



M 2023

APROVEITAMENTO DE BIOGÁS NA ETAR DO FREIXO: ESTUDO DE ALTERNATIVAS

INÊS DENGUCHO FREITAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Aproveitamento de Biogás na ETAR do Freixo: Estudo de Alternativas

Dissertação de Mestrado

de

Inês Dengucho Freitas

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Águas e Energia do Porto



Orientador na FEUP: Doutora Tânia Lopes

Coorientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Coordenador na Águas e Energia do Porto: Engenheiro Eduardo Rocha



julho de 2023

Agradecimentos

Aos meus pais, obrigada não chega por todos os valores e força que sempre incutiram em mim, encorajando-me a dar o meu melhor em tudo o que faço, seja o que for que queira fazer.

Aos meus amigos, da faculdade e da vida, obrigada pelas experiências e memórias que vou guardar para sempre no coração. Os desassossegos deste curso ficaram mais leves com vocês.

Um especial agradecimento à minha orientadora, por atender (ou retribuir) sempre as chamadas com dúvidas e questões, pelas reuniões intermináveis e por me guiar pelos caminhos mais acertados.

Ao professor Adélio Mendes, obrigada por toda a inspiração e por me ter transmitido a curiosidade por querer saber sempre mais. Não se aprende sem sair da nossa zona de conforto.

Obrigada ao professor Fernando Martins por tornar o Aspen na minha zona de conforto e por ter sempre uma palavra de encorajamento.

Ao engenheiro Eduardo Rocha e à engenheira Catarina Tuna, obrigada por me terem dado esta oportunidade e por terem recebido de braços abertos todas as ideias e sugestões.

Ao Tiago Araújo e à Carbopora, obrigada pelo apoio sem o qual este trabalho não seria o mesmo.

Por fim, a todas as pessoas que de alguma forma fizeram parte do meu percurso, obrigada por terem enriquecido a Inês que há cinco anos entrou na FEUP sem ter ideia do quão realizada iria sair.

A Doutora Tânia Lopes e o Professor Adélio Mendes, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Face à atual problemática das alterações climáticas e crise ambiental que o planeta enfrenta, é urgente procurar soluções energéticas além dos combustíveis fósseis que poluem diariamente os ecossistemas. Neste contexto as energias renováveis desempenham um papel cada vez mais relevante, apresentando-se como uma solução incontornável naquele que é, porventura, um dos maiores desafios que a sociedade moderna enfrenta, o da transição energética. Uma das fontes de energia renovável mais simples de rentabilizar é a produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. A partir de resíduos domésticos, de lamas resultantes do tratamento de efluentes ou de resíduos agrícolas, pode facilmente produzir-se este gás. Após purificado, o biometano resultante adquire propriedades semelhantes às do gás natural com a importante vantagem de constituir uma fonte de energia renovável.

De forma a considerar o biogás produzido numa estação de tratamento de águas residuais como alternativa energética, foram selecionados dois processos de purificação para biometano a serem estudados. A lavagem com água foi escolhida devido à sua vasta aplicação por todo o mundo, enquanto a separação por membranas foi o segundo processo selecionado dado o potencial de crescimento que apresenta. Foram utilizados dois *softwares* de simulação para conduzir os estudos: *Aspen Plus V12.1* e *Matlab*. A corrente de entrada de biogás estudada tem a mesma composição e condições que a corrente de biogás produzida na ETAR do Freixo, a estação de tratamento de efluentes na qual se baseou este estudo.

Ambos os processos foram otimizados, por um lado ao nível do caudal de água de lavagem e pressão de operação utilizados e, por outro, ao nível da área total de membrana e pressão de alimentação considerados. Com este estudo foi possível concluir que o biometano resultante da lavagem com água apresenta 97,2 % de pureza e 96,8 % de recuperação, representando um custo específico de 0,19 € Nm⁻³ de biometano. Já a separação por membranas apresenta resultados na ordem de 90 % de pureza e 97 % de recuperação. O nível de pureza obtido pelo segundo processo não é suficiente quer para a injeção do biometano na rede de gás natural quer para o seu uso como combustível, devido à presença significativa de N₂. Outras soluções devem ser consideradas para este produto, nomeadamente uma etapa adicional de purificação, ou encaminhar a mistura CH₄/N₂ para o processo de decomposição catalítica de metano, onde é produzido H₂ turquesa.

Com este estudo, foi possível identificar a solução ótima para a valorização do biogás produzido na ETAR do Freixo, que consiste na sua purificação para biometano através de lavagem com água. Em termos económicos, a solução pode ser otimizada caso se recorra a água da ETAR.

Palavras Chave: Biogás, biometano, energia renovável, ETAR, lavagem com água, separação por membranas

Abstract

In view of the current problem of climate change and the environmental crisis the planet is facing, it is urgent to seek energy solutions beyond fossil fuels that pollute ecosystems daily. In this context, renewable energies play an increasingly important role, presenting themselves as an unavoidable solution in what is perhaps one of the greatest challenges for modern society, the energy transition. One of the simplest sources of renewable energy is the production of biogas from the anaerobic digestion of organic waste. From domestic waste, sludge resulting from the treatment of effluents or agricultural waste, this gas can easily be produced. After being purified, the resulting biomethane acquires properties similar to natural gas, with the important advantage of being a renewable energy source.

In order to consider the biogas produced in a wastewater treatment plant as an energy alternative, two purification processes were selected to be studied. Water scrubbing was chosen due to its wide application all over the world, while membrane separation was the second selected process due to the growth potential it presents. Two simulation softwares were used to conduct the studies: Aspen Plus V12.1 and Matlab. The biogas feed stream studied has the same composition and conditions as the biogas stream produced at *ETAR do Freixo*, the wastewater treatment plant on which this study was based.

The water scrubbing process was optimized in terms of the scrubbing water flow rate and operating pressure, whereas the membrane separation process was assessed in terms of the total membrane area and feed pressure considered. With these studies, it was possible to conclude that the biomethane resulting from water scrubbing has 97.2 % purity and 96.8 % recovery, representing a specific cost of 0.19 € Nm⁻³ of biomethane. On the other hand, with membrane separation, it was possible to achieve 90 % purity and 97 % recovery. The purity level obtained by the second process is not sufficient for the injection of biomethane into the natural gas network, or for its use as fuel, due to the significant presence of N₂. Other solutions should be considered for this product, namely an additional purification step or forwarding the CH₄/N₂ mixture to the catalytic methane decomposition process, where turquoise H₂ is produced.

This study identified the optimal solution for valuing the biogas produced at *ETAR do Freixo*, which consists of its purification to biomethane through water scrubbing. Economically, the proposed solution can be further optimized if water from the wastewater treatment plant (WWTP) is used.

Keywords:

Biogas, biomethane, renewable energy, WWTP, water scrubbing, membrane separation

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 3 de julho de 2023

Inês Dengucho Freitas

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Objetivos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Dissertação	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Funcionamento de uma ETAR	4
2.2	Biogás	6
2.3	Aplicações do Biogás	7
2.4	Processos de Purificação do Biogás.....	10
2.4.1	Lavagem com Água	10
2.4.2	Lavagem com Solventes Orgânicos	11
2.4.3	Lavagem com Solventes Químicos	12
2.4.4	Separação por Modelação de Pressão	14
2.4.5	Separação Criogénica.....	15
2.4.6	Separação por Membranas	15
2.5	Valorização do Biogás Purificado.....	17
2.5.1	Decomposição de Metano	17
2.5.2	Utilização de CO ₂	18
3	Definição do Caso de Estudo	19
3.1	Funcionamento da ETAR do Freixo.....	19
3.2	Caracterização do Biogás	20
3.3	Seleção dos Processos de Purificação.....	21
3.4	Lavagem com Água	22
3.4.1	Modelo de Simulação do Processo	22
3.4.2	Análise Económica	23
3.5	Separação por Membranas	25

3.5.1	Modelo de Simulação do Processo	25
3.5.2	Análise Económica	28
4	Resultados e Discussão.....	30
4.1	Lavagem com Água	30
4.1.1	Simulação do Sistema	30
4.1.2	Análise Económica	31
4.1.3	Análise da Influência do Custo de Aquisição do Solvente	32
4.2	Separação por Membranas	34
4.2.1	Membranas de Poliamida	34
4.2.2	Membranas de Carbono	37
4.3	Etapas Adicionais para o Biometano proveniente do Processo de Separação por Membranas.....	39
4.3.1	Separação por Membranas <i>Carbopora</i>	39
4.3.2	Decomposição de Metano	40
4.4	Comparação das Tecnologias e Rentabilidade do Projeto.....	41
5	Conclusões	44
6	Avaliação do Trabalho Realizado	45
6.1	Trabalhos Futuros.....	45
6.2	Apreciação Final	45
7	Referências	46
	Apêndice A - Dimensionamento do Equipamento do Processo de Lavagem com Água	51

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Origens e aplicações mais comuns do biogás.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2 - Diagrama processual da lavagem com água. Extraído de [18].</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3 - Diagrama processual da lavagem com solventes orgânicos. Extraído de [18].</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4 - Diagrama processual da lavagem com solventes químicos. Extraído de [18].</i>	<i>13</i>
<i>Figura 5 - Diagrama processual da técnica PSA. Extraído de [18].</i>	<i>14</i>
<i>Figura 6 - Diagrama processual da separação criogénica. Extraído de [18].</i>	<i>15</i>
<i>Figura 7 - Diagrama processual da separação por membranas: A) um módulo, B) vários módulos. Extraído de [18].</i>	<i>16</i>
<i>Figura 8 - Diagrama de fluxo da simulação da lavagem com água.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 9 - Modelo da permeação gasosa na membrana. FF, FP e FR representam os caudais de alimentação, permeado e retido, respetivamente. Ji representa o caudal molar do componente i que é permeado.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10 - Esquema de três estágios para membranas de poliamida.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11 - Esquema de dois estágios para membranas de carbono.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12 - Custos de aquisição de equipamentos (CAPEX) da lavagem com água.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 13 - Custos de operação anuais (OPEX) da lavagem com água.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 14 - Comparação do custo específico da lavagem com água utilizando água da companhia vs água da ETAR.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 15 - Custos de aquisição de equipamentos (CAPEX) da separação por membranas de poliamida.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 16 - Custos de operação anuais (OPEX) da separação por membranas de poliamida.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 17 - Custos de aquisição de equipamentos (CAPEX) da separação por membranas de carbono. .</i>	<i>38</i>
<i>Figura 18 - Custos de operação anuais (OPEX) da separação por membranas de carbono.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 19 - Comparação do CAPEX das três tecnologias.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 20 - Comparação do OPEX das três tecnologias.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 21 - Comparação do custo específico do biometano produzido.</i>	<i>43</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Critérios para injeção de biometano na rede de gás natural em países europeus [23].</i>	9
<i>Tabela 2 - Composição do biogás produzido na ETAR do Freixo.</i>	21
<i>Tabela 3 - Condições do biogás produzido na ETAR do Freixo.</i>	21
<i>Tabela 4 - Análise comparativa dos processos de purificação de biogás a partir de informação reunida no Estado da Arte.</i>	22
<i>Tabela 5 - Parâmetros de custo utilizados na análise económica.</i>	24
<i>Tabela 6 - Valores de permeância das membranas estudadas [26], [44].</i>	27
<i>Tabela 7 - Parâmetros de custo utilizados na análise económica.</i>	29
<i>Tabela 8 - Cenários do processo de lavagem com água.</i>	30
<i>Tabela 9 - Características do biometano obtido pela lavagem com água.</i>	30
<i>Tabela 10 - Resultados do CAPEX da lavagem com água.</i>	31
<i>Tabela 11 - Resultados do OPEX da lavagem com água.</i>	32
<i>Tabela 12 - Resultados da análise de sensibilidade à origem da água de lavagem.</i>	33
<i>Tabela 13 - Cenários da separação por membranas de poliamida.</i>	34
<i>Tabela 14 - Características do biometano obtido pela separação por membranas de poliamida.</i>	35
<i>Tabela 15 - Resultados do CAPEX da separação por membranas de poliamida.</i>	35
<i>Tabela 16 - Resultados do OPEX para a separação por membranas de poliamida.</i>	36
<i>Tabela 17- Cenários da separação por membranas de carbono.</i>	37
<i>Tabela 18 - Características do biometano obtido pela separação por membranas de carbono.</i>	38
<i>Tabela 19 - Resultados do CAPEX da separação por membranas de carbono.</i>	38
<i>Tabela 20 - Resultados do OPEX para a separação por membranas de carbono.</i>	39
<i>Tabela 21 - Valores de permeância das membranas da Carbopora.</i>	40
<i>Tabela 22 - Características do biometano obtido pela separação por membranas da Carbopora.</i>	40
<i>Tabela 23 - Resultados da análise económica da separação por membranas da Carbopora.</i>	40
<i>Tabela 24 - Comparação do biometano das tecnologias estudadas.</i>	41
<i>Tabela 25 - Características do compressor C1.</i>	51
<i>Tabela 26 - Características do compressor C2.</i>	51
<i>Tabela 27 - Características da coluna de absorção.</i>	51
<i>Tabela 28 - Características do separador gás-líquido.</i>	51

