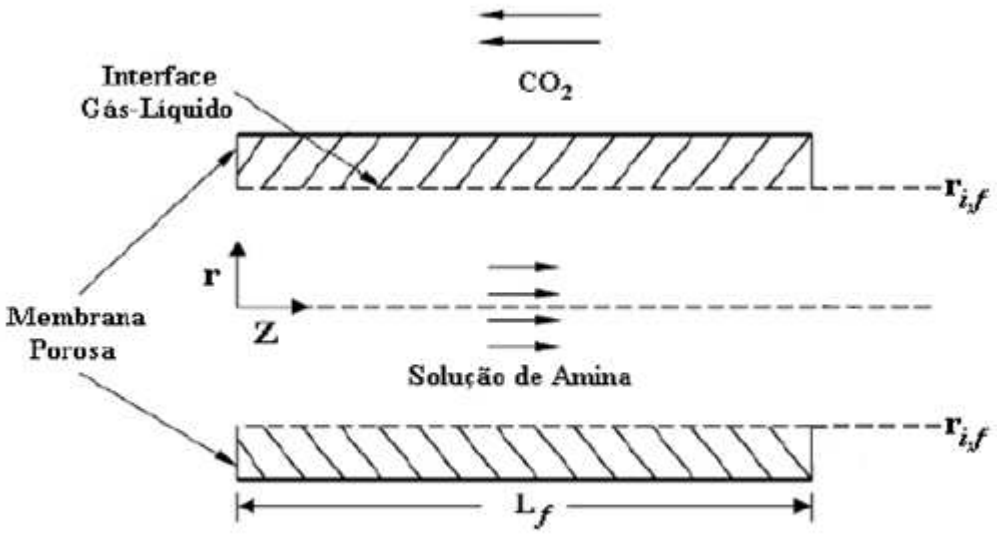


Figura 3.3 – Sistema de coordenadas e limites das fibras.

(MAVROUDI et al., 2003, modificado)

Denotando-se por A, o CO_2 absorvido, e por B, quaisquer das bases presentes nas soluções absorvedoras de alcanolaminas, as condições inicial e de contorno inerentes à Equação (3.9) 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):

$$\cdot \text{ em } Z = 0 \rightarrow \forall\ r < 0\ ,\ C_A = 0\ ,\ C_B = C_{B,0} \tag{3.11}$$

$$\cdot \text{ em } r = 0 \rightarrow \forall\ Z > 0\ ,\ \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0\ ,\ \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \tag{3.12}$$

$$\cdot \text{ em } r = r_{i,f} \rightarrow \forall\ Z > 0\ ,\ D_A \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_{ex}\left(\mathrm{C}_{Ag} - C_{Ag,int}\right)\ ;\ \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \tag{3.13}$$

A condição inicial, presente na Equação (3.11), ocorre à entrada do módulo e considera a solução absorvedora com uma dada concentração inicial de amina, considera também a concentração de CO_2 igual a zero, pois a solução absorvedora ainda não teve contato com o gás (BIRD et al., 2002; LI e CHEN, 2005; DINDORE et al., 2005a).

A condição de contorno descrita pela Equação (3.12) considera a simetria radial em relação ao centro da fibra, do perfil de concentração das espécies reagentes. Essa condição considera que o gás entra igualmente em todo o contorno da fibra, pois segundo as suposições adotadas, a difusão ocorre apenas na direção radial. De fato, não existe influência da posição angular, o que justifica a condição de simetria (Figura 3.4). Sua interpretação física é a de que o fluxo dos reagentes é nulo na linha central da fibra (BIRD et al., 2002; LI e CHEN, 2005; DINDORE et al., 2005a).

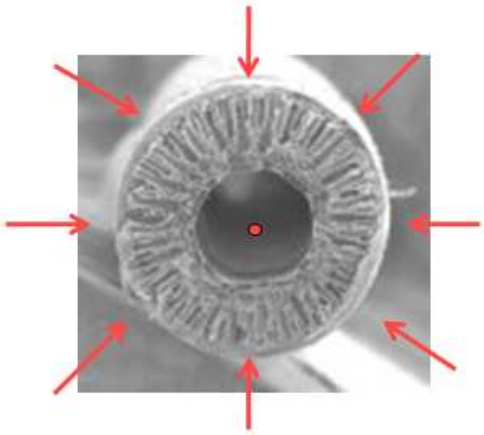


Figura 3.4 – Simetria em relação ao centro da fibra.

Por fim, a condição de contorno representada pela Equação (3.13), em seu primeiro termo, considera a igualdade de fluxos de CO_2 na interface gás-líquido e na fase gasosa. Esta condição está fundamentada no conceito de conservação de massa, pois uma vez que o sistema opera em regime permanente, não haverá acúmulo de CO_2, consequentemente, o fluxo de CO_2 que entra no líquido deve ser igual ao que sai do gás. Em seu segundo termo,

a Equação (3.13) representa a não volatilidade das bases presentes na solução absorvente, ou seja, o líquido não ultrapassa a parede interna da fibra, consequência do modo de operação seco, sob o qual o módulo está sendo conduzido (BIRD et al., 2002; LI e CHEN, 2005; DINDORE et al., 2005a).

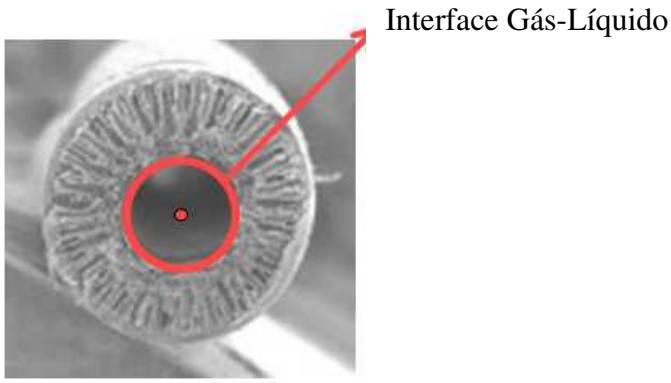


Figura 3.5 – Interface gás-líquido sob o modo de operação seco.

A Equação (3.13) contempla o valor da concentração de CO_2 na fase gasosa, na interface ($C_{Ag,int}$), mas a solução das equações deve descrever o perfil de concentração de CO_2 na interface, na fase líquida ($C_{A,int}$). Logo, mediante a aplicação da lei de Henry, é possível determinar a concentração interfacial de CO_2 na fase líquida, em função de sua concentração na fase gasosa, como visto a seguir (WANG et al., 2004):

$$C_{A,int} = mC_{Ag,int} \tag{3.14}$$

3.2.3 Fluxos e Taxas de Absorção

A partir da solução da equação de balanço de massa (Equação 3.9), em conjunto com suas respectivas condições de contorno, é possível obter os perfis de concentração

radial e axial do gás absorvido na fase líquida. Através do perfil de concentração de CO_2 na interface é possível descobrir quanto CO_2 está passando pela membrana ao longo da direção axial. Uma vez que essa passagem acontece ao longo de todo o comprimento da fibra oca, pode-se atribuir vários fluxos locais ao longo da mesma.

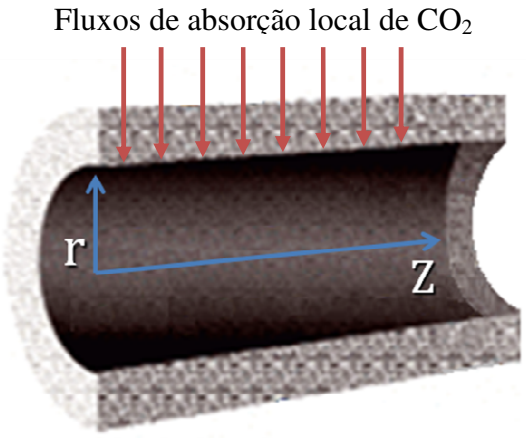


Figura 3.6 – Fluxos de absorção local de CO_2 ao longo da direção axial da fibra.

Portanto, o fluxo local de gás absorvido sob estado estacionário através da camada fluida estagnada pode ser escrito em termos do coeficiente de transferência de massa e das concentrações de CO_2 no seio da fase gasosa e na fase líquida, após passar pela membrana (interface gás-líquido) (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:

$$J_A = k_{ex}\left[C_{Ag} - \left(C_{A,int}/m\right)\right] \tag{3.15}$$

Mediante a integração dos fluxos locais em todo o comprimento da fibra,ou seja, no intervalo $0 \leq Z \leq L_f$, pode-se calcular o fluxo médio de CO_2 absorvido (KUMAR et al., 2002; KUMAR et al., 2003; DINDORE et al., 2005a):

$$\left\langle J_A \right\rangle = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} J_A\left(Z\right) dZ \tag{3.16}$$

Para encontrar a taxa média molar de absorção de CO_2 do módulo de membrana, deve-se considerar toda a área interfacial disponível para o contato gás-líquido. A área interfacial disponível é a área superficial do cilindro interno da fibra oca, ou seja, onde ocorre o contato gás-líquido. Segundo as suposições adotadas, as fibras ocas são cilíndricas e possuem dimensões regulares e simétricas, portanto, a área de contato gás-líquido é dada pela equação da área superficial em um cilindro:

$$A_{s,f} = 2\pi r_{i,f}\, L_f \tag{3.17}$$

Por fim, ao multiplicar toda a área interfacial das n_f fibras presentes no módulo, pelo fluxo médio de CO_2, é possível obter a taxa média de CO_2 absorvido:

$$\left\langle W_A \right\rangle = 2\pi r_{i,f}\, L_f\, n_f \left\langle J_A \right\rangle \tag{3.18}$$

3.3 Solução Numérica do Modelo

O modelo matemático desenvolvido para representar a absorção de CO2 em módulos de membranas de fibras ocas contempla equações extremamente complexas, as quais trariam muitas dificuldades em sua resolução analítica. Devido a esta dificuldade, faz-se necessária a aplicação de métodos numéricos adequados, e sua implementação computacional, para a solução do problema (KIM e YANG, 2000).

O fenômeno em estudo é representado fundamentalmente por equações diferenciais, e geralmente, o primeiro passo de um método destinado a solução numérica de equações diferenciais é discretizar a região onde se deseja encontrar a solução (PEDROSA e BARCELOS, 2008).

3.3.1 Discretização

Para tratar computacionalmente um problema diferencial é necessário expressar de forma adequada a região (domínio) onde o problema será resolvido. No presente estudo, o domínio será o interior das fibras ocas do módulo de membrana, região onde serão encontrados os perfis de concentração radial e axial do gás e da amina.

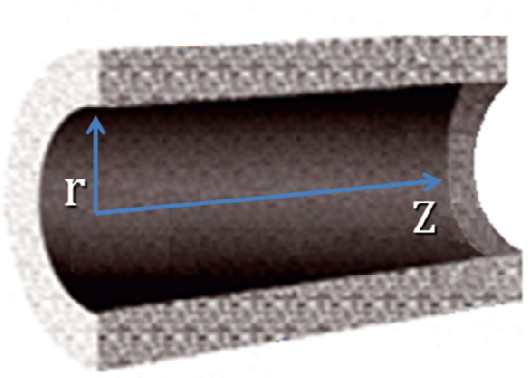


Figura 3.7 – Corte transversal de uma fibra oca de um módulo de membrana.

Por se tratar de uma região contínua, devido à infinidade de pontos envolvidos, não é possível obter soluções numéricas sobre esta região. Portanto, esta região deve ser discretizada, isto é, substituída por um conjunto finito de pontos representativos. Somente nesses pontos é que as soluções (concentrações de CO_2 e amina) serão obtidas.

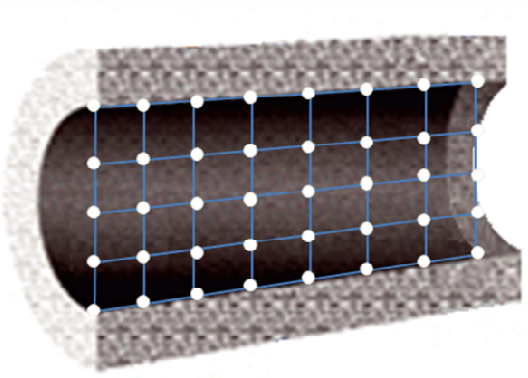


Figura 3.8 – Corte transversal de uma fibra oca discretizada.

A região discretizada é chamada de malha e intuitivamente, percebe-se que, quanto maior for o número de pontos da discretização, mais fiel será o resultado numérico obtido, e obviamente, maior será o custo computacional.

O sistema para fibras ocas pode ser considerado simétrico em relação ao centro da fibra, desta forma, a discretização utiliza coordenadas axiais e radiais (MERCADO, 2000). Devido a esta simetria, considerou-se somente "metade" da fibra, desde o seu centro (raio igual a zero) até a parede do mesmo (raio igual a $r_{i,f}$), ou seja, a discretização de metade da fibra é o suficiente pois pode predizer o comportamento de todo o seu volume interno.