<i>Tabela 29 - Características da bomba.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 30 - Características do permutador H1.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 31 - Características do permutador H2.</i>	<i>52</i>

Notação e Glossário

A	área da membrana	m^2
A_T	área total de membrana utilizada	m^2
$C_{\text{água}}$	custo da água de lavagem	$€ m^{-3}$
C_{bomba}	custo da bomba	$€$
C_{coluna}	custo da coluna	$€$
$C_{\text{compressor}}$	custo do compressor	$€$
C_E	custos energéticos	$€$
$C_{\text{eletricidade}}$	custo da eletricidade	$€ kWh^{-1}$
C_{Man}	custos de manutenção	$€$
C_{membrana}	custo das membranas	$€$
$C_{\text{permutador}}$	custo do permutador	$€$
C_{PL}	custo adicional de plataformas e escadas	$€$
C_V	custo do equipamento vazio	$€$
D_i	diâmetro interno dos equipamentos	m
F_F	caudal de alimentação à membrana	$mol s^{-1}$
F_M	fator material	
F_P	caudal de permeado à saída da membrana	$mol s^{-1}$
F_R	caudal de retido à saída da membrana	$mol s^{-1}$
h	altura dos equipamentos	m
ΔH^o	variação de entalpia	$kJ mol^{-1}$
I	índice de custo do produto	
J_i	caudal de permeado através da membrana do componente i	$mol s^{-1}$
K_M	custo unitário de membranas	$€ m^{-2}$
L	comprimento da membrana	m
$\mathcal{L}_i$	permeância do componente i	$mol m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}$
P_{ent}	pressão de entrada no compressor	bar
P_F	pressão de alimentação à membrana	bar
P_{op}	pressão de operação na coluna de absorção	bar
P_P	pressão da corrente de permeado	bar
P_R	pressão da corrente de retido	bar
Q	caudal de gás a comprimir	$mol s^{-1}$
$Q_{\text{água}}$	caudal de água de lavagem	$m^3 h^{-1}$
R	constante dos gases ideais	$J K^{-1} mol^{-1}$
r	raio da membrana	m
T	temperatura de operação	K
t_{op}	tempo de operação anual	$h ano^{-1}$
$x_{i,F}$	fração molar do componente i na corrente de alimentação	
$x_{i,R}$	fração molar do componente i na corrente de retido	
$y_{i,P}$	fração molar do componente i na corrente de permeado	
z	coordenada adimensional	

Letras gregas

γ	coeficiente de expansão dos gases
v_C	taxa anual de substituição de compressores
v_M	taxa anual de substituição de membranas
η_C	eficiência isentrópica do compressor

Índices

i	componente i (CH_4 , CO_2 , N_2)
-----	--

Lista de Siglas

APR	Água Para Reutilização
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
CELE	Sistema de Comércio Europeu de Licenças de Emissão
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GEE	Gases com Efeito de Estufa
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
UE	União Europeia
WWTP	<i>Wastewater Treatment Plant</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Aquecimento global, poluição e escassez dos combustíveis fósseis são temas incontornáveis na sociedade moderna. Estão presentes no nosso quotidiano, condicionando um vasto conjunto de decisões individuais ou corporativas, quer intencionalmente quer inconscientemente.

Quando combustíveis como o carvão ou gás natural são queimados para produzir energia, são libertados gases com efeito de estufa (GEE) para a atmosfera (maioritariamente CO₂). Estes gases causam acumulação de calor no interior da atmosfera terrestre, provocando assim o aquecimento global. O uso intensivo de combustíveis fósseis para produção de energia provocou um aumento de pelo menos 1,1 °C na temperatura da Terra desde 1880 [1]. Além do aumento da temperatura terrestre, o uso de combustíveis fósseis apresenta outras consequências, como a poluição do ar e da água e a destruição de ecossistemas.

Neste contexto, foram criados vários incentivos e penalizações de modo a reduzir o nível de emissões de GEE por parte da indústria. O pacote *Fit for 55* foi proposto pelo Conselho e Parlamento Europeu e estabelece como principal meta a redução das emissões de GEE em pelo menos 55 % até 2030 [2]. Outro exemplo de regulação das emissões de CO₂ é o Sistema de Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE), que estabelece um preço para as emissões de carbono provenientes da produção de eletricidade e calor, da indústria e da aviação na Europa. Este sistema foi criado em 2005 e já contribuiu para a redução de 34,6 % das emissões nos setores da energia e indústria [3].

Apesar de ser essencial regulamentar as emissões de GEE, torna-se ainda mais relevante investir em fontes de energia renováveis, minimizando as consequências da utilização dos combustíveis fósseis. As energias renováveis são uma mais-valia não só porque não contribuem para a poluição do planeta, mas também porque são provenientes de fontes consideradas inesgotáveis, tais como o sol, o vento ou as marés. Em 2021, 21,8 % da energia consumida na União Europeia (UE) foi gerada por fontes renováveis. A Suécia apresenta-se no topo do conjunto de países, com 62,6 % de energia proveniente de fontes renováveis, enquanto o Luxemburgo ocupa o último lugar, com apenas 11,7 % de energia consumida renovável. Portugal situa-se acima da média europeia, contabilizando 34 % da energia consumida em 2021 com origem em fontes renováveis [4].

Adicionalmente às fontes de energia renováveis mencionadas, a bioenergia também se apresenta como uma alternativa de interesse. Nos últimos anos, a digestão anaeróbia de resíduos da agricultura, indústria e municipais e das lamas resultantes do tratamento de águas

residuais, tem-se destacado como uma alternativa de energia renovável muito promissora [5]. Durante este processo, a matéria orgânica é transformada em biogás pela ação de bactérias.

O biogás é constituído maioritariamente por CH_4 e CO_2 , e pode ser usado em alternativa ao gás natural comprimido ou liquefeito, para produção de energia elétrica ou térmica através de cogeneradores e caldeiras. Estes cogeneradores atingem capacidades elétricas de dezenas de kW ou até MW [5]. Não obstante, a sua aplicação mais inovadora consiste na purificação para biometano, através da remoção do CO_2 da sua composição.

O número de instalações de produção de biogás tem vindo a aumentar significativamente nos últimos anos a nível mundial, beneficiando de incentivos públicos, nacionais e comunitários. Países europeus tais como a Holanda, a Suécia e a Alemanha são pioneiros neste setor [6]. A produção de biogás e biometano alcançou os 191 TWh em 2020 na Europa, sendo previsto que este valor duplique até 2030 e passe os 1000 TWh em 2050, substituindo 40 % da procura de gás na Europa [7].

O biogás produzido por digestão de lamas resultantes do tratamento de águas residuais representa apenas 5 % da produção total de biogás na Europa [7]. Todavia, se este biocombustível for gerido de forma adequada, a pegada ambiental das estações de tratamento de águas residuais (ETARs) pode diminuir significativamente, permitindo não só a redução de emissões de GEE, como também a diminuição drástica dos custos de eletricidade por parte das mesmas, transformando-as em produtores de energia em vez de consumidores [8].

Neste contexto, este trabalho de dissertação pretende estudar soluções inovadoras de utilização do biogás produzido através da digestão anaeróbia na ETAR do Freixo, unidade operada pela empresa Águas e Energia do Porto, de forma a perceber qual o processo mais interessante do ponto de vista da sustentabilidade e com melhor relação custo-benefício.

1.2 Apresentação da Empresa

A Águas e Energia do Porto é responsável pela gestão total do ciclo urbano da água no Município do Porto e pela execução da estratégia energética municipal. A empresa foi criada em outubro de 2006 e é detida na totalidade pela Câmara Municipal do Porto, apesar de ser dotada de autonomia estatutária, administrativa e financeira [9].

A empresa serve um equivalente populacional de 500 000 habitantes, fornecendo em média 45130 m^3 de água diariamente aos munícipes. No que diz respeito ao saneamento, são recolhidos diariamente 57754 m^3 de águas residuais, que são conduzidos para as duas ETARs sob gestão da Águas e Energia do Porto, a ETAR do Freixo e a ETAR de Sobreiras [9].

A ETAR do Freixo é constituída por três linhas de tratamento: a linha líquida, a linha de lamas e a linha de desodorização. A unidade de tratamento de efluentes tem também integrado um

motor de cogeração, duas caldeiras e uma tocha de forma a utilizar o biogás gerado durante o tratamento das lamas para produção de energia destinada a autoconsumo [10].

1.3 Objetivos do Trabalho

O trabalho a desenvolver na dissertação tem como objetivos principais o levantamento exaustivo de processos de purificação de biogás para biometano disponíveis, a seleção dos processos de purificação mais promissores e respetiva simulação com recurso aos *softwares Aspen Plus V12.1* e *Matlab* e a análise técnico-económica dos processos selecionados com vista à valorização do biogás. Com este projeto pretende-se identificar a solução mais eficiente e rentável para o biogás produzido em ETARs com características semelhantes ao estudado, além de propor orientações para a implementação de uma instalação de purificação de biogás na ETAR do Freixo.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação é constituída por seis capítulos.

O primeiro capítulo faz o enquadramento ao projeto, evidenciando a necessidade de soluções para a atual crise climática. Compreende também uma breve apresentação da empresa onde se realizou o trabalho e uma descrição dos objetivos a atingir com o mesmo.

O segundo capítulo destina-se à revisão bibliográfica do estado da arte relacionado com a produção de biogás em ETARs, as suas características e aplicações e um levantamento exaustivo dos métodos de purificação disponíveis comercialmente à data da realização do estudo.

No terceiro capítulo apresenta-se a seleção dos processos a simular, bem como as características do biogás estudado. É também neste capítulo que se definem os modelos de simulação e o cálculo dos diferentes parâmetros da análise económica.

O quarto capítulo consiste na discussão dos resultados obtidos a partir das simulações e das análises económicas dos processos de purificação do biogás, apresentando-se as opções selecionadas.

Por fim, no quinto e sexto capítulos são apresentadas as principais conclusões do projeto e são elencadas sugestões para trabalhos futuros na área do estudo.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Funcionamento de uma ETAR

Durante séculos, o tratamento de águas residuais não era sequer considerado. A água era despejada nas ruas, com graves consequências para o ambiente e a saúde pública, tal como comprovado pelo número substancial de epidemias que afetavam a população [11]. Após o término da Segunda Guerra Mundial, a recuperação acelerada da economia provocou um aumento da produção de águas residuais. O tratamento destas águas continuava a ser ineficiente ou até inexistente, causando a poluição dos cursos de água onde os efluentes eram despejados. Para solucionar este problema, a comunidade científica uniu esforços para descobrir técnicas de tratamento de águas residuais inovadoras e mais eficientes, principalmente na Europa e nos Estados Unidos da América [12].

Embora o tratamento de águas residuais tenha sido mais valorizado apenas após a Segunda Guerra Mundial, a primeira estação de tratamento de efluentes surgiu em Paris, na década de 1860. O engenheiro chefe da cidade, Eugène Belgrand, projetou um sistema em que a água era recolhida por canos subterrâneos e conduzida até bacias onde os materiais sólidos se depositavam. A água era depois tratada para reduzir a acidez e o odor, e de seguida libertada para o rio Sena [13].