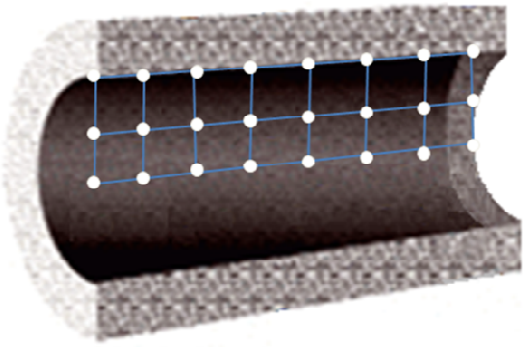


Figura 3.9 – Discretização de metade da fibra devido à simetria.

Através da discretização torna-se possível aplicar as equações e as respectivas condições de contorno que representam o processo em cada ponto obtido:

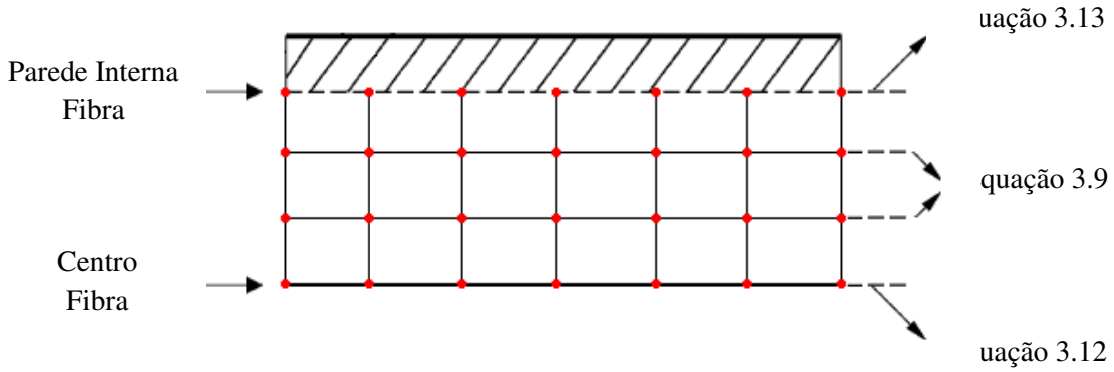


Figura 3.10 – Esquema da aplicação das equações representativas do processo de absorção de CO_2 em membranas de fibras ocas.

A resolução das equações diferenciais nos pontos obtidos através da discretização foi conduzida a partir da aplicação do método das diferenças finitas, por se tratar de um procedimento numérico muito eficiente para estimar a solução das equações, apresentando resultados com grande precisão (HOFFMAN, 2001).

3.3.2 Método das Diferenças Finitas

O Método de Diferenças Finitas (MDF) foi criado com a finalidade específica de resolver numericamente equações diferenciais (RALSTON et al., 2001). O método consiste em substituir as derivadas que aparecem no problema original, por aproximações numéricas. Através desta aproximação, o modelo matemático composto por equações diferenciais se torna um sistema de equações algébricas, que pode ser resolvido numericamente. A série de Taylor é a ferramenta matemática utilizada na definição de aproximações das derivadas na região dos pontos de interesse (CUNHA, 2000).

Para a condução da solução numérica do modelo foi utilizado o método de diferenças finitas de Crank-Nicholson, por se tratar de um método explícito e, de acordo com a literatura, por apresentar a vantagem adicional de possuir uma taxa de convergência superior aos demais modelos de diferenças finitas. Além disso, é um método que reduz o volume total de cálculos em comparação com outros métodos de diferenças finitas (KINCAID e CHENEY, 1996). Tomando um pedaço genérico da região discretizada (Figura 3.10) como exemplo, temos a Figura 3.11 a seguir:

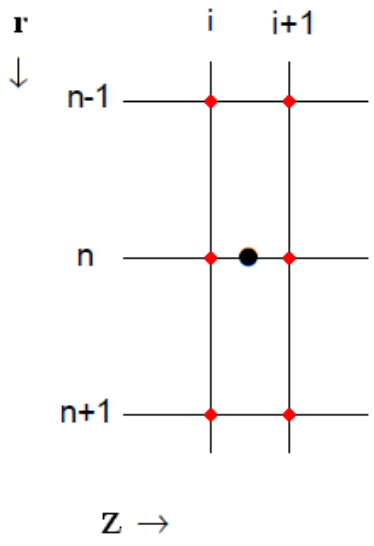


Figura 3.11 – Região discretizada para obtenção das aproximações das derivadas.

Fundamentalmente, o método das diferenças finitas de Crank-Nicholson consiste em aproximar as derivadas de cada ponto dado por u (*i+1/2* , *n*). Assim, através da expansão de Taylor em torno deste ponto, podemos obter as seguintes aproximações:

$$\frac{\partial u}{\partial z}\left(i+\frac{1}{2},n\right)=\frac{u_{i+1,n}-u_{i,n}}{\Delta z} \tag{3.19}$$

$$\frac{\partial u}{\partial r}\left(i+\frac{1}{2},n\right)=\frac{u_{i+1/2,n+1}-u_{i+1/2,n}}{\Delta r} \tag{3.20}$$

Mas,

$$u_{i+1/2,n}=\left(u_{i+1,n}+u_{i,n}\right)/2 \tag{3.21}$$

$$\frac{\partial u}{\partial r}\left(i+\frac{1}{2},n\right)=\frac{u_{i+1,n+1}+u_{i,n+1}-u_{i+1,n}-u_{i,n}}{2\Delta r} \tag{3.22}$$

Já a segunda derivada;

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\left(i+\frac{1}{2},n\right)=\frac{u_{i+1,n+1}+u_{i,n+1}-2u_{i+1,n}-2u_{i,n}+u_{i+1,n-1}+u_{i,n-1}}{2\Delta r^2} \tag{3.23}$$

Vale observar que as derivadas são aproximadas através do ponto u(*i+1/2 , n*), mas suas aproximações contém os pontos correspondentes às colunas *i* e *i+1*, ou seja, os pontos de interesse onde serão encontradas as soluções.

3.3.3 Sistema de Equações

Finalmente, as aproximações definidas pelas Equações 3.19 à 3.23, podem ser aplicadas às equações diferenciais que representam o problema (Equação 3.9) e suas condições de contorno (Equações 3.12 e 3.13).

Primeiramente, as adaptações são impostas à condição de contorno referente ao centro da fibra (Equação 3.12), assim, a condição de contorno que considera a simetria radial em relação ao centro da fibra se torna:

$$\cdot \text{ em } r = 0 \rightarrow \left(\frac{C_{A(i+1,n+1)} + C_{A(i,n+1)} - C_{A(i+1,n)} - C_{A(i,n)}}{2\Delta r} \right) = 0 \tag{3.24}$$

$$\cdot \text{ em } r = 0 \rightarrow \left(\frac{C_{B(i+1,n+1)} + C_{B(i,n+1)} - C_{B(i+1,n)} - C_{B(i,n)}}{2\Delta r} \right) = 0 \tag{3.25}$$

As aproximações das derivadas também devem ser aplicadas à equação de balanço de massa (Equação 3.9). Para que a substituição se torne possível, a equação deve passar por algumas manipulações matemáticas, tomando a seguinte forma:

$$u_z \frac{\partial C_i}{\partial Z} = D_i \left[\frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right] - R_i \tag{3.26}$$

A Equação 3.26 pode descrever os perfis de concentração de cada espécie reativa *i* no interior das fibras, assim, denotando-se por A, o CO_2 absorvido, e por B, a solução absorvedora de alcanolamina, tem-se:

$$u_z \frac{\partial C_A}{\partial Z} = D_A \left[\frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \right] - R_A \tag{3.27}$$

$$u_z \frac{\partial C_B}{\partial Z} = D_B \left[\frac{1}{r} \frac{\partial C_B}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} \right] - R_B \tag{3.28}$$

Sob esta forma, as equações acima podem ser substituídas diretamente pelas aproximações para suas derivadas nas direções radial e axial. Assim para a concentração de CO_2 , a equação para o balanço de massa pode ser reescrita com o uso das aproximações para suas derivadas:

$$u_z \left(\frac{C_{A(i+1,n)} - C_{A(i,n)}}{\Delta Z} \right) = D_A \left[\frac{1}{r_n} \left(\frac{C_{A(i+1,n+1)} + C_{A(i,n+1)} - C_{A(i+1,n)} - C_{A(i,n)}}{2\Delta r} \right) \rightarrow \right.$$

$$\left. \rightarrow + \left(\frac{C_{A(i+1,n+1)} + C_{A(i,n+1)} - 2C_{A(i+1,n)} - 2C_{A(i,n)} + C_{A(i+1,n-1)} + C_{A(i,n-1)}}{2(\Delta r)^2} \right) \right] - R_A \tag{3.29}$$

Para a concentração de amina, a equação para o balanço de massa também pode ser reescrita com o uso das aproximações para suas derivadas:

$$u_z \left(\frac{C_{B(i+1,n)} - C_{B(i,n)}}{\Delta Z} \right) = D_B \left[\frac{1}{r_n} \left(\frac{C_{B(i+1,n+1)} + C_{B(i,n+1)} - C_{B(i+1,n)} - C_{B(i,n)}}{2\Delta r} \right) \rightarrow \right.$$

$$\left. \rightarrow + \left(\frac{C_{B(i+1,n+1)} + C_{B(i,n+1)} - 2C_{B(i+1,n)} - 2C_{B(i,n)} + C_{B(i+1,n-1)} + C_{B(i,n-1)}}{2(\Delta r)^2} \right) \right] - R_B \tag{3.30}$$

Finalmente, a condição de contorno referente à interface gás-líquido (Equação 3.13), também deve ser substituída por sua forma aproximada. Assim, a condição de contorno em seu primeiro termo, que representa a igualdade de fluxos de CO_2 na interface e na fase gasosa, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\cdot \text{ em } r = r_{i,f} \rightarrow D_A \left(\frac{C_{A(i+1,n+1)} + C_{A(i,n+1)} - C_{A(i+1,n)} - C_{A(i,n)}}{2\Delta r} \right) =$$

$$= k_{ex} \left(\mathrm{C}_{Ag} - \frac{C_{A(i+1,n)} + C_{A(i,n)}}{2m} \right) \tag{3.31}$$

O segundo termo da condição de contorno na interface, o qual representa a não volatilidade das bases devido ao modo de operação seco, também pode ser reescrito sob a seguinte forma:

$$\cdot \text{ em } r = r_{i,f} \rightarrow \left(\frac{C_{B(i+1,n+1)} + C_{B(i,n+1)} - C_{B(i+1,n)} - C_{B(i,n)}}{2\Delta r} \right) = 0 \tag{3.32}$$

Como se pode observar, as equações contém os valores de concentração apenas para as colunas *i* e *i+1* (Figura 3.11), consequentemente, quando aplicamos a condição inicial aos valores correspondentes a coluna *i* , temos como resultado um sistema de equações algébricas, onde as incógnitas serão os perfis de concentração das espécies referentes a coluna *i+1*.

O número de equações do sistema em questão depende do número de pontos utilizados na discretização da direção radial. Quando o raio é dividido por *n* pontos, o

sistema apresenta *2n* equações, sendo *2* equações referentes à condição de contorno na interface gás-líquido, *2* equações referentes à condição de contorno no centro da fibra e *2(n-2)* equações de balanço de massa. As equações de balanço de massa são aplicadas em todos os pontos dentro do raio com exceção dos dois pontos referentes às condições de contorno, logo são aplicadas em *n-2* pontos, por se tratar de duas espécies reagentes, cada ponto apresenta duas equações (Equações 3.29 e 3.30). Consequentemente, o sistema apresenta *2(n-2)* equações referentes ao balanço de massa (Figura 3.12).

Para cada ponto da direção radial existem duas incógnitas, a concentração de CO_2 e a concentração de amina referentes à coluna *i+1*, consequentemente, *n* pontos resultarão em *2n* incógnitas (Figura 3.12), logo, faz-se necessária a resolução de um sistema de *2n* equações por *2n* incógnitas.

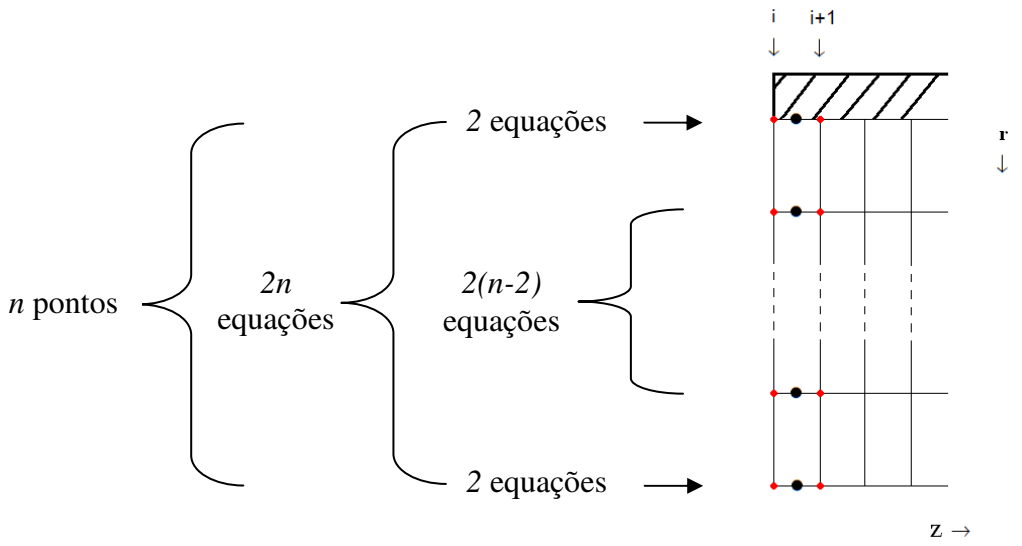


Figura 3.12 – Representação da quantidade de equações referentes ao sistema.

Para obter a solução do sistema de equações em questão foi empregado o clássico método de eliminação de Gauss, como ferramenta numérica auxiliar. Após a solução do sistema, são encontrados os valores das concentrações de CO_2 e de amina, referentes à

coluna *i+1* (Figura 3.12). O perfil encontrado pode ser transposto à coluna *i* para obtenção de uma nova coluna, ou seja, o perfil encontrado é posto no lugar da condição inicial (Figura 3.13). Esse procedimento é utilizado até o final da fibra, consequentemente, são obtidos todos os perfis de concentrações das espécies na direção radial e axial.

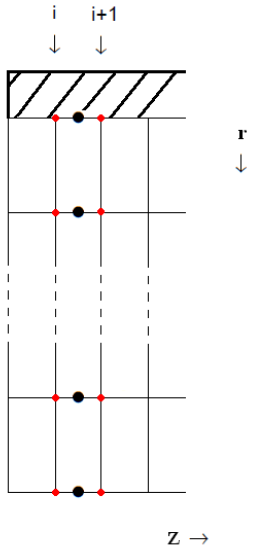


Figura 3.13 – Transposição das colunas para a obtenção de um novo perfil de concentrações.

Uma vez que o perfil de concentração das espécies na fase líquida foi obtido, em ambas as direções radial e axial, o fluxo local de CO_2 absorvido foi calculado:

$$J_A = k_{ex}\left[C_{Ag} - \left(C_{A,int}/m\right)\right] \tag{3.33}$$

Para cada ponto da discretização na direção axial na interface (Figura 3.10) existe um valor para a concentração de CO_2 ($C_{A,i}$), consequentemente, para cada um desses pontos existirá um valor para o fluxo local. O fluxo médio é calculado mediante a integração dos fluxos locais em todo o comprimento da fibra:

$$\langle J_A \rangle = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} J_A(Z)\, dZ \tag{3.34}$$

Para calcular o fluxo médio computacionalmente, foi utilizado o método da Soma de Riemann. Em matemática, uma Soma de Riemann é um método de aproximação capaz de definir a operação integração através da interpetração geométrica da mesma, ou seja, da soma das áreas em cada ponto da função. Portanto, sendo o fluxo local a função a ser integrada, o fluxo médio foi obtido considerando todos os valores do fluxo local ao longo da fibra, para m pontos na direção axial, através do somatório:

$$\langle J_A \rangle = \frac{1}{L_f} \sum_{z=0}^{m} J_A(z) \Delta z \tag{3.35}$$

Finalmente, foi encontrada a taxa média molar de absorção de CO_2 considerando todo o módulo de membrana de fibras ocas:

$$\langle W_A \rangle = 2\pi r_{i,f}\, L_f\, n_f \langle J_A \rangle \tag{3.36}$$

3.4 Algoritmo Computacional

Uma simulação computacional bem sucedida de um processo natural requer fundamentalmente a escolha de um modelo matemático que descreva o processo, um método através do qual a solução das equações pode ser determinada e um algoritmo que reduza o problema a um procedimento computacional simples.

Assim, a partir do modelo matemático desenvolvido e do método de diferenças finitas, buscou-se a implementação de um aplicativo computacional, baseado em linguagem Fortran, para resolver o problema em questão e simular o processo de absorção química de CO2 em módulos de membrana de fibras ocas. Para a implementação do aplicativo computacional foi utilizado o compilador do ambiente de programação disponibilizado pelo software *Salford Plato II*.

O início do aplicativo computacional contempla os valores dos parâmetros e variáveis necessários para o início dos cálculos. Após o aplicativo guardar tais valores, as equações são resolvidas a partir da condição inicial e de uma estimativa inicial para os valores das incógnitas das equações. Com os valores das equações, o aplicativo deve montar a matriz necessária para poder acionar o método de eliminação de Gauss.

Assim, após a convergência dos valores, o aplicativo obtém um novo perfil radial de concentrações. Esse procedimento será adotado pelo aplicativo até a obtenção de todos os perfis radiais de concentrações ao longo da fibra. Desta forma o aplicativo pode calcular o fluxo local de CO_2 absorvido, referente à sua posição longitudinal.

Finalmente, após a obtenção dos fluxos locais ao longo da direção axial da fibra, o fluxo médio e a taxa média de CO_2 absorvidos são calculados, registrando-se todos os resultados gerados no decorrer das interações computacionais.

IV
SIMULAÇÃO E RESULTADOS

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação do processo de absorção de 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 aos parâmetros e variáveis envolvidos no modelo e portanto, necessários para a condução da simulação. Em seguida, é apresentada uma breve discussão sobre a interpretação dos resultados provenientes de uma simulação, com o exemplo da resposta que o simulador em estudo fornece ao usuário.

Previamente às simulações, será realizada uma discussão sobre a estabilidade do método numérico proposto. A estabilidade do método é de fundamental importância para a avaliação da confiabilidade da solução numérica e, consequentemente, das simulações. Em seguida, através das simulações, determinou-se a quantidade de pontos utilizados na discretização da direção radial e axial, a qual determina o tamanho do passo e consequentemente a qualidade dos resultados. O estudo realizado para a escolha do tamanho do passo utilizou como critérios a precisão da solução, priorizando sempre uma maior rapidez nos cálculos iterativos. A próxima etapa consiste na validação do simulador computacional, que foi conduzida através do estudo de seus resultados com base nos resultados que são previstos pela teoria. Além disso, os resultados numéricos foram comparados com outras soluções presentes na literatura, cujos métodos já foram validados.

Finalmente após a validação, foram conduzidas simulações para obtenção dos perfis de concentração, para que a partir deles, fossem apresentados gráficos ilustrando os principais efeitos observados sobre o fluxo e taxas de absorção, referentes a cada uma das aminas utilizadas no presente estudo, AMP, DEA e MDEA.

4.2 Parâmetros Envolvidos no Modelo

A simulação do processo de absorção reativa de CO_2 em módulos de membrana depende do conhecimento de parâmetros e variáveis envolvidos no modelo matemático. De fato, os mais relevantes parâmetros necessários para os cálculos estão disponíveis na literatura. O modelo foi desenvolvido para a realização da simulação de três tipos diferentes de soluções aquosas de aminas, portanto faz-se necessário o conhecimento dos parâmetros físicos e cinéticos das soluções aquosas de AMP, DEA e MDEA, todos obtidos a partir dos dados de ALI (2004) e WANG et al (2004):

Tabela 4.1 – Parâmetros físicos e cinéticos das soluções aquosas de alcanolaminas para absorção de CO2 (298 K)

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

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

O presente estudo considera 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. Sendo este o polímero considerado, são apresentados os principais parâmetros de projeto referentes ao módulo de membrana de fibras ocas:

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

PARÂMETRO	OPERAÇÃO PADRÃO
L_f [m]	$2{,}0 \times 10^{-1}$
$r_{i,f}$ [m]	$2{,}0 \times 10^{-4}$
N_f	50

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

Por fim, para realização dos cálculos, são necessários os parâmetros operacionais do processo de absorção de CO_2 em módulos de membrana:

Tabela 4.3 – Parâmetros operacionais do processo de absorção de CO2 por aminas em módulos de membrana.

PARÂMETRO	OPERAÇÃO PADRÃO
C_{Ag} [mol m^{-3}]	40,9
C_{B0} [mol m^{-3}]	$1{,}2 \times 10^{3}$
u_Z [m s^{-1}]	$1{,}0 \times 10^{-1}$
k_{ex} [m s^{-1}]	$1{,}0 \times 10^{2}$
T [K]	298
P [atm]	1,0

(WANG *et al.*, 2004)

4.3 Interpretando os Resultados da Simulação

A modelagem e simulação são recursos relativamente novos, pois estão associados ao desenvolvimento dos computadores digitais. Os modelos são elaborados a partir da aplicação de princípios físicos e são expressos através das equações que regem esses fenômenos, relacionando as grandezas relevantes entre si. Devido à complexidade das equações resultantes, as técnicas computacionais de solução exigem grande poder de processamento. Por isso, simulações numéricas podem gerar centenas de megabytes de dados, os quais necessitam de interpretação (FORTUNA, 2000). A figura 4.1 apresenta um pequeno pedaço do resultado típico de um programa de simulação: um arquivo em que, para cada ponto discreto, um conjunto de valores representa as grandezas calculadas. No presente estudo, são calculados ao longo do comprimento da fibra (1), os perfis de concentrações de CO_2 absorvido (2) e de amina em solução, na interface e no centro da fibra (3 e 4), além das informações obtidas a partir destas grandezas como os fluxos (5) e taxas de absorção (6) relativas ao processo.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0,00202	32,3109	1136,0911	1200,0000	0,0133	0,0017
0,00404	32,3108	1089,9051	1200,0000	0,0259	0,0051
0,00606	32,3108	1071,9083	1200,0000	0,0255	0,0082
0,00808	32,3108	1052,2294	1199,9998	0,0253	0,0114
0,01011	32,3108	1039,0258	1199,9991	0,0251	0,0146
0,01212	32,3108	1025,2982	1199,9962	0,0249	0,0177
0,01414	32,3108	1014,4185	1199,9872	0,0247	0,0209
0,01616	32,3108	1003,4641	1199,9645	0,0246	0,0241
0,01818	32,3108	994,00151	1199,9150	0,0245	0,0271
0,02021	32,3108	984,69172	1199,8207	0,0244	0,0302
0,02222	32,3108	976,20072	1199,6600	0,0242	0,0333
0,02424	32,3108	967,99444	1199,4104	0,0241	0,0364
0,02626	32,3108	960,21893	1199,0500	0,0241	0,0394
0,02828	32,3108	952,81112	1198,5597	0,0239	0,0424

Figura 4.1 – Trecho de arquivo gerado por um programa de simulação numérica.

Uma listagem desse tipo, com muitos dados, muitas vezes dificulta a compreensão dos resultados. Portanto, a melhor forma de extrair informações desses dados acontece mediante a utilização de técnicas de visualização científica, ou seja, apresentar de forma gráfica as variáveis referentes ao processo. O objetivo é facilitar, por imagens ou gráficos, o entendimento dos resultados da simulação e consequentemente, do processo que está sendo estudado.

4.4 Resultados e Discussão

Através das informações disponíveis dos parâmetros e variáveis no início do capítulo, as simulações computacionais foram iniciadas, primeiramente com o intuito de estudar a estabilidade do método das diferenças finitas de Crank-Nicholson para o processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas de fibras ocas. Uma vez que o método das diferenças finitas de Crank-Nicholson foi utilizado como parte fundamental da solução do sistema de equações do modelo matemático, foram determinados a quantidade de pontos utilizados na discretização, para continuação do estudo. A partir de então, o modelo computacional foi validado e, após seguiram-se os cálculos dos perfis de concentração axial, radial, e posteriormente, os perfis de fluxo e taxas de CO_2 absorvido sob uma dada operação padrão, visando à discussão acerca do tipo de amina escolhida.

4.4.1 Estabilidade do Método Numérico

A distância de um ponto ao outro na malha é chamada de passo. O passo é um fator importante no conjunto de equações e interfere diretamente no conjunto de respostas. Por isso, a escolha do número de pontos é muito importante, pois quanto mais pontos forem utilizados na discretização, menor será o tamanho do passo, o que irá modificar a resposta final.

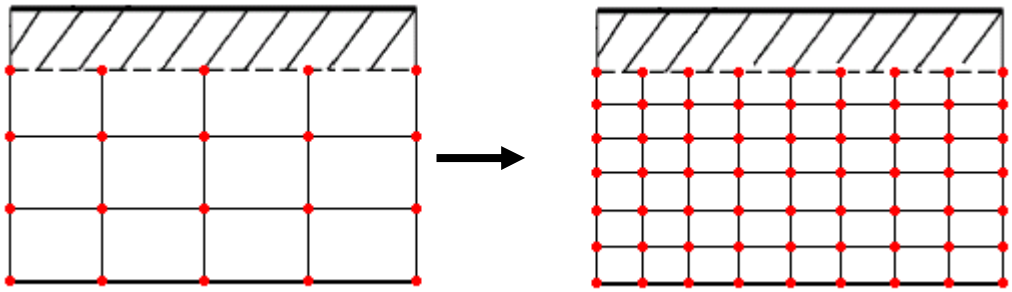


Figura 4.2 – Refinamento da malha

Como o método numérico adotado utiliza aproximações para resolver equações diferenciais, sua solução está sujeita a erros que são muito maiores que os erros associados à discretização. Quando a malha é refinada (Figura 4.2), ou seja, quando aumentamos o número de pontos em uma discretização, espera-se que a solução seja cada vez mais fiel à solução exata. Quando o método numérico apresenta esse comportamento, ele é caracterizado como estável, desta forma, a solução numérica deve se estabilizar, ou se aproximar, quando aumentamos o número de pontos utilizados na discretização.