Uma ETAR tem como principal objetivo tratar efluentes de origem doméstica ou industrial de modo a reduzir a quantidade de matéria poluente. Depois de tratados, os efluentes são direcionados para o mar ou rio de modo a integrarem novamente o ciclo da água.

O esquema habitual de uma ETAR é composto por três fases de tratamento. A primeira fase, o pré-tratamento, destina-se à remoção de partículas de maior dimensão através de gradagem. Procede-se também à remoção de gorduras e areias. De seguida, na fase de tratamento primário, promove-se a sedimentação de sólidos em suspensão, separando-os da fase líquida. Este é um processo de ação física, mas que pode ser complementado com a ação química de coagulantes e floculantes. Estes agentes químicos provocam a formação de flocos de matéria poluente que são facilmente decantáveis. Finalmente, a fase de tratamento secundário consiste num tratamento biológico em que a matéria orgânica ainda presente no efluente é consumida por microrganismos em reatores biológicos. No fim deste processo, há ainda uma etapa de desinfecção da água, que pode ser concretizada por ação de radiação ultravioleta, por cloração ou ozonização.

As lamas são um dos subprodutos do tratamento de efluentes que resultam das fases de tratamento primário e secundário. A sua constituição inclui as partículas removidas das águas residuais, nutrientes e matéria orgânica. As lamas podem ser divididas em lama primária e lama

secundária. A lama primária provém da sedimentação gravitacional, tem um alto teor de matéria orgânica e é facilmente degradável. A lama secundária resulta do tratamento biológico das águas residuais e tem uma fração degradável menor do que a primária [14]. A maior parte dos países da União Europeia exige que as lamas sejam tratadas antes de serem eliminadas. Este tratamento ronda 30 % dos custos totais de uma ETAR [8].

Em meados do século XX, surgiu o processo de digestão anaeróbia como processo de tratamento/estabilização de lamas antes de serem descartadas [15]. A digestão anaeróbia mesofílica, ou em alguns casos termofílica, tem-se mantido como tratamento de eleição nos últimos 50 anos. Os primeiros digestores de lamas surgiram na década de 1940, em França, e até ao fim da década de 1970 o biogás produzido não era explorado, sendo apenas libertado para a atmosfera [16]. No entanto, progressos foram feitos. Nas últimas décadas a extração do biogás para geração de eletricidade ou calor tem sido amplamente explorada, tornando possível o objetivo de transformar ETARs em unidades autossuficientes a nível energético [12].

O processo de digestão anaeróbia envolve uma série de reações metabólicas: hidrólise, acidogénese, acetanogénese e metanogénese [17]. Durante a fase de hidrólise compostos orgânicos complexos, tais como gorduras, proteínas e hidratos de carbono, são decompostos em moléculas mais simples, nomeadamente aminoácidos, ácidos gordos e açúcares. Na fase seguinte, a acidogénese, estas moléculas são transformadas em compostos metanogénicos como H_2 , álcoois, CO_2 , ácidos carbónicos e NH_3 . As duas últimas fases, a acetanogénese e a metanogénese, dão-se praticamente em simultâneo, formando CO_2 , H_2 , ácido acético e CH_4 [7].

Simplificando, este é um processo em que matéria orgânica complexa é submetida a uma série de reações de oxidação-redução até atingir a sua forma mais reduzida, CH_4 , e a sua forma mais oxidada, CO_2 [18].

O processo de tratamento começa pela recolha das lamas primárias e secundárias que, depois de recolhidas, são misturadas. Habitualmente, são peneiradas e sofrem também espessamento de modo a reduzir o volume em água. A lama é direcionada para um digestor - reator onde se dá a digestão anaeróbia - que funciona a uma temperatura pré-determinada. Durante um tempo de retenção de aproximadamente 20 dias, os microrganismos decompõem a matéria orgânica presente na lama, produzindo biogás [14].

Os digestores podem funcionar em três gamas de temperaturas: psicrófilico (abaixo dos 25 °C), mesofílico (entre 25 °C e 45 °C) ou termofílico (45 °C a 70 °C). A seleção da gama de temperatura a que o digestor deve funcionar depende do tipo de resíduo que é digerido, do projeto da instalação e do tempo de retenção [6]. No caso particular da digestão anaeróbia em ETARs, a gama de temperatura mais utilizada para a digestão anaeróbia é a mesofílica, entre 35 °C e 37 °C. A gama de pH ideal é entre 6,5 e 7,5 e a humidade relativa situa-se entre os 60 % e 80 % [17].

As duas vantagens da utilização da digestão anaeróbia para tratamento de resíduos são o ambiente selado que impede a libertação de CH_4 para a atmosfera e a libertação de CO_2 neutro em caso de queima do gás [17].

Este processo de estabilização das lamas resultantes do tratamento de águas residuais produz biogás, que pode ser considerado como uma solução crucial para a problemática dos desafios energéticos num contexto de necessidade premente de redução das emissões de GEE [17].

Recentemente, projetos de purificação de biogás começaram a surgir nas ETARs, de modo a produzir biometano. No início dos anos 2000, países como a Suécia, Alemanha e Holanda procuraram desenvolver o processo ideal de purificação de biogás proveniente de ETARs, tornando-se pioneiros na utilização desta energia renovável. Atualmente, a purificação de biogás para biometano é amplamente aceite e globalmente reconhecida como um investimento que torna as estações de tratamento de efluentes mais sustentáveis. Desta forma, é esperado que o mercado do biometano aumente significativamente nos próximos anos [19].

2.2 Biogás

O biogás é um gás constituído essencialmente por CH_4 e CO_2 , resultante da decomposição de matéria orgânica em condições anaeróbias - na ausência de oxigénio. Além dos seus dois principais constituintes, o biogás contém também, em menores quantidades, N_2 e O_2 , que provêm do ar que entra no processo na etapa de alimentação, H_2S , que tem origem na redução do sulfato, NH_3 , proveniente de proteínas, e siloxanos, que podem fazer parte inerente das lamas devido à sua presença nos esgotos domésticos, resultado da eliminação de produtos cosméticos [18].

As principais infraestruturas de tratamento de resíduos produtoras de biogás são aterros sanitários, ETARs e estações de resíduos da indústria alimentar e agropecuária.

A composição deste gás varia consoante a sua origem, isto é, depende do tipo de resíduos utilizados e das condições presentes durante a decomposição da matéria orgânica, tais como a composição microbiana, a temperatura e o pH [17]. Geralmente, substratos ricos em lípidos e proteínas geram mais CH_4 em comparação com uma maior quantidade de hidratos de carbono. No entanto, a elevada concentração de lípidos pode levar à falha do sistema de digestão anaeróbia devido à formação de ácidos gordos de cadeia longa. Por outro lado, a elevada concentração de carboidratos pode afetar a razão C/N, resultando na depleção de nutrientes ou rápida acidificação [7].

Como ficou referido antes, no caso de uma ETAR, o biogás é produzido através da digestão anaeróbia das lamas decorrentes do tratamento de águas residuais. Usualmente, a sua composição varia entre 55 % a 65 % de CH_4 e 35 % a 44 % de CO_2 , mas estes valores podem variar

de ETAR para ETAR ou até ao longo do tempo consoante as características das águas residuais a tratar. A concentração de H_2S em biogás produzido a partir da digestão anaeróbia de lamas assume valores de até 1000 ppm, e a concentração de N_2 pode atingir valores significativos devido à sua presença nas águas residuais municipais [20].

O poder calorífico deste gás é ditado pela quantidade de CH_4 , uma vez que o CO_2 é um gás inerte não combustível. Habitualmente, o seu valor encontra-se entre 20 e 25 MJ m^{-3} [21]. Apesar de apresentar um poder calorífico inferior ao do gás natural (30 a 35 MJ m^{-3} [18]), o biogás, sendo considerado como uma fonte de energia renovável, apresenta-se como uma alternativa promissora aos recursos energéticos fósseis.

As suas principais aplicações são a combustão direta para geração de calor ou vapor, ou pode ser purificado e utilizado como combustível para veículos ou injeção na rede de gás natural [22].

2.3 Aplicações do Biogás

O biogás é uma fonte de energia sustentável e renovável, sendo uma promissora alternativa aos combustíveis fósseis. A sua aplicação mais simples e direta é a cogeração de energia no local de produção. A energia gerada pode ser térmica ou elétrica, recorrendo a equipamentos como caldeiras ou cogeradores. De modo a evitar a deterioração dos equipamentos, é importante que o biogás seja seco e dessulfurizado antes da sua combustão. Os seus constituintes H_2S e NH_3 são tóxicos e extremamente corrosivos, enquanto a deposição de siloxanos em equipamentos de combustão prejudica a eficiência do processo [14].

Na Europa, a maior parte do biogás é usado como combustível em sistemas de cogeração [5], sendo que habitualmente uma unidade de cogeração tem uma eficiência máxima de *ca.* 90 %, convertendo cerca de 35 % em energia elétrica e aproximadamente 65 % em energia térmica [6]. Nas ETARs, os digestores podem ser aquecidos com recurso ao biogás produzido, geralmente utilizando 20 % a 40 % do calor de uma unidade de cogeração. É importante ter em conta que quanto mais elevada for a temperatura, maior será a produção de biogás e consequentemente maior terá de ser a quantidade de calor produzida pelo sistema de cogeração, o que diminui a quantidade de calor disponível para outros usos [6].

Uma das aplicações alternativas do biogás passa pela sua purificação e conversão em biometano que, por sua vez, pode substituir o gás natural tradicional [22]. A seleção da tecnologia de purificação do biogás depende da sua composição e dos critérios regulamentares estabelecidos para injeção na rede de gás natural [8].

Previamente à purificação, tal como na aplicação em cogeração de energia, o biogás pode necessitar de uma pré-limpeza, nomeadamente a remoção de H_2S com o objetivo de evitar a corrosão de equipamentos. Os processos de dessulfurização mais utilizados são os seguintes:

- Precipitação de H_2S através de sais férricos que promovem a formação do sal insolúvel FeS . Este sal é facilmente removido em conjunto com outros sólidos. No entanto, esta tecnologia não é economicamente viável quando os níveis de H_2S presentes no biogás são inferiores a 100-150 ppm.
- Adsorção em módulos de enchimento com Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ZnO ou carvão ativado. O custo elevado de regeneração e substituição do material adsorvente limita a aplicação desta tecnologia a digestores de pequena escala.
- Absorção de H_2S em água ou solventes orgânicos, convertendo-o em enxofre elementar ou sulfetos de metais. Esta tecnologia é a mais apropriada para remoção de H_2S em baixa concentração [18].

Além da remoção deste composto corrosivo, pode também ser necessária a secagem do biogás de modo a reduzir o seu conteúdo em água. A água pode ser removida por separação física, através de condensação, ou por adsorção em glicerol [18].

Embora a maioria dos processos de remoção de H_2S serem capazes de eliminar em simultâneo os siloxanos, a eliminação destes últimos também pode ser concretizada através de técnicas de separação por absorção, adsorção ou condensação [23].

A purificação do biogás propriamente dita consiste na separação do CO_2 do CH_4 , de modo que o segundo possa ser utilizado como combustível para veículos ou injetado na rede de gás natural. Os processos de separação existentes exploram as diferenças físicas, químicas ou termodinâmicas dos dois gases. Atualmente, seis tecnologias de purificação de biogás estão disponíveis comercialmente: lavagem com água, lavagem com solventes orgânicos, lavagem com solventes químicos, separação por modelação de pressão, separação criogénica e separação por membranas [23]. A lavagem com água apresenta-se como a tecnologia mais flexível e mais utilizada mundialmente [24]. Os produtos resultantes de qualquer um destes processos serão biometano e CO_2 .

O biometano obtido pode ser injetado na rede de gás natural ou usado como combustível no setor dos transportes, sendo esta aplicação apresentada como a mais promissora [7]. Estima-se que até 2030 o biometano represente 14 % da energia consumida no setor dos transportes. As estações de abastecimento de gás natural comprimido ou liquefeito, bem como os veículos a gás natural, são compatíveis com o gás renovável, o que facilitará a transição sem grandes custos adicionais [25]. Na UE, de modo a ser utilizado como combustível para transporte, o biometano tem de cumprir com as especificações definidas na norma EN 16723-2 [24].