Em alguns casos, as soluções numéricas se afastam cada vez mais da solução analítica à medida que a malha é refinada, nestes casos, o esquema numérico é instável e portanto, pode nos conduzir a resultados totalmente errôneos, não podendo ser aplicado ao processo. Assim, a decisão sobre a estabilidade de um método, torna-se de fundamental importância para que sua solução numérica possa ser considerada confiável (FORTUNA, 2000). Diante de tal contexto, foram realizadas simulações para determinar se o método numérico utilizado é estável para o processo em estudo. Através das simulações, foram encontrados os valores das concentrações de amina em solução e dióxido de carbono absorvido, a saída das fibras do módulo de membrana, em função de diferentes quantidades de pontos na direção radial. Na direção axial, foi utilizada uma grande quantidade de pontos (500 pontos), de forma que esta variável não apresentasse grande interferência no estudo da quantidade de pontos na direção radial. As primeiras simulações foram conduzidas sob

operação padrão para AMP, além disso, o raio interno das fibras foi adaptado sob a forma adimensional, ou seja, dentro do intervalo [0,1], onde 0 representa o centro da fibra e 1, a interface gás-líquido:

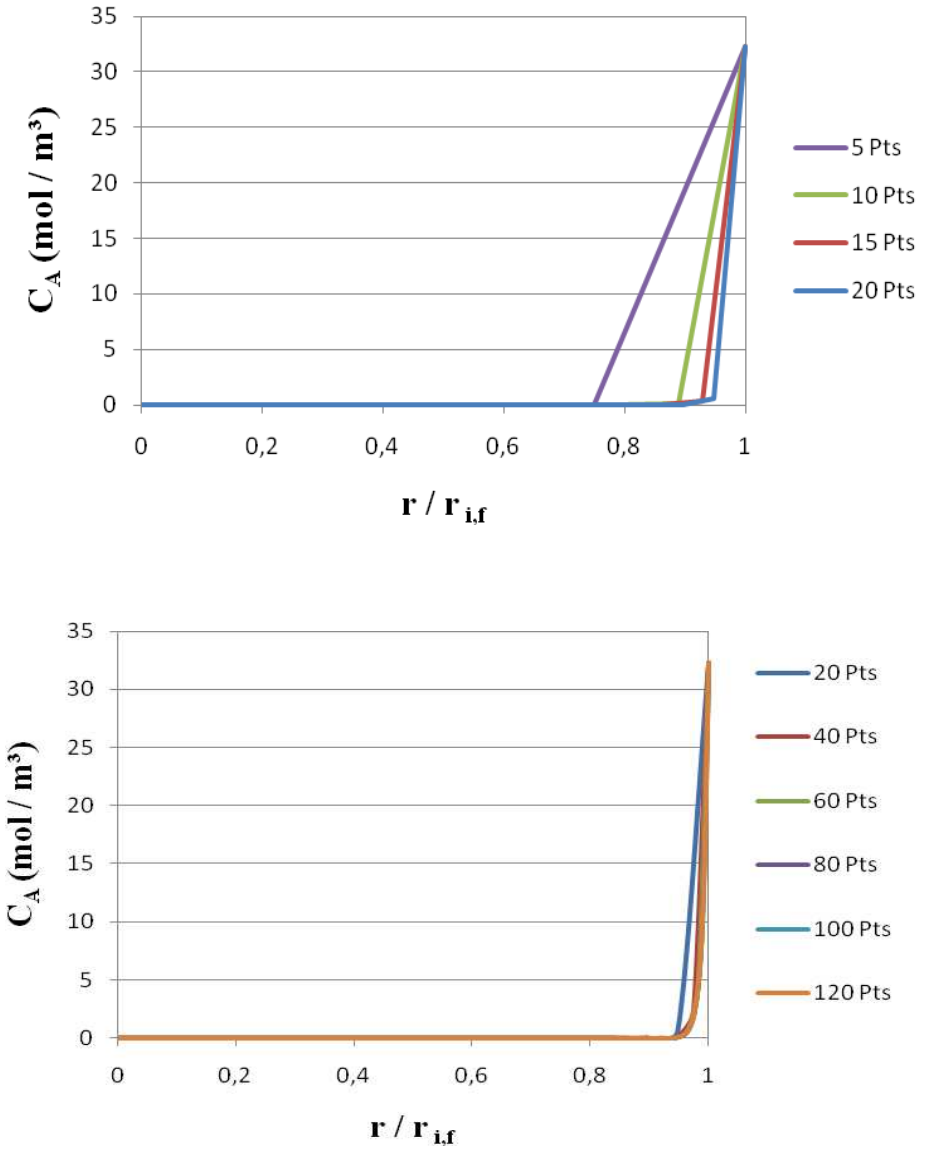


Figura 4.3 – Perfil de concentração radial de CO_2 em solução de AMP à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização da direção radial.

Como pode ser observado na Figura 4.3 (a), o uso de 5 pontos na direção radial implicou em certa imprecisão dos perfis de concentração computados. Tal fato justifica-se devido à ausência de posições suficientes para a avaliação da solução das equações diferenciais ao longo do raio das fibras. O uso de apenas 5 pontos torna o passo muito grande e os pontos muitos distantes na discretização, portanto estão faltando pontos para descrever corretamente o perfil da concentração. A partir de 10 pontos na direção radial, já é possível observar certa tendência à estabilização da solução, indicando a faixa de ocorrência dos perfis de concentração esperados. Esta estabilização se torna mais evidente na Figura 4.3 (b), onde, a partir de 40 pontos pode-se observar os gráficos praticamente sobrepostos, ou seja, o aumento de pontos não apresenta mais relevância na precisão da solução, indicando sua estabilidade. O gráfico da Figura 4.4 a seguir analisa os perfis de concentrações de amina em solução, também à saída das fibras, para diferentes quantidades de pontos na direção radial:

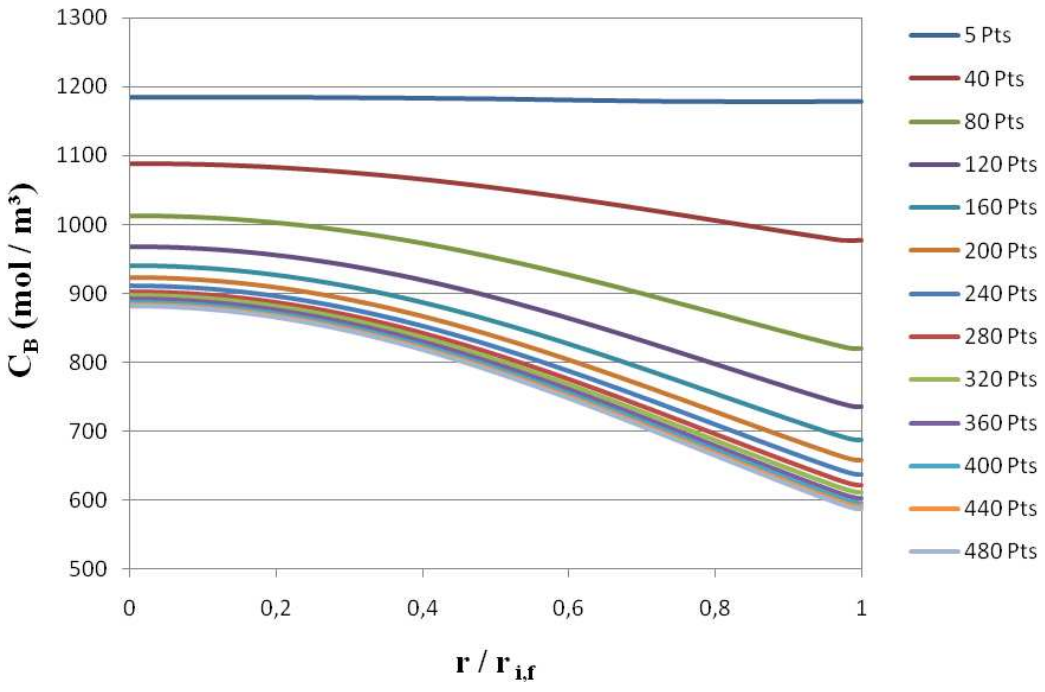


Figura 4.4 – Perfil de concentração radial AMP em solução à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

Mais uma vez, a utilização de 5 pontos não foi suficiente para predizer com segurança os resultados. De acordo com a Figura 4.4, as respostas estão cada vez mais próximas com o aumento do número pontos, ou seja, as curvas apresentam cada vez mais um comportamento comum, indicando a faixa de ocorrência dos perfis de concentração esperados além da estabilização da solução numérica. A seguir será analisada a quantidade de pontos (tamanho do passo), na direção axial em função dos perfis de concentração das espécies à saída das fibras. Desta vez, foi atribuída uma grande quantidade de pontos na direção radial (400 pontos), de forma a evitar a influência desta variável:

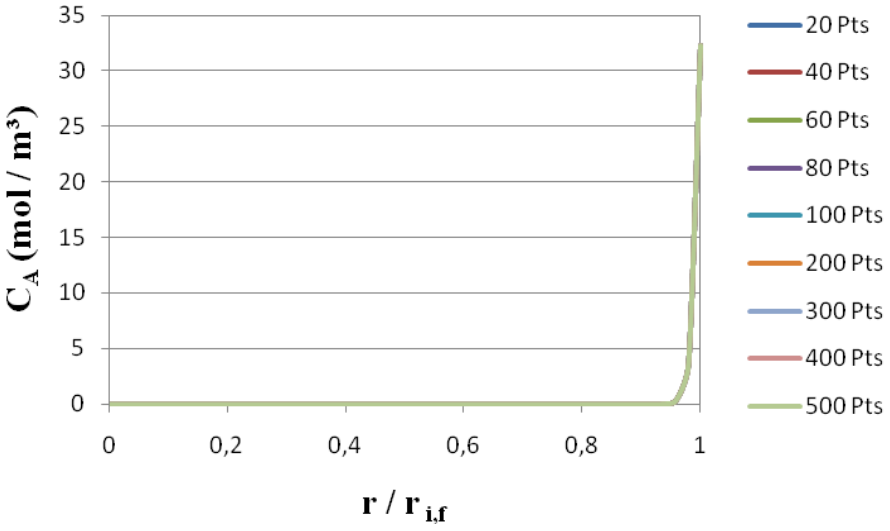


Figura 4.5 – Perfil de concentração radial de CO_2 em solução de AMP à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

Segundo análise do gráfico da Figura 4.5, pode-se observar que o aumento de pontos na direção axial, praticamente não revelou nenhuma mudança no perfil de concentração de CO_2. Desta forma pode-se concluir diretamente que o aumento de pontos na direção axial não causa grande interferência na resposta do sistema como o aumento do número de pontos na direção radial. Além disso, a estabilidade da solução é rapidamente alcançada.

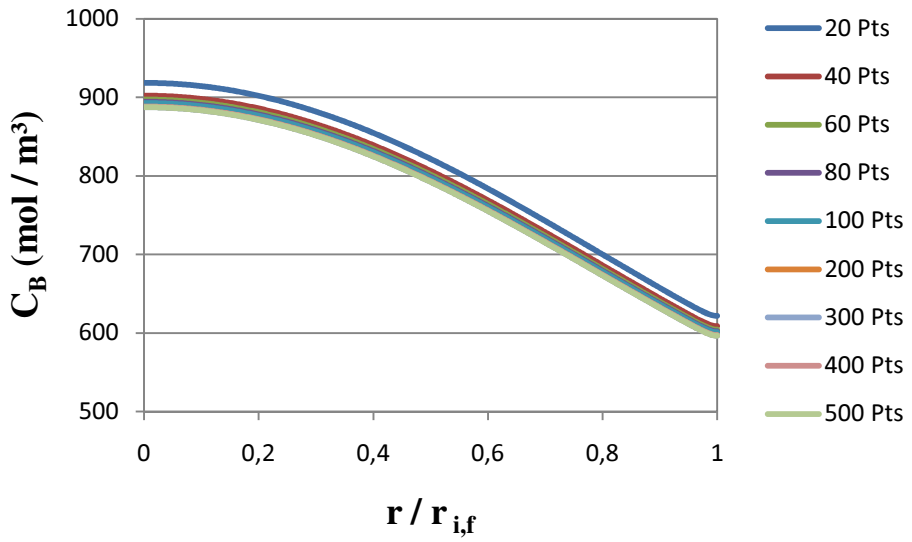


Figura 4.6 – Perfil de concentração radial AMP em solução à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

A análise do gráfico da Figura 4.6, também mostra a convergência e estabilização das respostas mediante o aumento do número de pontos utilizados na discretização. Como se pode observar nos gráficos anteriores, o aumento do número de pontos na discretização, ou seja, a diminuição no tamanho do passo, aproxima cada vez mais a solução do problema. Assim, a primeira conclusão do estudo que se segue, é a de que o método das diferenças finitas de Crank-Nicholson é estável para a condução da simulação do processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas de fibras ocas.

4.4.2 Análise do Tamanho do Passo

Devido à estabilidade do método proposto, pode-se observar que ao diminuir o passo, a solução numérica se torna cada vez mais precisa. Segundo essa premissa, infinitos pontos, teoricamente, nos conduziria a solução exata do processo, mas, computacionalmente não é possível trabalhar com infinitos pontos. Devido a essa impossibilidade, além dos parâmetros e variáveis necessários para a condução da

simulação, a quantidade de pontos da discretização deve ser escolhida levando-se em consideração alguns critérios. Quanto maior for o número de pontos da discretização, mais fiel será o resultado numérico obtido, obviamente, maior será o custo computacional. A quantidade total de pontos utilizados na discretização 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. Quando o número de pontos aumenta, a precisão da resposta também aumenta, mas em determinado momento o ganho de precisão deixa de ser relevante, frente ao esforço computacional exigido. Quando a utilização de diferentes quantidades de pontos conduz a resultados cujas respostas 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.

Assim, o próximo passo inerente à aplicação do método das diferenças finitas é buscar a melhor relação entre o esforço computacional exigido e a precisão numérica da resposta, ou seja, o número de pontos que deverão ser utilizados na discretização. Para isso foram retomadas as simulações onde foram encontrados os valores das concentrações de amina e CO_2 em solução, a saída das fibras:

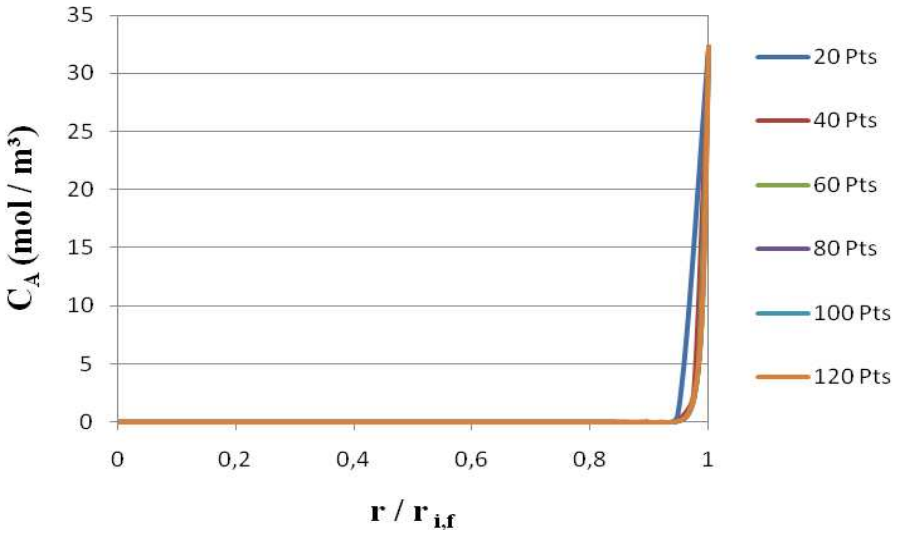


Figura 4.7 – Perfil de concentração radial de CO_2 em solução de AMP à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

Com o uso de 20 pontos na direção radial, já é possível observar certa tendência à estabilização da solução, mas o aumento do número de pontos ainda resulta em ganho na qualidade da solução. Segundo o critério adotado, pode-se observar que a partir de 40 pontos na direção radial a solução se estabiliza, portanto o ganho de precisão deixa de ser relevante e o esforço computacional passa a ser o fator limitante. Assim, para a concentração radial de CO_2 à saída das fibras, o uso de 40 pontos já é o suficiente para predizer a resposta com o mínimo esforço computacional possível. O gráfico da Figura 4.8 a seguir apresentam novamente os perfis de concentrações de amina em solução, à saída das fibras, para diferentes quantidades de pontos na direção radial:

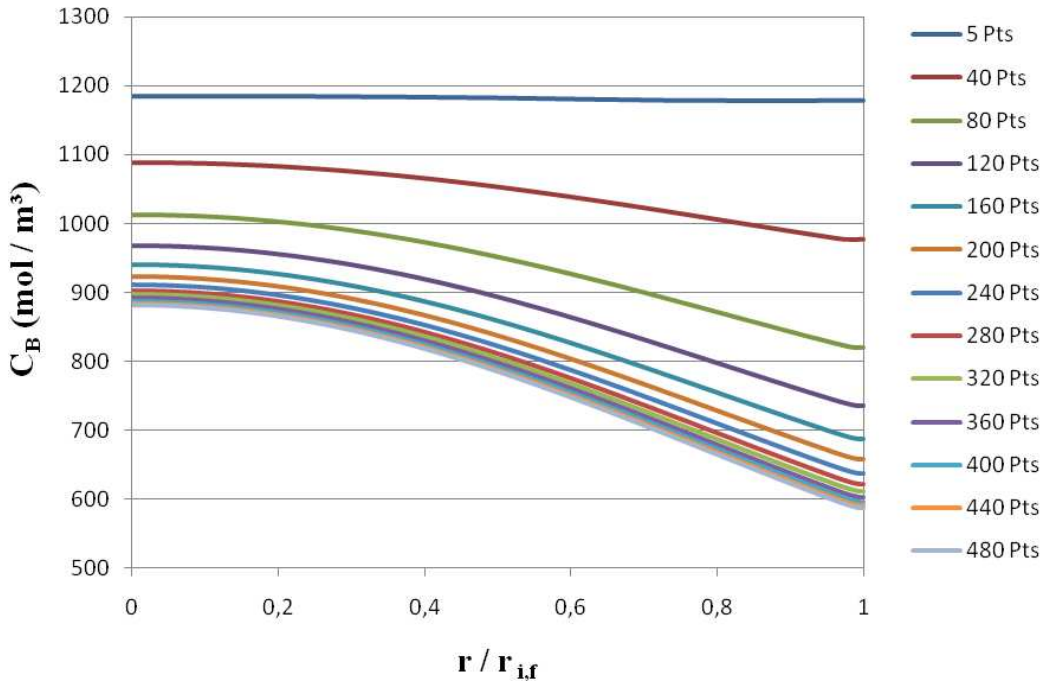


Figura 4.8 – Perfil de concentração radial AMP em solução à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

Segundo a análise do gráfico acima, a partir de 280 pontos a solução está praticamente estabilizada mas ainda pode apresentar melhoria na solução com o aumento de pontos. Logo, foram escolhidos 400 pontos para a discretização da direção radial, mais

uma vez priorizando a qualidade da solução e o mínimo esforço computacional possível. A quantidade de pontos a ser utilizada na discretização deve ser a menor possível, de forma a reduzir o custo computacional e aumentar a velocidade dos cálculos. Mas a escolha deve respeitar a solução do sistema, ou seja, a quantidade de pontos escolhida deve ser suficiente para predizer os resultados com qualidade. Neste sentido, 40 pontos foram suficientes para representar a concentração de CO_2 , mas não foram suficientes para representar a concentração de amina, que foi satisfeita a partir de 400 pontos. Esta diferença se deve ao fato de que, a concentração de CO_2 se reduz a zero logo após algumas iterações, já a concentração de amina varia por toda a extensão do raio da fibra. Assim, por apresentar uma faixa maior de variação em sua concentração, o ajuste matemático também se torna mais complexo, exigindo uma quantidade maior de pontos na discretização. Portanto, como o processo deve ser válido para os dois perfis de concentração, já que as reações são simultâneas, optou-se pela escolha de 400 pontos na direção radial. Uma vez escolhida a quantidade de pontos na discretização da direção radial, o próximo passo é definir a quantidade de pontos que serão utilizados na direção axial. A seguir estão os gráficos referentes ao aumento de pontos na direção axial para as concentrações de CO_2 e amina, à saída das fibras:

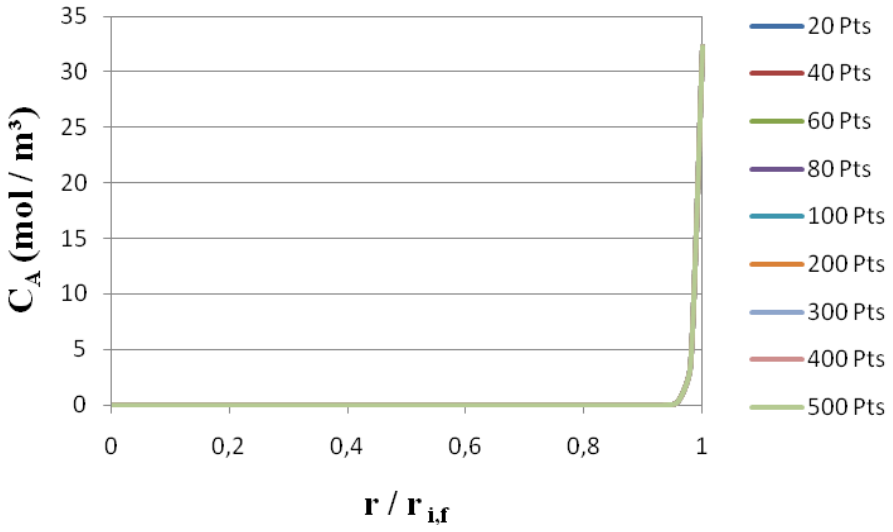


Figura 4.9 – Perfil de concentração radial de CO_2 em solução de AMP à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

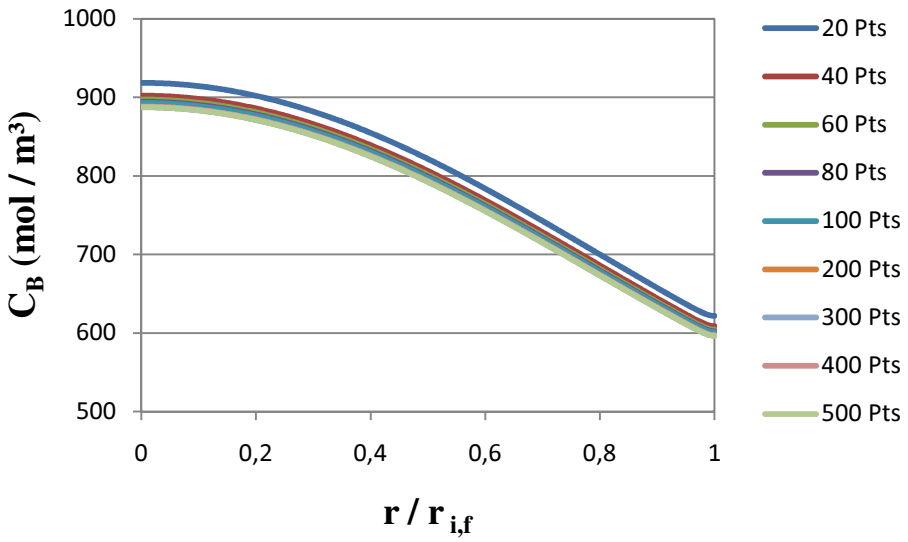


Figura 4.10 – Perfil de concentração radial AMP em solução à saída das fibras, em função da quantidade de pontos utilizados na discretização.

A análise das Figuras 4.9 e 4.10 mostraram que o aumento da quantidade de pontos na direção axial não apresentou relevância para a concentração de CO_2. Quanto à concentração de amina, a solução é considerada satisfatória a partir de 40 pontos na direção axial. Apesar de ser suficiente, o único inconveniente de se trabalhar com apenas 40 pontos na direção axial é o fato de que os gráficos, onde a adimensionalização acontece ao longo do comprimento da fibra, como é o caso do fluxo local, apresentam pequenas descontinuidades, já que poucos pontos são colocados nos gráficos. Portanto, optou-se por trabalhar com 100 pontos na discretização da direção axial, com o intuito de refinar os gráficos que serão apresentados na continuidade do estudo.

4.4.3 Validação do Simulador

Independentemente da estabilidade do método, não se deve aceitar os resultados numéricos fornecidos pelo computador; ao contrário, os mesmos devem ser sempre analisados em relação à física do problema. Erros sutis de programação ou de condições de fronteira podem fazer uma simulação fornecer resultados visualmente plausíveis, mas fisicamente incompatíveis com o problema tratado. Existem duas etapas básicas para validar um simulador computacional, verificar se o mesmo está coerente, comparando seus resultados com valores previstos pela teoria, e finalmente, comparando seus resultados numéricos com os resultados experimentais disponíveis na literatura, quando houver.

A primeira etapa determina com que grau a implementação do modelo, representada por equações, parâmetros e métodos numéricos adotados, corresponde à sua descrição conceitual, isto é, se o modelo está corretamente implementado. Para estudar conceitualmente a solução numérica, as simulações foram conduzidas sob o modo de operação padrão, tomando por base os valores de referência dos parâmetros descritos nas Tabelas 4.1 à 4.3. Os primeiros gráficos se referem ao perfil de concentrações radial e axial ao longo de toda a extensão da fibra, ou seja, da entrada à saída das fibras, do centro à interface gás-líquido, para os três tipos de amina considerados no presente estudo.