Por outro lado, a norma EN 16723-1 especifica as características do biometano exigidas pela UE para que este possa ser injetado na rede de gás natural. Contudo, vários países têm legislações próprias em relação à composição que o biometano deve ter. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Critérios para injeção de biometano na rede de gás natural em países europeus [23].

País	Pureza do Biometano / %	% CO ₂
Áustria	> 96	< 2
Holanda	> 90	< 6
Suécia	> 97	< 3
Suíça	> 96	< 6

Uma vantagem assinalável da injeção de biogás na rede de gás natural é estabilização da rede, permitindo a integração de outras energias renováveis em maiores quantidades [5].

Similarmente, as unidades de cogeração podem também desempenhar um papel muito relevante na estabilização da rede elétrica, especialmente num contexto onde o peso das fontes energéticas intermitentes, nomeadamente as energias eólica e solar, tem vindo a aumentar substancialmente. Estas unidades são facilmente controláveis e, portanto, a produção de energia a partir de biogás pode ser feita em função da necessidade de eletricidade requerida pela rede, compensando a falta de energia produzida pelas turbinas eólicas ou painéis fotovoltaicos [6].

Na Figura 1 apresenta-se sumariamente o ciclo de vida do biogás, nomeadamente as origens que pode ter e as aplicações para que pode servir.

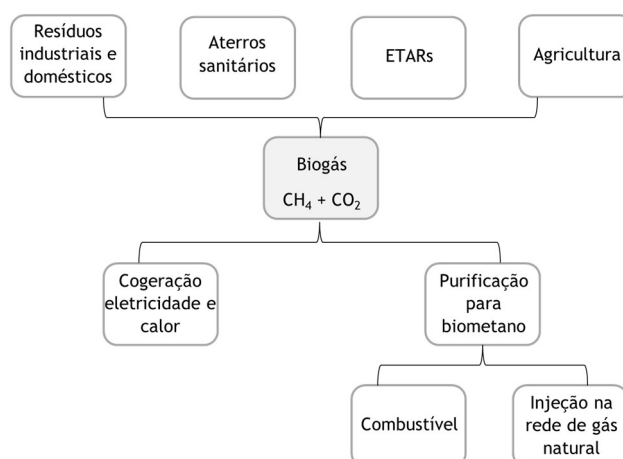


Figura 1 - Origens e aplicações mais comuns do biogás.

2.4 Processos de Purificação do Biogás

Como referido anteriormente, as tecnologias de purificação de biogás têm como objetivo separar o CO_2 do CH_4 , explorando principalmente as suas diferenças químicas e físicas. A seleção do processo a usar depende essencialmente da origem do biogás e das características requeridas para o seu uso final. Neste subcapítulo apresentam-se as seis tecnologias mais desenvolvidas, bem como as suas vantagens e limitações.

2.4.1 Lavagem com Água

A lavagem com água apresenta-se como o método mais simples, económico e ecológico, representando aproximadamente 41 % do mercado de purificação de biogás [23]. Esta tecnologia baseia-se nas diferenças de solubilidade e polaridade das moléculas de CO_2 e CH_4 . A solubilidade do CH_4 em água é 26 vezes menor do que a solubilidade do CO_2 a 25 °C. Adicionalmente, as moléculas de CO_2 e H_2S são polares, ao contrário das moléculas de CH_4 , que são apolares [18].

Na Figura 2 apresenta-se o esquema processual da purificação de biogás através de lavagem com água. Inicialmente, o biogás é pressurizado até 6-10 bar e aquecido até 40 °C [21], sendo alimentado na base da coluna de absorção. Simultaneamente, água é alimentada no topo da coluna. A coluna de lavagem é uma coluna de enchimento com material que promove a transferência de massa, aumentando o tempo e a área de contacto. O biogás desloca-se em sentido ascendente na coluna, e a água em sentido descendente, criando fluxo em contracorrente que resulta numa elevada transferência de massa gás-líquido. O biometano é obtido no topo da coluna, enquanto a água com CO_2 , e possivelmente H_2S , é retirada do fundo da coluna. No separador gás-líquido, alguns vestígios de CH_4 são separados da água e recuperados à alimentação da coluna, e a água é encaminhada para regeneração numa coluna de dessorção. No entanto, se a água de lavagem for proveniente de ETARs, esta é geralmente apenas usada uma vez, sendo despressurizada e libertada no ambiente após cumprir o seu propósito, tal como seria descartada caso não fosse utilizada na purificação de biogás [23].

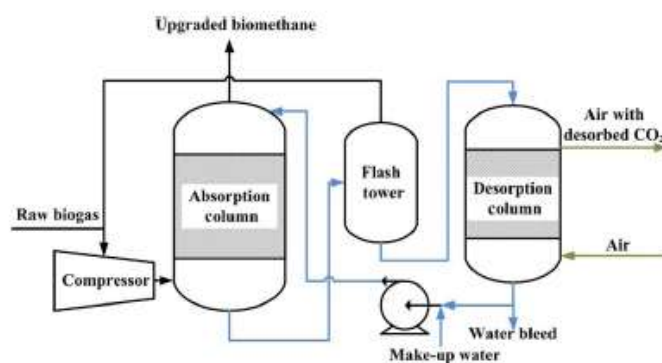


Figura 2 - Diagrama processual da lavagem com água. Extraído de [18].

Estima-se que seja necessário 180 a 200 m³ h⁻¹ de água de lavagem para purificar 1000 Nm³ h⁻¹ de biogás, sendo que a maior parte da energia consumida está associada à compressão do gás, bombas de recirculação e regeneração da água [18]. A energia gasta assume um valor entre 0,2 a 0,5 kWh Nm⁻³ de biogás purificado. A nível de custos este processo requer um investimento de 0,13 a 0,15 € Nm⁻³ de biogás a ser tratado, e com um custo de manutenção aproximado de 15 k€ por ano [23].

Este método consegue tolerar concentrações de H₂S entre 300 a 2500 ppm [23]. No entanto, pode ser necessária uma etapa adicional de purga da água para evitar a sua acumulação e consequentes danificações do equipamento [18].

A temperatura é um dos fatores mais relevantes no processo de purificação de biogás através da lavagem com água. Sendo que a solubilidade dos gases aumenta com a diminuição da temperatura, as temperaturas baixas são mais favoráveis à absorção do CO₂ na água [23].

Através deste processo de purificação obtém-se biometano com uma pureza entre 95 % a 98 %, considerando perdas de CH₄ de aproximadamente 1 % a 3 %. A lavagem com água apresenta como vantagens a facilidade de aumento de escala, a fácil operação e a remoção conjunta de H₂S. Por outro lado, a quantidade de água necessária é considerável e podem surgir estragos nos equipamentos se a concentração de H₂S presente for demasiado alta [23].

2.4.2 Lavagem com Solventes Orgânicos

A lavagem com solventes orgânicos apresenta bastantes semelhanças à lavagem com água. Tal como na anterior, o CO₂ é absorvido numa fase líquida. Os solventes orgânicos mais utilizados são o metanol e éteres dimetílicos de polietilenoglicol. Estes solventes são mais vantajosos em relação à água devido à maior solubilidade do CO₂ e à sua natureza anticorrosiva [18].

A partir da Figura 3 é possível verificar as semelhanças no diagrama processual da lavagem com solventes orgânicos em relação à lavagem com água. No entanto, neste processo o biogás é comprimido até 7-8 bar e arrefecido a 20 °C, antes da sua injeção na base da coluna. Simultaneamente, o solvente é também arrefecido a 20 °C e é injetado no topo da coluna [21].

Após a lavagem, o solvente tem de ser regenerado numa coluna de dessorção. A maior solubilidade do CO₂ em solventes orgânicos torna-se agora um obstáculo à sua separação. Adicionalmente, altas concentrações de H₂S no biogás requerem uma maior temperatura para

a regeneração do solvente. Assim, o solvente deve ser aquecido a 80 °C e alimentado à coluna de dessorção que deve funcionar a 1 bar [23].

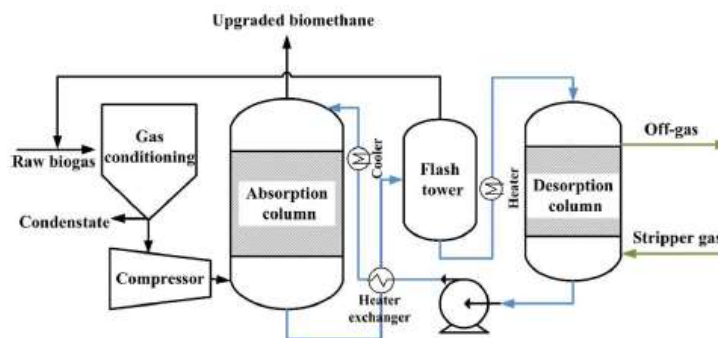


Figura 3 - Diagrama processual da lavagem com solventes orgânicos. Extraído de [18].

A energia consumida durante este processo é de 0,1 a 0,3 kWh Nm⁻³ de biogás purificado, sensivelmente menor do que o verificado na lavagem com água. A lavagem com solventes orgânicos assume um investimento de capital de 0,25 € Nm⁻³ de biogás e um custo de manutenção de 39 k€ por ano [23].

O biometano obtido após a lavagem apresenta uma pureza entre 96 % a 98 %, tendo perdas de CH₄ de 1,5 % a 4 %. A principal vantagem desta técnica é a maior solubilidade do CO₂ nos solventes orgânicos. No entanto, o investimento de capital, os custos de operação e a necessidade de calor para a regeneração do solvente apresentam-se como desvantagens em relação à lavagem com água [23]. Por estas razões, este processo representa apenas 6 % do mercado de purificação de biogás [18].

2.4.3 Lavagem com Solventes Químicos

A remoção de CO₂ do biogás através de lavagem com solventes químicos baseia-se na reação química entre o absorvente e as moléculas de CO₂. Os solventes mais utilizados são aminas devido à sua seletividade de reação com o CO₂, limitando as perdas de CH₄. As aminas ligam-se às moléculas de CO₂ formando carbonatos que podem ser decompostos com aquecimento. A temperatura de operação deve ser um compromisso entre o equilíbrio de absorção, que é favorecido por temperaturas baixas, e a cinética da reação química, que é favorecida por temperaturas altas [18]. Adicionalmente, quanto mais H₂S for absorvido durante a lavagem química, mais alta terá de ser a temperatura na etapa de regeneração do solvente [23].

Podem também ser utilizados como solventes soluções de sais alcalinos, tais como hidróxidos de sódio, potássio, amónia e cálcio. Estas soluções alcalinas são mais económicas, eficientes e disponíveis do que as aminas, no entanto, a velocidade de absorção do CO₂ é significativamente menor e a sua posterior regeneração é bastante mais complexa [23].

Na Figura 4 apresenta-se o esquema processual da lavagem com aminas. O biogás é alimentado na base da coluna da absorção a uma pressão de 1-2 bar, enquanto o solvente circula em contracorrente a partir do topo da coluna. O CO₂ é absorvido pelo solvente através da reação química exotérmica que provoca o aquecimento da coluna da temperatura inicial de 20 °C a 40 °C até 45 °C a 65 °C. O biometano é retirado do topo da coluna, e a solução rica em CO₂ é obtida no fundo, seguindo para uma coluna de dessorção passando primeiro por um permutador de calor. A regeneração dá-se a 1,5 bar e a uma temperatura entre 120 °C a 160 °C, sendo esta alcançada através do reebulidor presente na coluna. O calor promove a quebra das ligações químicas formadas previamente e cria uma corrente de vapor que atua como fluido de dessorção. O CO₂ é recolhido no topo da coluna, enquanto que o solvente regenerado é arrefecido e realimentado à coluna de absorção [18], [23].

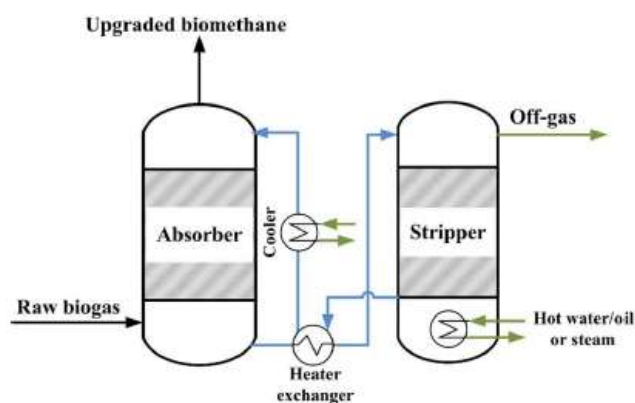


Figura 4 - Diagrama processual da lavagem com solventes químicos. Extraído de [18].

Embora a pressão de operação seja baixa e consequentemente com um menor gasto energético associado às etapas de compressão do gás e bombagem do solvente, de facto o consumo energético deste processo continua a ser relativamente alto devido à quantidade de calor necessário na etapa de regeneração. A lavagem com solventes químicos gasta 0,05 a 0,25 kWh Nm⁻³ de biogás purificado. O custo de investimento deste processo é aproximadamente 0,28 € Nm⁻³ de biogás, e o custo de manutenção ronda os 59 k€ por ano [23].

Esta técnica de lavagem permite obter biometano com uma pureza superior a 98 % e praticamente sem perdas de CH₄, sendo por este motivo um dos processos que apresenta melhores resultados. Porém, apresenta custos de investimento altos e possíveis problemas processuais, tais como corrosão dos equipamentos, precipitação de sais e formação de espuma [23]. Além disso, é também importante considerar a toxicidade dos solventes, tanto para os seres humanos como para o meio ambiente, e as possíveis perdas por evaporação devido às altas temperaturas na fase de regeneração [21]. A lavagem com solventes químicos representa aproximadamente 22 % do mercado global de purificação de biogás [23].

2.4.4 Separação por Modelação de Pressão

A técnica PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*, promove a separação do CO_2 do CH_4 através da adsorção das moléculas gasosas numa superfície sólida por ação de forças físicas ou de *Van der Waals* [18]. A separação pode ser concretizada devido às diferentes características moleculares ou às diferentes afinidades ao material adsorvente [21]. Por exemplo, o adsorvente pode ser selecionado se tiver poros da ordem de grandeza do diâmetro molecular do CO_2 (3,4 Å) de modo que este possa penetrar na superfície sólida, mas moléculas maiores como o CH_4 (3,8 Å) não consigam difundir.

A eficiência deste processo depende de vários fatores tais como o tamanho dos poros do adsorvente, como referido anteriormente, a pressão parcial do adsorvato, a temperatura do sistema e as forças de interação entre o adsorvato e o material adsorvente [23]. Os adsorventes mais utilizados são zeólitos, carvão ativado, sílica gel e resinas sintéticas [18].

A partir da Figura 5 é possível verificar que inicialmente o biogás é comprimido até 4-10 bar para ser injetado na primeira coluna. Geralmente, são instaladas quatro colunas, e estas funcionam em simultâneo de modo a garantir operação em modo contínuo. Na primeira coluna, o material adsorvente irá seletivamente reter o CO_2 , enquanto o CH_4 circula até ao topo da coluna, onde é recolhido. Quando o adsorvente estiver saturado, a corrente gasosa segue para a próxima coluna para que o processo seja repetido. Na coluna saturada o material adsorvente é regenerado por um processo de dessorção em que há uma diminuição da pressão e os gases são libertados. Como a corrente gasosa resultante da regeneração ainda pode conter CH_4 , esta é realimentada à entrada da unidade de PSA [21].

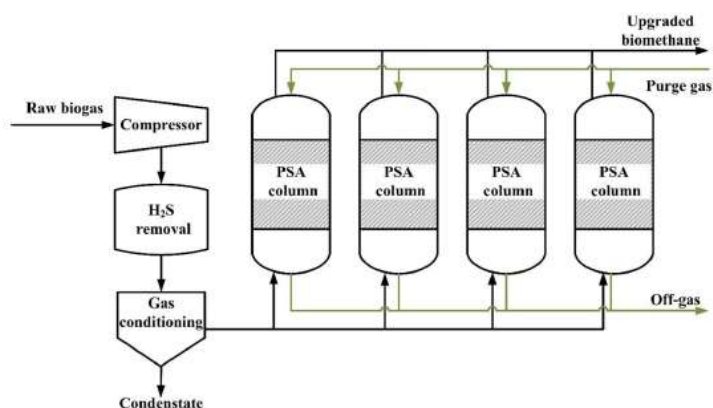


Figura 5 - Diagrama processual da técnica PSA. Extraído de [18].

O consumo energético deste processo de purificação é 0,16 a 0,43 kWh Nm⁻³ de biogás purificado, e o biometano resultante apresenta uma pureza de 96 % a 98 %, com perdas de CH_4 de 1 % a 3,5 %. O investimento de capital para implementação é 0,26 € Nm⁻³ de biogás, e o custo de manutenção é de 56 k€ por ano. Devido a ser um processo compacto, seguro e de fácil operação, este é o terceiro método mais popular na purificação de biogás, representando 21 %

do mercado global. Contudo, apresenta desvantagens tais como perdas de CH_4 consideráveis e os danos irreversíveis que podem ser causados ao material adsorvente se houver H_2S , humidade ou siloxanos presentes no biogás injetado [23].

2.4.5 Separação Criogénica

A separação criogénica tem por base a diferença entre as temperaturas de condensação do CH_4 e do CO_2 . À pressão atmosférica, o CH_4 condensa a $-161,5\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o CO_2 condensa a $-78,2\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, os dois gases podem ser separados através do arrefecimento do biogás a pressões elevadas. O nível de pureza do produto pode ser controlado através da temperatura utilizada durante o processo [23].

O processo criogénico compreende um conjunto de etapas de redução da temperatura até $-170\text{ }^\circ\text{C}$, e de aumentos de pressão até 80 bar. Tal como se pode verificar no diagrama processual apresentado na Figura 6, as condições de operação são atingidas e mantidas através da ligação em série de permutadores e compressores. No fim do processo é usada uma coluna de destilação para efetivamente separar o CO_2 e o CH_4 [23].

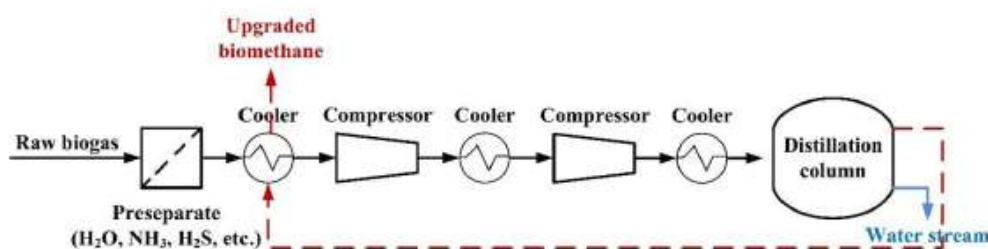


Figura 6 - Diagrama processual da separação criogénica. Extraído de [18].

Este processo de purificação de biogás gasta aproximadamente $0,2$ a $0,79\text{ kWh Nm}^{-3}$ de biogás purificado. O biometano resultante apresenta uma pureza de 99 %, com perdas de CH_4 de 0,5 % a 3 %. Este método garante uma elevada pureza do subproduto CO_2 , além de apresentar também perdas mínimas de CH_4 e não requerer a utilização de químicos. Contudo, é um processo bastante complexo devido às condições extremas de pressão e temperatura e ao número extenso de equipamentos utilizados, o que aumenta bastante os custos de investimento, que assumem valores de $0,4$ a $0,44\text{ € Nm}^{-3}$ de biogás, e de operação [23].

Sendo a técnica mais recente de purificação de biogás, a sua implementação ainda não atingiu os níveis de maturidade das outras técnicas. Assim, dados sobre o processo tal como o custo de manutenção não são de conhecimento geral. No entanto, já é utilizada em empresas de serviços de tratamento de gás na Holanda e nos países escandinavos [18].

2.4.6 Separação por Membranas

O principal princípio da separação de CH_4 e CO_2 por membranas é a permeabilidade seletiva da membrana de acordo com o tamanho das moléculas de cada gás, que permite que um dos gases

seja permeado através da membrana e o outro permaneça no lado do retido. No caso da purificação de biogás, o CO_2 é permeado e o CH_4 é retido [18].

A permeação pode ser provocada por um gradiente de concentração, diferenças de temperatura ou pressão ou cargas elétricas dos diferentes gases [23].

Em relação à pressão de operação, existem dois tipos de membranas disponíveis: membranas de alta pressão e membranas de baixa pressão. As membranas de alta pressão funcionam a aproximadamente 20 bar, enquanto as membranas de baixa pressão funcionam perto da pressão atmosférica [18].

Em relação ao meio de separação, as técnicas podem ser divididas em separação gás-gás (técnica seca) ou separação gás-líquido (técnica húmida). A técnica húmida combina as vantagens da separação por membranas com as vantagens dos métodos de absorção. Ou seja, a membrana separa a alimentação gasosa e o líquido, e as moléculas gasosas que permeiam através da membrana são posteriormente absorvidas pelo solvente que circula em contracorrente [18]. O solvente pode depois ser regenerado a altas temperaturas, sendo o CO_2 libertado puro [23].

A membrana ideal deve ter uma diferença substancial no valor de permeabilidade entre os dois gases de forma a minimizar as perdas de CH_4 e a purificar o biogás eficientemente [21].

Na Figura 7 apresentam-se dois esquemas processuais para a purificação de biogás através de separação por membranas, o primeiro com um único módulo de membrana e o segundo com vários módulos.

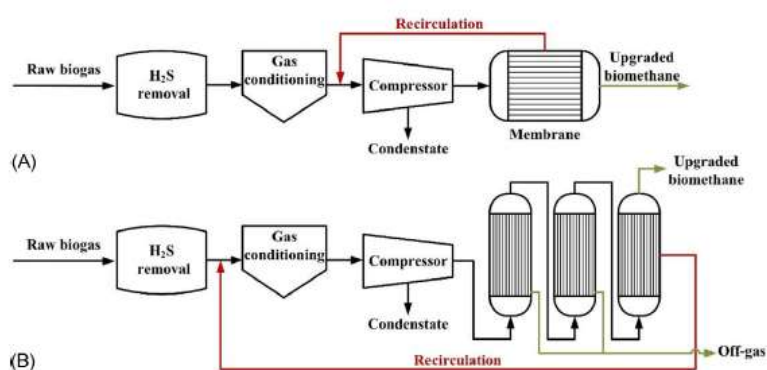


Figura 7 - Diagrama processual da separação por membranas: A) um módulo, B) vários módulos. Extraído de [18].

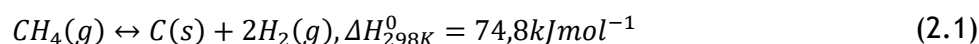
As membranas mais utilizadas comercialmente são as membranas poliméricas, que apresentam uma alta permeabilidade seletiva, resistência mecânica e térmica e são simples e baratas de fabricar. Em concreto, as membranas de acetato de celulose e de poliamida são as preferidas para a purificação de biogás [23]. Em estudos mais recentes, as membranas de carbono têm tido um grande destaque pela sua maior seletividade à mistura CO_2/CH_4 [26].

A separação por membranas como processo de purificação de biogás gasta aproximadamente 0,18 a 0,35 kWh Nm⁻³ de biogás purificado. O investimento de capital para a sua implementação é 0,22 € Nm⁻³ de biogás, e os custos de manutenção rondam os 25 k€ por ano. O biometano resultante apresenta usualmente uma pureza de 90 % a 96 %, com perdas de CH₄ de 0,5 % a 20 %. As principais vantagens desta técnica são a segurança e a simplicidade de operação e manutenção. No entanto, as perdas de CH₄ são elevadas em comparação a outros métodos e os custos de produção das membranas ainda são altos, principalmente considerando que estas são bastante frágeis [23]. Assim, a separação por membranas apresenta-se como uma boa solução para purificação de biogás em instalações de menor escala [27]. Este processo representa aproximadamente 8 % do mercado de purificação de biogás [23]. A título de exemplo, a empresa *Evonik Sepuran* produz membranas “verdes” capazes de purificar biogás até 99 % de pureza através de uma configuração conjunta de uma coluna de carvão ativado e três estágios de membranas, considerando pressões entre 10 e 20 bar [28].