Novamente, as variáveis independentes – comprimento e o raio das fibras – foram adaptadas sob a forma adimensional, no intervalo [0,1], de forma a facilitar o estudo e comparação dos gráficos. Logo, obteve-se um conjunto de novas variáveis adimensionais onde comprimento e o raio das fibras são representados por:

– comprimento das fibras $= Z / L_f$

– raio interno das fibras $= r / r_{i,f}$

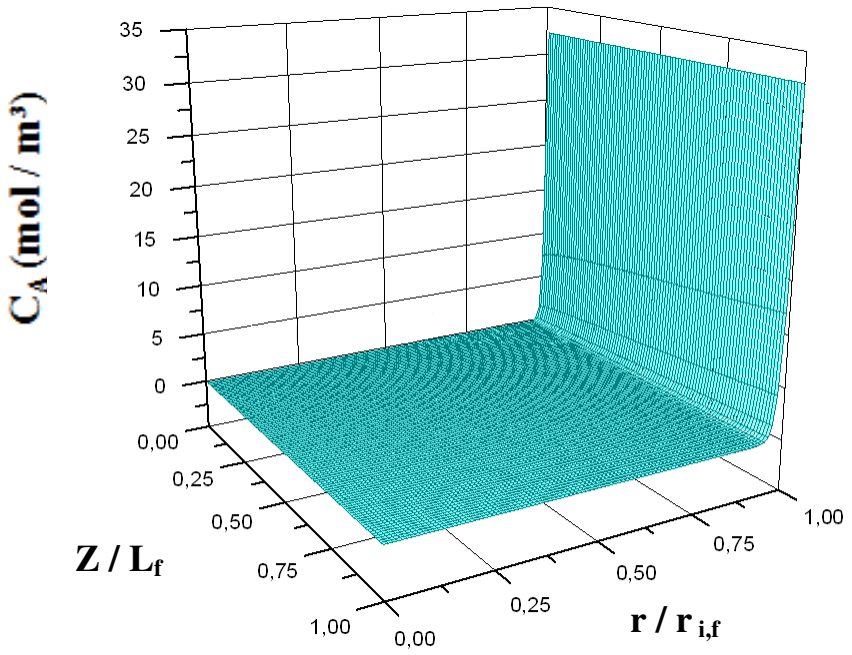


Figura 4.11 – Perfil de concentração radial e axial de CO_2 absorvido por AMP.

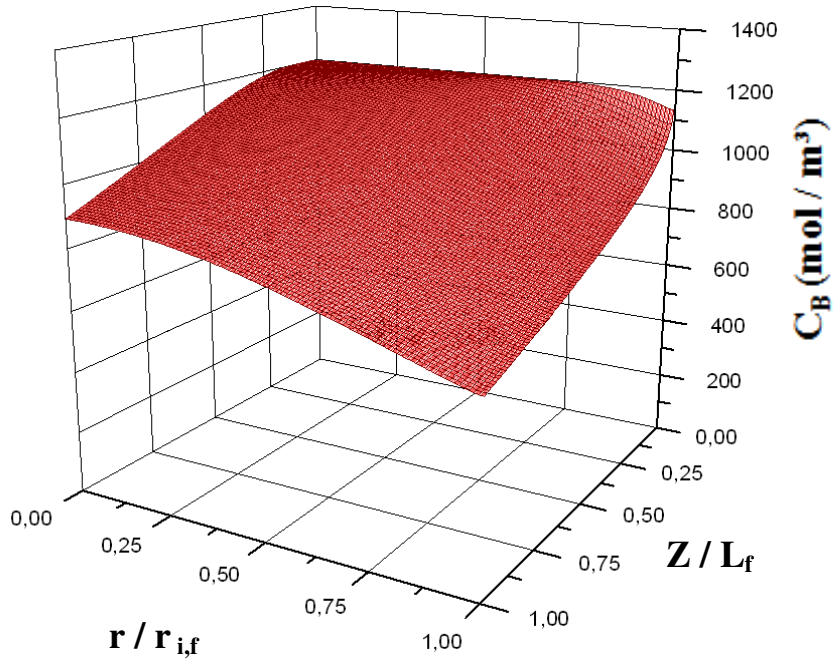


Figura 4.12 – Perfil de concentração radial e axial de AMP em solução.

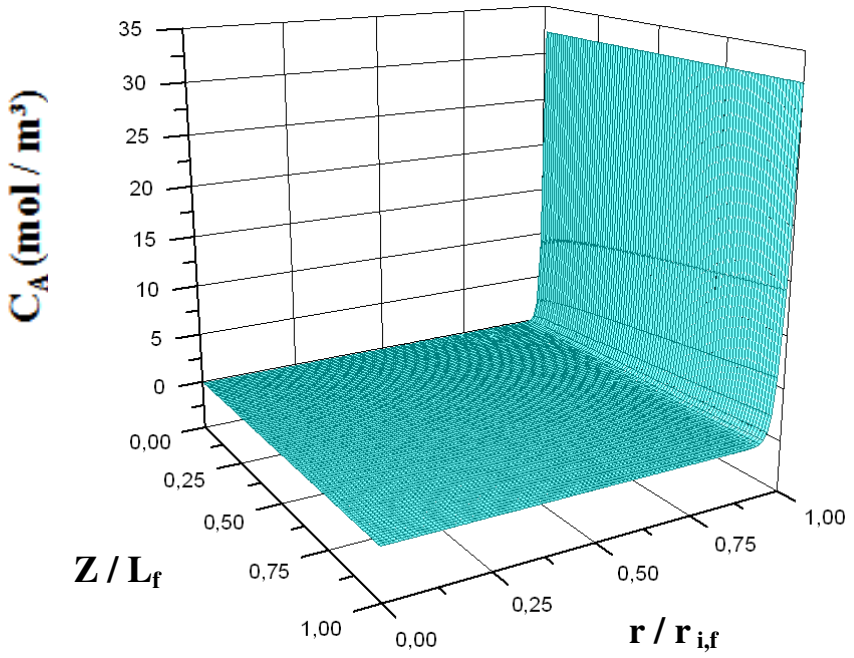


Figura 4.13 – Perfil de concentração radial e axial de CO_2 absorvido por DEA.

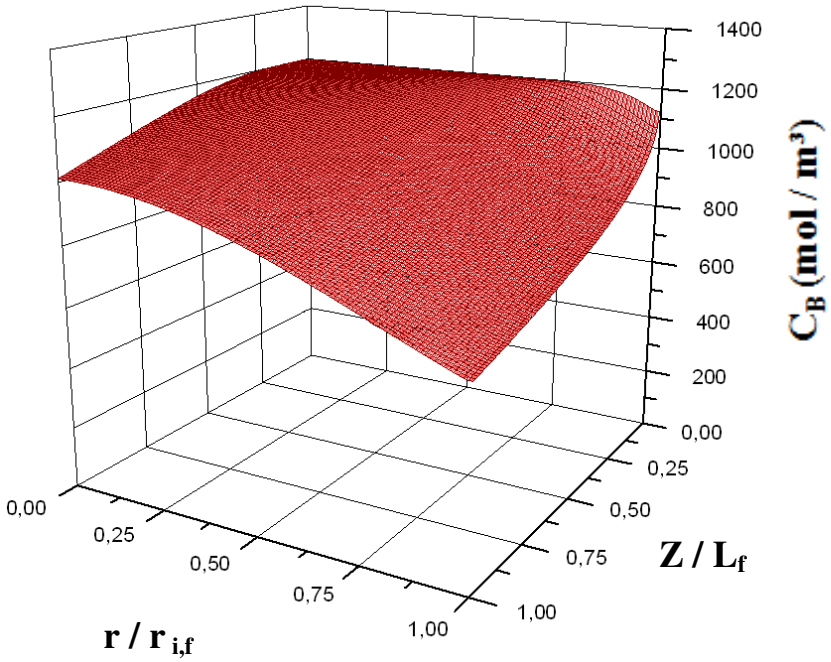


Figura 4.14 – Perfil de concentração radial e axial de DEA em solução.

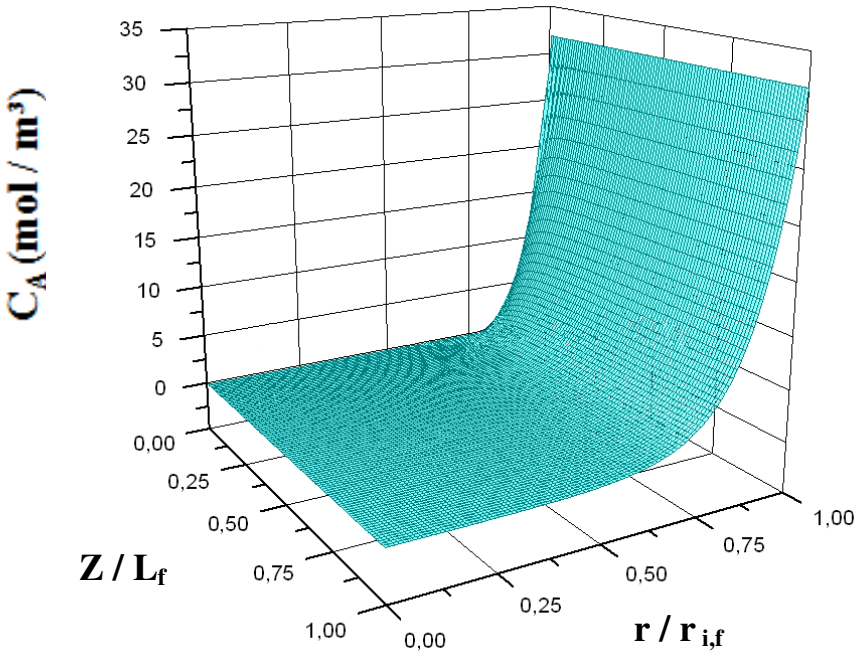


Figura 4.15 – Perfil de concentração radial e axial de CO_2 absorvido por MDEA.

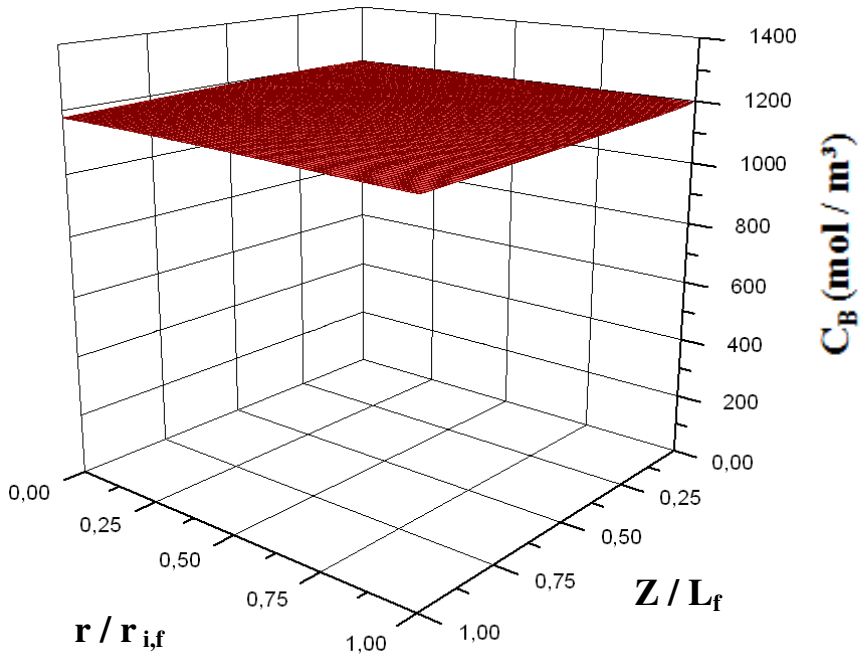


Figura 4.16 – Perfil de concentração radial e axial de MDEA em solução.

Como se pode observar, as três aminas apresentaram um comportamento semelhante para a absorção de CO_2 , o qual será discutido adiante. Radialmente, as concentrações de CO_2 diminuíram da interface gás-líquido até o centro da fibra. Esse perfil foi evidente ao longo de todo o comprimento da fibra. Segundo a teoria, a entrada de CO_2 acontece a partir da membrana, portanto, logo após o CO_2 entrar em contato com a amina, o mesmo passa a ser absorvido, o que justifica a diminuição de sua concentração ao longo do raio. Ainda segundo o modelo adotado, a difusão de gás ocorre apenas na direção radial, logo, esse comportamento do perfil de concentração de CO_2 não deve mudar, independentemente da posição axial, ou seja, ao longo de todo o comprimento da fibra o CO_2 deve diminuir radialmente no sentido interface-centro.

Entretanto, a variação da concentração das aminas apresentaram comportamento inverso à variação da concentração de CO_2 , as concentrações de amina aumentaram no sentido interface-centro. O comportamento citado é coerente, pois logo após entrar em contato com a amina, o gás passa a ser absorvido consumindo a mesma durante a reação. Fica evidente que próximo à interface o perfil de concentração das aminas apresentam os menores valores devido a alta concentração de CO_2 disponível para a reação. Consequentemente, o perfil de concentração das aminas deve aumentar no sentido interface-centro, sendo exatamente isso o que o simulador está mostrando. Mais uma vez, devido à difusão acontecendo apenas no sentido radial, o comportamento do perfil de concentração para as três aminas ao longo do raio, deve ser o mesmo ao longo da direção axial.

Segundo a análise dos gráficos das Figuras 4.11 a 4.16, também é possível observar que para uma mesma posição radial, os perfis de concentração de CO_2 e de amina diminuíram ao longo da direção axial das fibras. Tal comportamento também é esperado pois a amina, ao entrar no módulo, apresenta uma dada concentração inicial, mas essa concentração diminui em função do primeiro contato com o CO_2. Consequentemente, ao escoar ao longo da fibra, a concentração vai diminuindo em função da reação com o gás. Por sua vez, o perfil de concentração de CO_2 também diminui ao longo da direção axial, já que a concentração de amina ao diminuir, se torna menos eficiente para a captura de CO_2.