2.5 Valorização do Biogás Purificado

2.5.1 Decomposição de Metano

O biometano resultante da purificação de biogás pode também ser utilizado em processos que contribuem para a mitigação das alterações climáticas, nomeadamente a decomposição do metano. A decomposição catalítica do metano consiste na separação da molécula CH₄ em H₂ e carbono sólido, de acordo com a equação seguinte [29]:



A reação é endotérmica e, portanto, favorecida por temperaturas elevadas. Os projetos em funcionamento atualmente de decomposição catalítica de metano funcionam a temperaturas entre 900 °C e 1400 °C, nomeadamente desenvolvidos pela *BASF* e pelo *Hazer Group* [30], [31]. O projeto 112CO₂, coordenado pela Universidade do Porto, pretende diminuir a temperatura de operação da reação para ca. 550 °C [32], [33]. Como catalisador deve ser utilizado um metal, por exemplo níquel, ferro ou cobalto. Se o metano alimentado ao reator for de origem biológica este processo torna-se uma solução aliciante para a remoção de CO₂ da atmosfera, já que o biometano utilizado provém de digestão anaeróbia, e simultânea produção de H₂ turquesa [29].

Um fator a ter em consideração é a deposição do produto carbono sólido no catalisador, o que pode causar a sua desativação e instabilidade. Uma estratégia para evitar que tal aconteça, e regenerar o catalisador, é a alimentação de uma corrente de H₂ que reage reversivelmente à superfície do catalisador e provoca o desprendimento do carbono sólido do mesmo [34]. Pode também ser utilizada uma corrente de um outro gás inerte para a regeneração do catalisador [35].

2.5.2 Utilização de CO₂

O principal subproduto da purificação de biogás é o CO₂. Em quase todos os processos de purificação o CO₂ encontra-se absorvido num solvente que necessitaria de ser regenerado de modo a obter uma corrente pura deste gás. Todavia, na separação por membranas pela técnica seca, este subproduto é recuperado com elevada pureza na corrente de permeado, podendo ser diretamente transformado num produto de valor acrescentado e que poderá ser utilizado, por exemplo, na indústria de bebidas gaseificadas, na produção de polímeros ou na produção de combustíveis verdes, como o metanol ou o gás natural sintético [36]. Outra possível solução para o CO₂ removido do biogás é a metanação com H₂, produzindo assim mais CH₄ que pode seguir os mesmos fins do biometano resultante da purificação do biogás [21].

3 Definição do Caso de Estudo

3.1 Funcionamento da ETAR do Freixo

A ETAR do Freixo está dividida em duas linhas de tratamento, a linha de tratamento das águas e a linha de tratamento das lamas.

A linha de tratamento das águas engloba quatro etapas distintas.

- **Pré-tratamento:** na câmara de chegada, os efluentes que chegam à ETAR são misturados e conduzidos para a primeira gradagem num conjunto de grades com limpeza automática onde partículas finas são eliminadas. Na etapa seguinte, as águas passam por um processo de desarenamento-desengorduramento num conjunto de duas unidades longitudinais equipadas com turbinas arejadas de modo a recolher areias e gorduras.
- **Tratamento primário:** o efluente é submetido a uma decantação primária realizada em dois decantadores de lamelas, havendo a possibilidade de adição de reagentes químicos de floculação/coagulação. Nesta fase, as lamas primárias são raspadas do fundo e extraídas por bombagem, sendo depois encaminhadas para a linha de tratamento de lamas.
- **Tratamento secundário:** nesta etapa dá-se o tratamento biológico das águas do tipo de lamas ativadas de baixa carga. Primeiro, nos tanques de arejamento, dá-se a degradação da matéria orgânica por meio de microrganismos aeróbios. Os nutrientes azoto e fósforo são também eliminados. De seguida, o efluente é submetido a uma decantação secundária de modo a separar as lamas ativadas da água. De forma similar, as lamas secundárias são raspadas e, com recurso a bombas, parte é enviada para recirculação aos tanques de arejamento e parte segue para a linha de tratamento de lamas.
- **Tratamento terciário:** finalmente, as águas tratadas são ainda submetidas a uma desinfecção bacteriológica por radiação ultravioleta antes de serem descarregadas no ambiente.

O circuito de lamas compreende três etapas de tratamento.

- **Espessamento:** as lamas primárias e secundárias são espessadas separadamente. As primeiras são espessadas por gravidade em duas unidades cilíndrico-cónicas com grades, enquanto as segundas são espessadas por centrifugação. Após este procedimento, são ambas conduzidas para um tanque de armazenamento com um agitador onde são homogeneizadas.
- **Digestão anaeróbia:** a estabilização das lamas consiste na sua digestão anaeróbia mesófila por meio de duas linhas de digestores-agitadores. O tempo mínimo de

permanência das lamas nos digestores é de 15 dias e o seu pH não deve ser inferior a 7. De forma a manter a temperatura constante nos digestores, a aquecer as lamas frescas e a compensar perdas energéticas, existe uma caldeira mista associada a um permutador de calor água/lamas que aquece as lamas até à temperatura desejada. A temperatura mínima para se obter uma boa digestão é 35 °C, e não deve ultrapassar os 43 °C. A agitação nos digestores é assegurada pela insuflação de biogás.

- **Desidratação:** as lamas digeridas são por fim desidratadas por centrifugação num local fechado equipado com exaustão de ar. O seu destino final pode ser incineração juntamente com resíduos domésticos ou valorização em agricultura.

Acoplada à linha de tratamento das lamas, está a linha de biogás, que é o produto resultante da digestão anaeróbia mesofílica. Este gás é utilizado para promover a agitação dos digestores por recirculação e para produzir energia e calor no cogedor e nas caldeiras. A ETAR do Freixo possui também um gasómetro onde o biogás é armazenado e uma tocha onde pode ser incinerado. A fim de otimizar a produção de energia, o funcionamento do cogedor é prioritário sobre as caldeiras. Adicionalmente, o biogás apenas é enviado para a tocha para ser incinerado se o nível no gasómetro atingir um limite muito alto.

3.2 Caracterização do Biogás

De modo a definir a composição do biogás a utilizar nas simulações, foram utilizados os resultados das análises realizadas pelo laboratório *ArLab* da empresa A. Ramalhão ao longo de seis meses, de agosto de 2021 a janeiro de 2022. As amostragens e medições foram feitas mensalmente nas condutas da Linha 1 e Linha 2 dos digestores da ETAR do Freixo. Para a concretização deste trabalho recorreu-se à composição e condições de saída do biogás do digestor da Linha 1, tendo-se optado pela média dos valores obtidos ao longo dos seis meses. O caudal de biogás produzido foi arbitrado de acordo com os parâmetros de referência suportados na literatura para a produção média numa ETAR de pequena escala, semelhante à ETAR do Freixo [8]. Apesar de a ETAR do Freixo dispor de caudalímetros que medem o caudal de biogás produzido nos digestores, estes não se encontravam em funcionamento à data do estudo sendo necessário arbitrar um valor para este parâmetro.

Na Tabela 2 apresenta-se a composição do biogás produzido na ETAR do Freixo.

Tabela 2 - Composição do biogás produzido na ETAR do Freixo.

Biogás	Composição Molar
CH ₄ / %	60 ± 3,3
CO ₂ / %	34 ± 1,1
N ₂ / %	5,9 ± 2,9
H ₂ S / ppm	575,4 ± 333,4

Na Tabela 3 encontram-se as condições do biogás a purificar.

Tabela 3 - Condições do biogás produzido na ETAR do Freixo.

Temperatura / °C	28
Pressão / bar	1
Caudal / m ³ h ⁻¹	100

3.3 Seleção dos Processos de Purificação

Após o levantamento dos seis processos de purificação de biogás atualmente comercializados, procedeu-se à seleção dos dois que serão estudados no âmbito deste projeto. Assim, escolheu-se como critérios:

- a necessidade de pré-limpeza de contaminantes do biogás, sendo valorizados os processos que não tenham obrigatoriamente esta necessidade;
- a pureza do biometano produzido e a recuperação de metano, parâmetros essenciais que devem assumir valores o mais perto possível de 100 %;
- o consumo energético, que está diretamente relacionado com a sustentabilidade do processo e tem influência nos custos de operação;
- os custos de investimento e operação, com vista à sua redução;
- a facilidade de operação;
- a atual posição no mercado de cada processo, assumindo que uma posição mais proeminente no mercado de purificação de biogás está diretamente ligada com maiores vantagens associadas ao processo.

A Tabela 4 apresenta o desempenho de cada processo correspondente a cada critério. Como é possível verificar, os processos selecionados de acordo com a ponderação dos critérios da tabela foram a lavagem com água e a separação por membranas. Acresce que a lavagem com água é a técnica mais utilizada mundialmente para purificação de biogás e a separação por membranas apresenta um grande potencial de crescimento, sendo também um processo de purificação adequado a instalações de produção de biogás de menor escala.

Tabela 4 - Análise comparativa dos processos de purificação de biogás a partir de informação reunida no Estado da Arte.

	Pré-Limpeza	Pureza Biometano	Perdas CH ₄	Consumo Energético	Custos de Investimento e Operação	Facilidade de Operação	Posição no Mercado	Resultado
Lavagem com Água	Não obrigatório	★★	★★	★★	★★★★	★★★★	★★★★	★★★★
Lavagem com Solventes Orgânicos	Não obrigatório	★★	★★	★★★★	★★	★	★	★★
Lavagem com Solventes Químicos	Obrigatório	★★★★	★★★★	★★★★	★★	★	★★	★★
PSA	Obrigatório	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★
Separação Criogénica	Recomendado	★★★★	★★	★	★	★	★	★
Separação por Membranas	Obrigatório	★	★	★★★★	★★★★	★★★★	★★	★★★★

★: pior resultado

★★: resultado intermédio

★★★★: melhor resultado

3.4 Lavagem com Água

3.4.1 Modelo de Simulação do Processo

De modo a simular o processo de lavagem com água, recorreu-se ao software *Aspen Plus V12.1*. Na Figura 8 apresenta-se o diagrama de fluxo do processo de lavagem com água no ambiente de simulação utilizado.

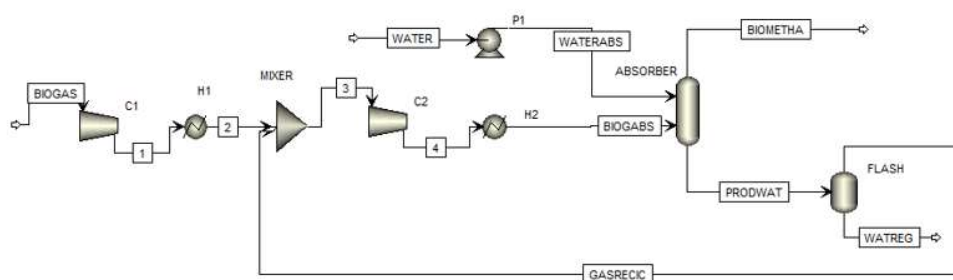


Figura 8 - Diagrama de fluxo da simulação da lavagem com água.

O pacote termodinâmico considerado para o sistema foi o NRTL, do inglês *Non Random Two Liquid*, utilizado para determinar o equilíbrio químico e o equilíbrio líquido-vapor entre iões e moléculas em solução. O processo inicia com a alimentação de 100 m³ h⁻¹ de biogás, a 28 °C e 1 bar, de acordo com as condições do biogás produzido na ETAR do Freixo apresentadas na Tabela 3. No compressor C1 o biogás é comprimido a 5 bar, sendo depois arrefecido a 20 °C no permutador H1. De seguida, a corrente de gás de reciclo é misturada com o biogás no

misturador (MIXER), constituindo assim a corrente de alimentação à coluna de absorção. Esta corrente é comprimida até à pressão de operação da coluna, que foi otimizada nos resultados, e arrefecida a 20 °C no compressor C2 e no permutador H2. O gás é alimentado na base da coluna (ABSORBER) e a corrente de água pressurizada pela bomba P1 é alimentada ao topo da coluna. Assim, estabelece-se um fluxo em contracorrente, de modo a promover a absorção de CO₂, H₂S e N₂ na corrente líquida. A coluna de absorção é uma coluna de enchimento com anéis de *Raschig* de 38 mm, com 5,8 m de altura e 10 pratos teóricos, características indicadas na literatura como ideais para o processo [37], [38]. O produto de topo da coluna de absorção é o biometano. O produto de fundo da coluna é uma corrente de água saturada com gases, que é encaminhada para o separador gás-líquido (FLASH). Neste separador a pressão é reduzida para 3 bar e promove-se a separação dos gases CH₄, CO₂, N₂ e H₂S da água. A corrente gasosa resultante da separação constitui a corrente de reciclo, sendo realimentada ao início do processo.

Os parâmetros caudal de água de lavagem e pressão de operação da coluna de absorção foram otimizados de modo a alcançar as condições ideais para a purificação. Começou-se o processo de otimização considerando os valores recomendados na literatura para ambos os parâmetros, procurando com cada tentativa diminuí-los tanto quanto possível de modo a reduzir os custos de operação e a melhorar o processo ao nível da sustentabilidade. Assim, com cada teste realizado foi possível avaliar a influência de cada parâmetro nos resultados de pureza e recuperação, permitindo perceber como conjugá-los da forma mais económica e ecológica. Os resultados são apresentados no próximo capítulo.

3.4.2 Análise Económica

Os custos de investimento (CAPEX, do inglês *Capital Expenditure*) para o processo de lavagem com água englobam a aquisição dos seguintes equipamentos: compressores, permutadores, bomba de caudal, coluna de absorção e separador gás-líquido. Para o cálculo do CAPEX, recorreu-se às equações de custo definidas em [39] e aos parâmetros de custo apresentados na Tabela 5. Teve-se também em conta uma percentagem de 30 % para material não dimensionado, tal como tubagens, válvulas, controladores, misturador, etc. Todos os custos foram atualizados com recurso aos índices CEPCI (do inglês *Chemical Engineering Plant Cost Index*) e *I*, índice de custo do produto, e foram convertidos de dólar para euro [40].

O cálculo do custo dos compressores ($C_{compressor}$) foi feito através da potência requerida pelos mesmos (P_c), com recurso à seguinte equação:

$$C_{compressor} = e^{7,2223+0,8 \cdot \ln(P_c)} \quad (3.1)$$

O custo da coluna de absorção (C_{coluna}) foi estimado através do seu peso (W), diâmetro interno (D_i) e altura (h), pelas seguintes equações:

$$C_v = e^{7,0374+0,18255 \cdot \ln(W)+0,02297 \cdot \ln(W)^2} \quad (3.2)$$

$$C_{PL} = 237,1 \cdot D_i^{0,63316} \cdot h^{0,80161} \quad (3.3)$$

$$F_M = 1$$

$$C_{Coluna} = F_M \cdot C_v + C_{PL} \quad (3.4)$$

No que diz respeito ao cálculo do custo do separador gás-líquido ($C_{Separador}$) foram utilizadas as seguintes equações:

$$C_v = e^{8,717-0,233 \cdot \ln(W)+0,04333 \cdot \ln(W)^2} \quad (3.5)$$

$$C_{PL} = 1,58 \cdot D_i^{0,20294} \quad (3.6)$$

$$F_M = 1$$

$$C_{Separador} = F_M \cdot C_v + C_{PL} \quad (3.7)$$

onde C_v constitui o custo do equipamento vazio, C_{PL} constitui o custo adicional de plataformas e escadas e F_M é o fator material, assumindo neste caso o valor 1 correspondente a aço de carbono [39].

Por fim, os custos associados aos permutadores ($C_{permutador}$) e à bomba (C_{bomba}) foram estimados com recurso a gráficos de correlações em função das suas áreas e capacidade, respetivamente, que podem ser consultados em [39].

Assim, o CAPEX para o processo de lavagem com água é dado por:

$$CAPEX = 1,3 \cdot (C_{compressores} + C_{coluna} + C_{separador} + C_{permutadores} + C_{bomba}) \quad (3.8)$$

Os custos de operação (OPEX, do inglês *Operational Expenditure*) tiveram em conta os gastos elétricos com os compressores e bomba, os gastos com o líquido refrigerante nos permutadores e os gastos de aquisição da água de lavagem. Desta forma, o cálculo do OPEX teve em consideração os custos fixos e variáveis que se encontram detalhados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de custo utilizados na análise económica.

Parâmetro	Valor	Referência
CEPCI	802,6	[41]
I	299,4	[41]
$t_{op} / \text{h ano}^{-1}$	8 000	-
$C_{eletricidade} / \text{€ kWh}^{-1}$	0,12	[42]
$C_{água} / \text{€ m}^{-3}$	1,77	[43]

Considerando a amortização de investimento de capital a 10 anos, correspondente ao tempo de vida média útil do tipo de equipamentos considerados neste processo, o custo específico de produção de biometano pode ser calculado por:

$$\text{Custo Específico} = \frac{0,1 \cdot \text{CAPEX} + \text{OPEX}}{\text{Caudal Anual Biometano}} \quad (3.9)$$

No capítulo seguinte são apresentados os resultados do CAPEX e OPEX correspondentes a este processo de purificação de biogás.

3.5 Separação por Membranas

3.5.1 Modelo de Simulação do Processo

O modelo de separação por membranas estudado é baseado na permeação gasosa em contracorrente em membranas de poliamida e membranas de carbono. Para concretizar a simulação, foram assumidos os seguintes pressupostos:

- Modelo de escoamento pistão sem dispersão axial;
- Comportamento de gás ideal;
- As permeâncias são independentes das pressões e temperatura de operação;
- As membranas funcionam isotermicamente;
- Não há polarização por concentração;
- Não há queda de pressão ao longo das membranas;
- O modelo está em estado estacionário.

Na Figura 9 apresenta-se um esquema da permeação gasosa através de uma membrana em fluxo contracorrente.

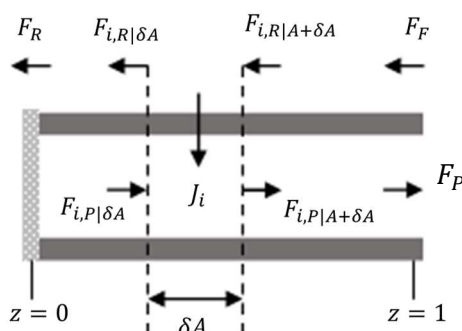


Figura 9 - Modelo da permeação gasosa na membrana. F_F , F_P e F_R representam os caudais de alimentação, permeado e retido, respetivamente. J_i representa o caudal molar do componente i que é permeado.

De forma a estudar a separação por membranas, foram tidas em conta as equações de balanço material que permitem definir o comportamento da permeação gasosa no módulo. Estas

equações centram-se nos caudais de alimentação, permeado e retido (F_F , F_P e F_R , respetivamente), e nas frações molares do componente i nas correntes de alimentação ($x_{i,F}$), permeado ($y_{i,P}$) e retido ($x_{i,R}$).

$$F_F = F_P + F_R \quad (3.10)$$

$$F_F \cdot x_{i,F} = F_P \cdot y_{i,P} + F_R \cdot x_{i,R} \quad (3.11)$$

Admitindo que não há queda de pressão ao longo da membrana, a pressão de retido (P_R) pode ser definida a partir da pressão de alimentação (P_F):

$$P_R = P_F \quad (3.12)$$

Com estes conceitos definidos, passa-se então a estabelecer o balanço molar a um elemento infinitesimal no lado do retido, recorrendo ao caudal de permeado do componente i (J_i), à coordenada de espaço adimensional (z), ao comprimento da membrana (L) e ao raio da mesma (r):

$$F_{i,R|A+\delta A} = F_{i,R|A} + J_i \cdot \delta A \quad (3.13)$$

$$F_{i,R|A+\delta A} - F_{i,R|A} = J_i \cdot \delta A \quad (3.14)$$

$$\lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{F_{i,R|A+\delta A} - F_{i,R|A}}{\delta A} = J_i \quad (3.15)$$

$$\frac{dF_{i,R}}{dA} = J_i \quad (3.16)$$

$$x = \frac{z}{L} \quad (3.17)$$

$$dA = 2\pi r dz = 2\pi r L dx = A \cdot dx \quad (3.18)$$

$$dF_{i,R} = \mathcal{L}_i \cdot (P_R \cdot x_{i,R} - P_P \cdot y_{i,P}) \cdot A \cdot dx \quad (3.19)$$

Sendo o fluxo ao longo da membrana em contracorrente, o balanço molar ao lado do permeado é facilmente definido por:

$$\frac{dF_{i,P}}{dx} = \frac{dF_{i,R}}{dx} \quad (3.20)$$

$$dF_{i,P} = \mathcal{L}_i \cdot (P_R \cdot x_{i,R} - P_P \cdot y_{i,P}) \cdot A \cdot dx \quad (3.21)$$

Desta forma, existem duas equações diferenciais correspondentes a cada componente, pelo que é preciso estabelecer condições fronteira para as equações:

$$z = 1 \quad F_F = F_R \rightarrow x_{i,F} = x_{i,R} \quad (3.22)$$

$$z = 0 \quad F_P = 0 \rightarrow y_{i,P} = 0 \quad (3.23)$$

De acordo com os balanços materiais apresentados, a separação por membranas foi simulada no programa *Matlab* em condições de estado estacionário recorrendo à função *bvp4c*, já que o programa *Aspen Plus V12.1* não inclui modelos de simulação de membranas.

Os valores de permeâncias ($\mathcal{L}_i$) utilizados para as membranas de poliamida e de carbono foram retirados da literatura e apresentam-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de permeância das membranas estudadas [26], [44].

Componente	$\mathcal{L}_i$ Poliamida / mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹	$\mathcal{L}_i$ Carbono / mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹
CH ₄	$2,1 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-11}$
CO ₂	$6,9 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-9}$
N ₂	$2,2 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$

De modo a concretizar a separação com resultados significativos, é necessário implementar mais do que um estágio de membranas e correntes de reciclo. Assim, os esquemas de módulos de membranas considerados neste estudo apresentam-se nas figuras seguintes, seguindo exemplos da literatura [26], [27].

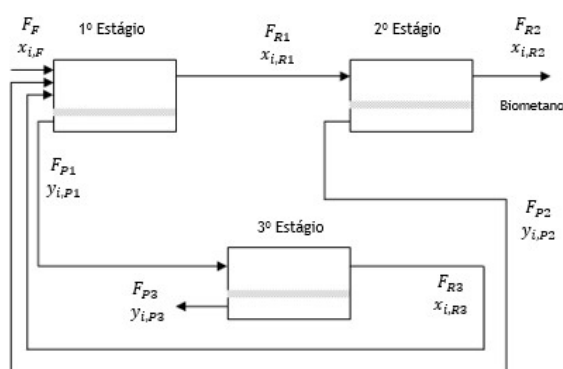


Figura 10 - Esquema de três estágios para membranas de poliamida.

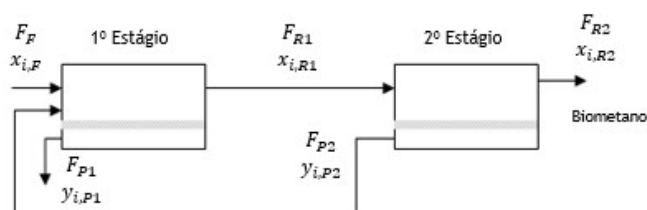


Figura 11 - Esquema de dois estágios para membranas de carbono.

Os parâmetros pressão de alimentação e área total de membrana foram variados de modo a alcançar as condições ideais para a purificação, seguindo o mesmo processo de otimização mencionado para a técnica de lavagem com água. Os resultados encontram-se no capítulo seguinte.

3.5.2 Análise Económica

O CAPEX para o processo de separação por membranas engloba a aquisição dos compressores que antecedem cada estágio e comprimem as correntes de alimentação até à pressão de operação e a aquisição dos módulos de membranas.