Outra característica que pode ser observada nos gráficos e que reforça a validade do método é a de que as soluções de AMP e DEA diminuíram acentuadamente, enquanto a solução de MDEA apresentou uma pequena mudança em seu perfil de concentração. Tal efeito é justificado pois, primeiramente, 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 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.

Uma vez que o modelo foi validado apresentando resultados condizentes com a teoria, o próximo passo consiste na comparação dos resultados numéricos, fornecidos pelo método adotado neste trabalho, com outras soluções consideradas de referência, que utilizam outros métodos numéricos para condução da simulação. Para efeito de comparação, será utilizado o método da colocação ortogonal utilizado por SOUZA (2007), para a absorção de CO_2 em módulos de membranas de fibras ocas. Logo, o gráfico da Figura 4.17, apresenta os perfis longitudinais dos fluxos locais das três aminas, calculados na operação padrão, através do método da colocação ortogonal:

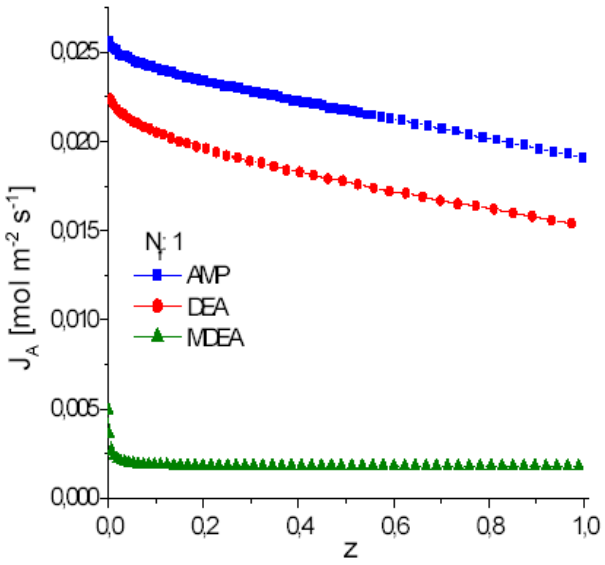


Figura 4.17 – Perfil axial de fluxo de CO_2 absorvido calculado através da aplicação do método da Colocação ortogonal (SOUZA, 2007).

O cálculo do fluxo local é de extrema importância pois é a partir dele que são calculados o fluxo médio e a taxa média, variáveis essenciais para continuidade do estudo do processo. Consequentemente, estando o fluxo local em concordância com os valores de referência, os cálculos realizados a partir deste também estarão. A próxima ilustração contém o gráfico dos fluxos locais, também para as três aminas na operação padrão, porém, com a utilização do método das diferenças finitas de Crank-Nicholson, método de escolha do presente trabalho:

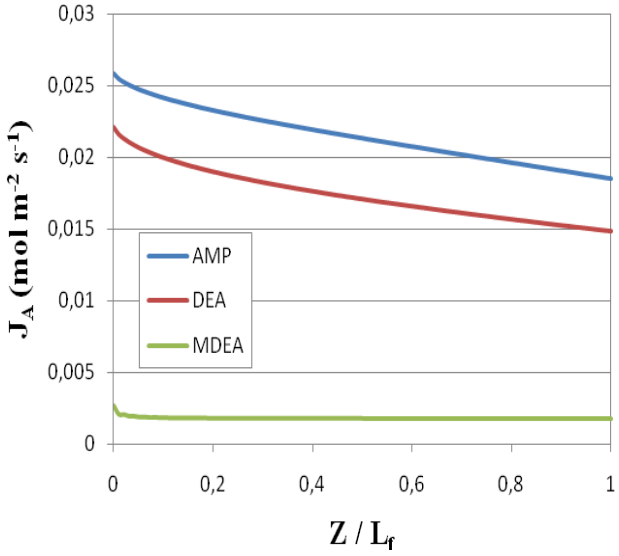


Figura 4.18 – Perfil axial de fluxo de CO_2 absorvido calculado através da aplicação do método das Diferenças Finitas.

Segundo a análise dos gráficos, pode-se observar que os resultados provenientes da simulação através do método das diferenças finitas de Crank-Nicholson, estão em ótima concordância com os apresentados como referência. Além do comportamento muito parecido, os métodos apresentaram valores muito próximos para o fluxo local, como se pode observar no eixo vertical.

Os métodos apresentaram resultados muito parecidos, mas a escolha do método deve levar em consideração outros fatores, tais como, dificuldade da implementação do programa, esforço computacional exigido, resposta exigida do simulador, qualidade dos gráficos, entre outros. O método das diferenças finitas apresentado neste trabalho exige um esforço computacional maior quando comparado com o método da colocação ortogonal. Desvantagem, entretanto, que perde cada vez mais sua relevância com o desenvolvimento de computadores mais rápidos. Por sua vez, a implementação computacional do método das diferenças finitas é muito mais simples do que o método da colocação ortogonal, o que facilita a compreensão do programa além de facilitar e diminuir o tempo gasto no desenvolvimento do mesmo. Apesar desta vantagem, não se pode inferir sobre qual método é o melhor, uma vez que a escolha do mesmo depende da necessidade do programador na condução das simulações.

Através da validação apresentada, o simulador, e consequentemente o método adotado, se mostraram eficientes na representação do modelo e do processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas de fibras ocas. O modelo proposto e sua resolução forneceram resultados compatíveis com a teoria e demais simulações, podendo desta forma, ser usado para o estudo do processo. Desta forma, o método das diferenças finitas de Crank-Nicholson é uma alternativa viável para a simulação do processo em estudo, além disso, as vantagens apresentadas poderão facilitar a escolha do método a ser utilizado em trabalhos futuros.

4.4.4 Análise da Eficiência das Aminas

A partir da validação do simulador, o mesmo pode ser usado para estudar as diferentes respostas do sistema, nas diferentes condições e parâmetros. Um simulador é muito importante para o estudo de determinado processo pois o usuário tem grande facilidade para alterar parâmetros, já que esses são apenas “dados de entrada” para o

simulador. Portanto, podem ser realizados inúmeros testes para o desenvolvimento de estudos, sem a necessidade de experimentos, que muitas vezes são de difícil operação e economicamente inviáveis.

As simulações a seguir serão conduzidas na operação padrão, porém, com as três aminas mais utilizadas no processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas, segundo a revisão da literatura. Assim, os dados de entrada serão modificados de acordo com os parâmetros referentes às soluções de AMP, DEA e MDEA, presentes na Tabela 4.1. O gráfico da Figura 4.19, apresenta os perfis de concentrações de CO_2, à saída das fibras, em função do raio interno das mesmas, para as três aminas. Novamente o raio interno das fibras foi adaptado sob a forma adimensional:

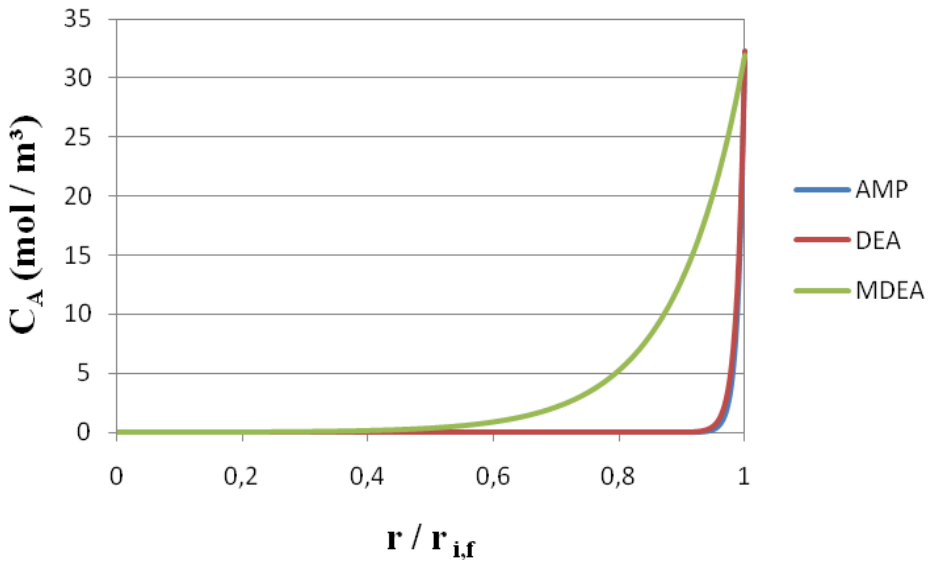


Figura 4.19 – Perfil de concentração radial, à saída das fibras, de CO_2 absorvido por AMP, DEA e MDEA.

Segundo análise do gráfico pode-se notar que, radialmente, as concentrações de CO_2 nas soluções de AMP e DEA foram menores, em comparação com o perfil avaliado para a solução de amina terciária. É possível, também, observar que para as soluções de AMP e

DEA, o CO_2 que passa pela parede da fibra é rapidamente consumido, ou seja, velocidade de absorção para essas soluções é muito mais intensa. Tal efeito é esperado uma vez que as constantes da taxa de reação direta para o dióxido de carbono com as soluções de AMP e DEA são maiores que nas reações com MDEA.

Os perfis de concentrações das aminas, à saída das fibras do módulo de membrana, em função do seu raio interno, são apresentados pelo gráfico da Figura 4.20 a seguir:

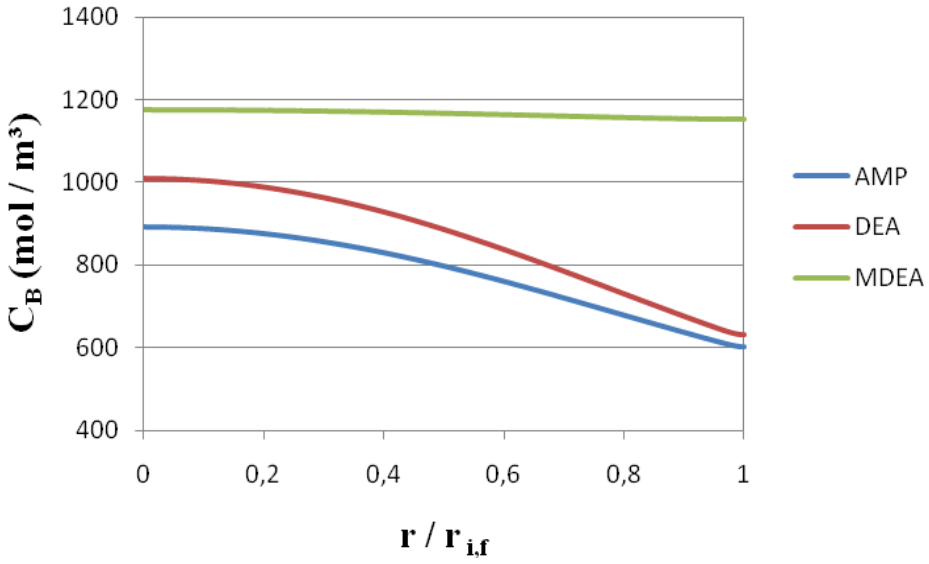


Figura 4.20 – Perfil de concentração radial, à saída das fibras, de AMP, DEA e MDEA em solução.

De acordo com os dados apresentados pela Figura 4.20, as concentrações de AMP e DEA, diminuíram acentuadamente do centro da fibra até a interface gás-líquido, enquanto a solução de MDEA apresentou uma pequena mudança no seu perfil de concentração. Fato que confirma a validade dos resultados, pois conforme verificado anteriormente, de acordo com a cinética da reação cada mol de CO_2 consome dois moles de AMP e DEA durante suas reações químicas, ao passo que sua reação com a amina terciária ocorre em base

equimolar. Portanto, o uso de MDEA pode ser interessante pois sua concentração não sofre grandes alterações durante o processo, o que aumenta a possibilidade de uso do absorvente durante um intervalo de tempo maior. Mas, quando se deseja maior capacidade de absorção é conveniente trabalhar com as soluções de AMP e DEA.

Para o melhor entendimento dos resultados, faz-se necessária a obtenção dos fluxos locais de absorção de CO_2 e das taxas de absorção para cada uma das soluções de aminas. O resultado obtido para os fluxos locais, considerando-se a operação padrão, estão ilustrados pelo gráfico da Figura 4.21 a seguir:

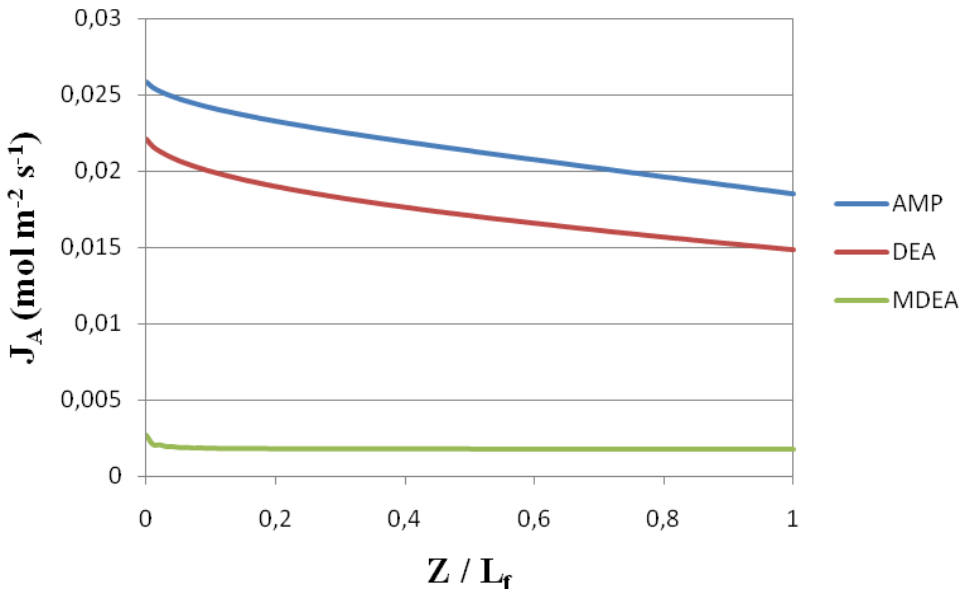


Figura 4.21 – Perfil axial do fluxo local de CO_2 absorvido na operação padrão.

A queda no fluxo de absorção local para as aminas, no decorrer do módulo, é o melhor indicativo de que a absorção de CO_2 tende a ocorrer como o esperado, uma vez que as aminas ao serem consumidas na reação, diminuem sua capacidade de captura de CO_2. O fluxo local de absorção foi muito superior com o uso das soluções de AMP e DEA, sendo a solução de AMP a que apresentou melhor desempenho. O perfil do fluxo local de absorção

com o uso de MDEA manteve-se praticamente estagnado ao longo do comprimento das fibras, fato que reforça a dificuldade desta solução em capturar o CO_2 quando comparada com as soluções de aminas primárias e secundárias. Finalmente o gráfico a seguir, das taxas de absorção de CO_2 para um módulo contendo 50 fibras, é o mais simples para visualização da efetividade das aminas:

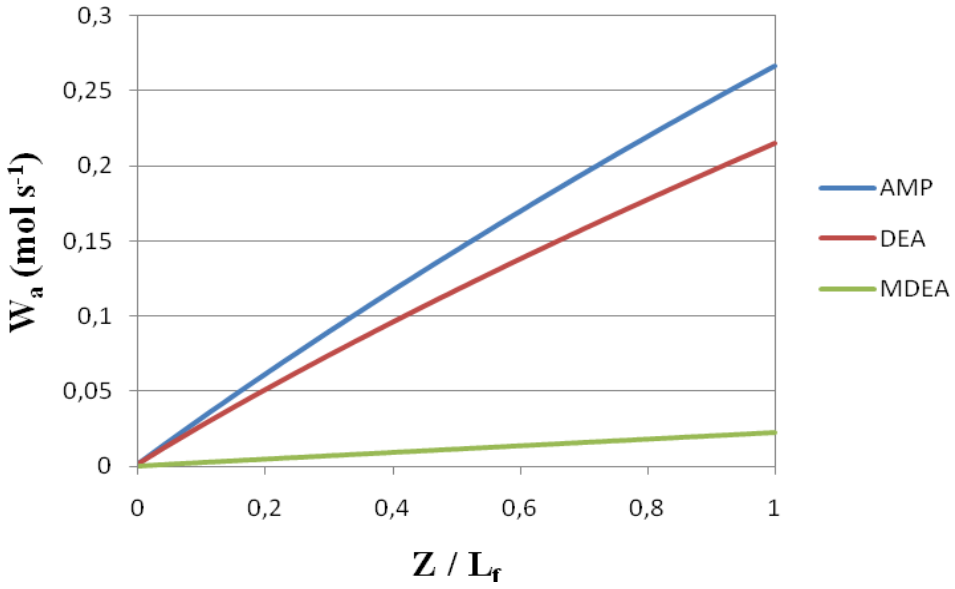


Figura 4.22 – Perfil axial da taxa média de CO_2 absorvido na operação padrão.

As taxas médias de absorção de CO_2 elevaram-se longitudinalmente, ficando evidente que a solução de AMP apresentou o melhor resultado para a absorção de CO_2 . Sua maior taxa de reação conferiu ao sistema uma maior intensidade na velocidade de absorção na região adjacente à parede interna das fibras. Além disso, a velocidade na reação acabou instalando um gradiente de concentração que favoreceu a difusão gasosa para o interior das fibras.

Portanto, pode-se concluir através das simulações apresentadas em conjunto ao estudo realizado que, dentre as três alcanolaminas consideradas como solventes reativos, as maiores taxas de absorção de CO_2 foram obtidas com o uso da solução de AMP.

V
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O trabalho apresentado contempla o desenvolvimento da modelagem matemática e da simulação computacional do processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas de fibras ocas. Após o estudo dos mecanismos reacionais, além dos princípios físico-químicos fundamentais, o modelo foi desenvolvido de forma que suas equações pudessem representar matematicamente o processo em questão. Especificamente, na idealização do trabalho, optou-se pelo método das Diferenças Finitas de Crank-Nicholson para conduzir a solução numérica do modelo. Após a aplicação do método escolhido, surgiu um sistema de equações, que devido à sua complexidade, precisou ser tratado computacionalmente. Assim, a solução numérica foi escrita em linguagem Fortran na forma de um algoritmo e sua implementação gerou um aplicativo computacional capaz de resolver o problema, e consequentemente, simular o processo em estudo.

O aplicativo gerado permitiu à condução de simulações para a obtenção dos respectivos perfis de concentração, fluxo e taxa de absorção. Através dos resultados gerados, foi conduzido um estudo sobre a estabilidade do método das Diferenças Finitas para a representação da absorção de CO_2 em módulos de membranas. Os resultados também foram utilizados para verificar se o método adotado e o simulador gerado poderiam reproduzir resultados condizentes com a realidade.

A análise da estabilidade do método foi conduzida mediante o refinamento da malha, ou seja, o aumento do número de pontos na discretização. Segundo o estudo dos gráficos apresentados, o aumento de pontos na direção radial e axial conduziu a solução a uma estabilização, tornando a mesma cada vez mais próxima da solução exata. Segundo o comportamento observado, concluiu-se que o método das Diferenças Finitas de Crank-Nicholson é estável, e portanto, pode ser utilizado nas simulações representativas do processo de absorção de CO_2 em módulos de membranas.

Os próximos resultados obtidos estão relacionados à escolha da quantidade de pontos utilizados na discretização radial e axial da malha, segundo critérios de convergência e esforço computacional. Desta forma, priorizando a qualidade das respostas com o mínimo esforço computacional possível, foram escolhidos 400 pontos para a direção radial e 100 pontos para a direção axial.

A validação do simulador foi realizada através do estudo do comportamento das soluções. Inicialmente, verificou-se que o simulador apresentou resultados fisicamente condizentes e previstos pela teoria. Após esta constatação, os resultados numéricos foram comparados com resultados presentes na literatura, considerados de referência. Os resultados apresentaram ótima concordância de características e valores, desta forma, o simulador desenvolvido através do método das Diferenças Finitas, pode ser utilizado para reproduzir e estudar o processo em estudo.

Após a validação foram realizadas simulações considerando o modo de operação padrão para o processo. Os principais resultados indicaram que, dentre as três alcanolaminas consideradas como solventes, as maiores taxas de absorção de CO_2 foram obtidas com o uso das aminas primárias e secundárias, AMP e DEA, respectivamente. O desempenho das aminas foi justificado devido á intensidade da velocidade de absorção. De fato, as constantes da taxa de reação direta para o dióxido de carbono com as soluções de AMP e DEA são maiores que nas reações com MDEA. Em relação à MDEA, sua cinética de reação foi apontada como a principal responsável pela baixa capacidade de absorção de CO2 no módulo de membrana.

Através de uma análise mais cuidadosa, pode-se inferir que, o melhor desempenho em termos da absorção de CO_2 em módulos de membranas de fibras ocas, foram atingidos utilizando AMP como solução absorvedora.

A partir das conclusões descritas, e com a intenção de prover uma orientação que seja útil para a realização de estudos mais aprofundados, são apresentadas sugestões para continuação e melhorias do trabalho apresentado.

5.2 Sugestões

Aprimorar o modelo desenvolvido, incluindo o equacionamento referente às situações operacionais mais realistas, como alta temperatura e baixas pressões parciais de CO_2. O presente trabalho contempla a absorção do CO_2 puro, situação que normalmente não é encontrada em correntes industriais, desta forma, incluir outros componentes gasosos presentes em uma situação mais realista, também contribuem para o aperfeiçoamento e qualidade das simulações.

A simulação foi realizada levando-se em conta o modo de operação seco, mas, como foi discutido na revisão bibliográfica, o modo de operação molhado não pode ser desconsiderado já que após um longo período de operação há a tendência de molhabilidade da membrana. Logo, este efeito poderia ser incluído na descrição fenomenológica e corretamente modelado para resultados mais completos.

Realizar o estudo da sensibilidade paramétrica das principais variáveis do processo, através das faixas de variação possíveis para os mesmos. Através deste estudo será possível avaliar e identificar os parâmetros mais relevantes no processo.

Através da análise da sensibilidade paramétrica, buscar identificar as condições ideais de operação, buscando sempre a maior quantidade possível de absorção de CO_2 .

Buscar implementar novos métodos numéricos para a representação do processo de absorção gasosa em módulos de membranas de fibras ocas, buscando alternativas para a simulação e soluções numéricas cada vez mais próximas da realidade.

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*.

AMARAL, R. A. (2009). **Remoção de CO_2 e H_2S do Gás Natural por Contactores com Membranas.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.*

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

BAKER, W. R. (2004). **Membrane Technology and Applications**. *2nd 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.*

BERTEVELLO, L. C. (1997). **Absorção Gás-Líquido com Reação Química. Modelagem de Colunas de Pratos – Modelo de Estágio de Não-Equilíbrio.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.*

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**. *2nd 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 CO2 into Solutions of Sterically Hindred Amines.** *Chemical Engineering Science, 44 (8), 2723-2734.*

CHERYAN, M. (1998). **Ultrafiltration and microfiltration handbook.** *Second Edition, Florida, CRC Press LLC.*

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

DINDORE, V. Y.; BRILMAN, D. W. F.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F. (2004a). **CO2 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 CO2 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*.

FALK-PEDERSEN, O.; DANNSTRÖM, H. (1997). **Separation of Carbon Dioxide from Offshore Gas Turbine Exhaust.** *Energy Conversion and Management, v. 38, pp. S81-S86.*

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). **CO2 Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids: Performances and Prospects**. *Separation and Purification Technology, 27, 231-242*.

FORTUNA, A. O. (2000). **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos: Conceitos Básicos e Aplicações.** *São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo.*

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; DONATO, S.; CHIODO, V.; VITA, A. (2004). **Experimental Evaluation on the CO2 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 CO2 Removal Systems for Fossil-Fuelled Power Plant Processes**. *Energy Conversion Management, 38, S173 S178*.

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

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.*

HOFFMAN, J. D. (2001). **Numerical methods for engineers and scientists.** *Second Edition, Marcel Dekker, Inc.*

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*.

KINCAID, D.; CHENEY, W. (1996) **Numerical Analysis***, II edition, Brooks/Cole Pub. Company (ITP).*

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*.

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 CO2 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**. *8th Edition, New York, John Wiley & Sons Inc*.

LEE, Y.; NOBLE, R. D.; YEOM, B.-Y., PARK, Y.-I.; LEE, K.-H. (2001). **Analysis of CO2 removal by Hollow Fiber Membrane Contactors**. *Journal of Membrane Science, 194, 57-67*.

LEMANSKI, J.; LIPSCOMB, G. G. (2001). **Effect of Shell-Side Flows on the Performance of Hollow-Fiber Gas Separation Modules**. *Journal of Membrane Science195, 215-228*.

LI, J.-L.; CHEN, B.-H. (2005). **Review of CO2 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 CO2 Removal in Hollow Fibre Membrane Modules**. *Separation and Purification Technology, 13, 79-88*.

MAVROUDI, M.; KALDIS, S. P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. (2003). **Reduction of CO2 Emissions by a Membrane Contacting Process**. *Fuel, 82, 2153-2159*.

MERCADO, E. L. R. (2000). **Modelagem do Aquecimento de Fluidos com Escoamento em Tubos.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.*

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 CO2 Absorption**. *Journal of Membrane Science, 277, 99-107*.

MULDER, M. (1996). Basic **Principles of Membrane Technology.** *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, pp. 149–156.*

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

PEDROSA, G. V.; BARCELOS, C. A. Z. (2008). **O Uso de Equações Diferenciais Parciais na Eliminação de Ruídos e Segmentação de Imagens.** *Horizonte Científico, Vol 1, N° 9.*

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*.

SOUZA, A. G. (2007). **Modelagem e Simulação do Processo de Absorção Reativa de CO_2 em Módulos de Membrana.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.*

SPILLMAN, R. W. (1989). **Economics of gas separation membranes.** *Chemical Engineering Progress, 41 – 62*.

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.** *1st Edition, Amsterdam, Elsevier Science BV*.

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

WANG, R.; LI, D. F.; LIANG, D. T. (2004). **Modeling of CO2 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 CO2 into Aqueous Solution of MDEA Blended with DEA**. *Industrial Engineering Chemical Resources, 41, 1135-1141*.