A potência e custo de cada compressor foram determinados pelas seguintes equações, em função da pressão de entrada no compressor (P_{ent}) e da pressão de alimentação à membrana (P_F), do coeficiente de expansão dos gases (γ), do caudal (Q), da constante dos gases ideais (R), da temperatura de operação (T) e da eficiência isentrópica do compressor (η_c). O custo foi convertido de dólar para euro [40].

$$P_C = \frac{1}{\eta_c} \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot QRT \cdot \left[\left(\frac{P_F}{P_{ent}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} - 1 \right] \quad (3.24)$$

$$C_{compressor} = e^{7,2223 + 0,8 \cdot \ln(P_C)} \quad (3.25)$$

O custo dos módulos de membranas ($C_{membrana}$) é definido em função da área total utilizada (A_T) e do custo unitário de um módulo de membranas (K_M):

$$C_{membrana} = A_T \cdot K_M \quad (3.26)$$

Os custos foram atualizados com recurso aos índices CEPCI e I . Teve-se também em conta uma percentagem de 30 % para material não dimensionado, que inclui uma coluna de carvão ativado que antecede os módulos de membranas de modo a eliminar a pequena fração de H_2S , tubagens, válvulas, etc.

Assim, o CAPEX para o processo de separação por membranas é dado por:

$$CAPEX = 1,3 \cdot (C_{compressores} + C_{membranas}) \quad (3.27)$$

O OPEX para este processo pode ser calculado através da soma dos custos energéticos (C_E) e dos custos de manutenção (C_{Man}). Estes são definidos através das seguintes equações, com recurso às taxas anuais de substituição de compressores e membranas (v_C e v_M):

$$C_E = C_{eletricidade} \cdot P_C \cdot t_{op} \quad (3.28)$$

$$C_{Man} = (v_C \cdot C_{compressores}) + (v_M \cdot C_{membranas}) \quad (3.29)$$

$$OPEX = C_E + C_{Man} \quad (3.30)$$

Os parâmetros de custo utilizados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de custo utilizados na análise económica.

Parâmetro	Valor	Referência
CEPCI	802,6	[41]
I	299,4	[41]
$t_{op} / \text{h ano}^{-1}$	8 000	-
$C_{eletricidade} / \text{€ kWh}^{-1}$	0,12	[42]
$K_M / \text{€ m}^{-2}$	50	[27], [45]
v_C	0,032	-
v_M	0,02	-
$R / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8,314	-
η_C	0,85	[45]
γ	1,4	-

Considerando a amortização de investimento de capital a 5 anos, correspondente ao tempo de vida útil médio das membranas, o custo específico de produção de biometano pode ser calculado por:

$$\text{Custo Específico} = \frac{0,2 \cdot \text{CAPEX} + \text{OPEX}}{\text{Caudal Anual Biometano}} \quad (3.31)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Lavagem com Água

4.1.1 Simulação do Sistema

Com o objetivo de produzir biometano em condições de injeção na rede de gás natural ou para uso como combustível, estabeleceu-se como limite de pureza 97 % de fração molar de CH_4 e como limite de recuperação 96 %, ou seja, não mais de 4 % de perdas de CH_4 . Não sendo possível consultar a atual norma EN 16723-1 que especifica as características do biometano exigidas para injeção na rede de gás natural na UE, teve-se em conta os limites definidos por cada país europeu individualmente de forma a estabelecer os objetivos deste estudo. Assim, foram estudados dois cenários de caudal de água de lavagem ($Q_{\text{água}}$) e pressão de operação (P_{op}) dentro da gama de valores indicados na literatura [37], [38]. Quanto maior o caudal de água de lavagem usado e quanto maior a pressão de operação na coluna de absorção, maior a quantidade de gás que será absorvido durante o processo, pois a solubilidade dos gases em água é favorecida pelo aumento destas duas variáveis. No entanto, não só o CO_2 e os restantes contaminantes são absorvidos, como também o CH_4 é absorvido. Assim, deve existir sempre um compromisso entre estas duas variáveis de modo a não se verificarem perdas significativas de CH_4 , mas mantendo a pureza no biometano resultante. Os valores testados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Cenários do processo de lavagem com água.

	$Q_{\text{água}} / \text{m}^3 \text{h}^{-1}$	$P_{\text{op}} / \text{bar}$
Cenário 1	7	10
Cenário 2	6	12

Concretizando a simulação apresentada no subcapítulo 3.4, obteve-se como produto biometano nas condições apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do biometano obtido pela lavagem com água.

	Pureza	Recuperação	Caudal / $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$
Cenário 1	97,5 %	96,0 %	53,1
Cenário 2	97,2 %	96,8 %	53,9

Como é possível verificar, as especificações de pureza e recuperação de biometano foram alcançadas através de ambos os cenários testados, sendo os gases contaminantes absorvidos no solvente em quantidade satisfatória. Tal como esperado, a diminuição do caudal de água de lavagem no Cenário 2 levou a uma diminuição da pureza do produto, já que a absorção de CO_2 é desfavorecida. No entanto, o ligeiro aumento de pressão permitiu manter o valor de pureza

do biometano acima do limiar definido. O maior caudal de água utilizado no Cenário 1 permite atingir maior pureza no produto final, mas à custa de um pior desempenho a nível de recuperação, devido aumento da absorção de CH_4 na água.

4.1.2 Análise Económica

De acordo com as equações apresentadas no capítulo anterior, procedeu-se à realização da análise económica a este processo de purificação de biogás. As dimensões e características dos equipamentos considerados encontram-se sumariadas no Apêndice A, tendo sido utilizadas para o cálculo do custo de cada equipamento.

Na Tabela 10 apresentam-se os resultados do CAPEX para ambos os cenários estudados e na Figura 12 estão detalhados os custos de aquisição de cada equipamento.

Tabela 10 - Resultados do CAPEX da lavagem com água.

Cenário 1 / 10^3 €	131,3
Cenário 2 / 10^3 €	133,9

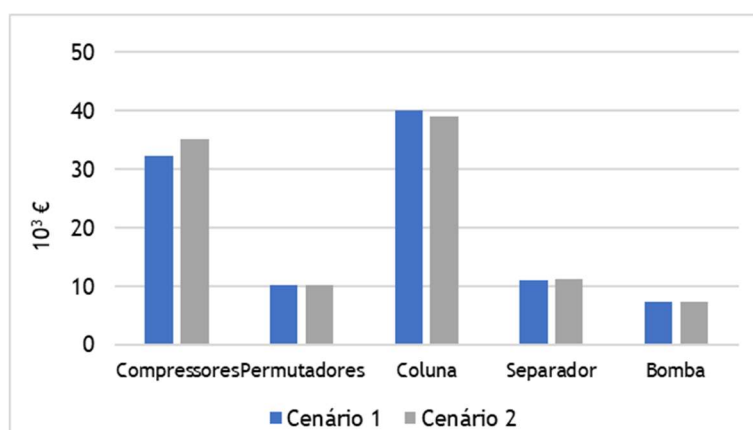


Figura 12 - Custos de aquisição de equipamentos (CAPEX) da lavagem com água.

De forma geral, é possível verificar que o custo associado a cada equipamento é bastante similar nos dois cenários.

No entanto, os compressores do Cenário 2 são ligeiramente mais caros, o que era de esperar pois a pressão de operação é superior à do Cenário 1. Embora o custo de aquisição da coluna de absorção seja ligeiramente inferior no Cenário 2, o CAPEX total é sensivelmente mais elevado. O maior caudal de água de lavagem no Cenário 1 apenas implicou um ligeiro aumento das dimensões da coluna.

O cálculo do OPEX teve por base a potência consumida pelos compressores (apresentada no Apêndice A), o gasto de líquido refrigerante nos permutadores e o consumo de água de lavagem. Os resultados obtidos no cálculo do OPEX para os dois cenários encontram-se na Tabela 11. Na Figura 13 estão discriminados os custos anuais de cada parâmetro referido.

Tabela 11 - Resultados do OPEX da lavagem com água.

Cenário 1 / 10^3 € ano^{-1}	127,8
Cenário 2 / 10^3 € ano^{-1}	117,5

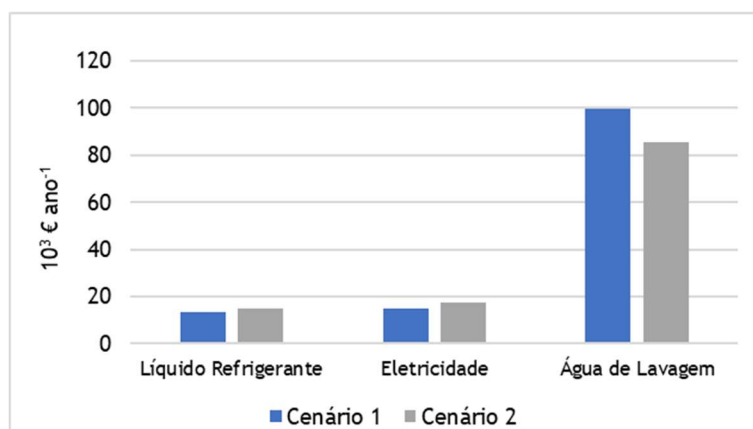


Figura 13 - Custos de operação anuais (OPEX) da lavagem com água.

Contrariamente aos resultados do CAPEX, o OPEX assume um valor superior para o Cenário 1. Este facto é explicado essencialmente pelo caudal de água de lavagem, que representa o maior custo de operação. O aumento da pressão de operação no Cenário 2, que está diretamente ligada com um maior gasto de eletricidade nos compressores, não assume um papel tão relevante nos gastos anuais, tornando assim o cenário que gasta mais água o mais dispendioso anualmente. Caso a água de lavagem fosse proveniente diretamente da ETAR, e não da rede como foi considerado, este custo diminuiria significativamente, tornando também a circularidade do projeto mais eficiente. Esta hipótese será apresentada na análise de sensibilidade no próximo subcapítulo.

Considerando um tempo de vida económica útil de 10 anos para o projeto, o prazo de amortização do investimento será de 10 anos. Daqui resulta que, para o Cenário 1 se atinja o resultado de $0,19 \text{ € Nm}^{-3}$ de biogás e $0,33 \text{ € Nm}^{-3}$ de biometano produzido e para o Cenário 2 o valor de $0,18 \text{ € Nm}^{-3}$ de biogás e $0,30 \text{ € Nm}^{-3}$ de biometano produzido.

De acordo com os resultados obtidos, o Cenário 2 é o que apresenta um custo específico (resultante da soma do OPEX e da amortização do investimento de capital) inferior, devendo como tal ser considerado como preferencial. Adicionalmente, é também o cenário preferido ao nível da sustentabilidade uma vez que exige o dispêndio de uma menor quantidade de água, recurso cada vez mais escasso.

4.1.3 Análise da Influência do Custo de Aquisição do Solvente

Tal como referido anteriormente, o maior custo de operação que o processo de lavagem com água engloba é o custo de aquisição do solvente. Para a análise económica realizada, considerou-se a tarifa de consumo não-doméstica de água da Águas e Energia do Porto em 2023.

Contudo, perante o caso de estudo, é relevante perceber como se alterariam os custos de purificação do biogás se a água de lavagem fosse proveniente da ETAR do Freixo. Não só o custo de aquisição da mesma seria bastante mais reduzido, como a construção do projeto se tornaria mais simples caso este seja implementado na área da ETAR.

Assim, a empresa estimou um custo de $0,8 \text{ € m}^{-3}$ para aquisição de água para reutilização (APR) proveniente da ETAR do Freixo. Esta água é limpa e geralmente utilizada em sistemas de rega, usos urbanos ou industriais. Com este valor estimado, repetiram-se os cálculos de OPEX apresentados no subcapítulo 3.4.2 para ambos os cenários. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da análise de sensibilidade à origem da água de lavagem.

	OPEX / 10^3 € ano^{-1}	€ Nm^{-3} biogás	€ Nm^{-3} biometano
Cenário 1	73,2	0,12	0,20
Cenário 2	70,7	0,12	0,19

Como era previsto, os valores de OPEX e de custo específico reduziram significativamente tendo o preço da água diminuído para aproximadamente metade do anteriormente considerado.

Na Figura 14 apresenta-se uma comparação entre os custos específicos finais do biometano produzido, utilizando água de lavagem da companhia vs água de lavagem proveniente da ETAR.

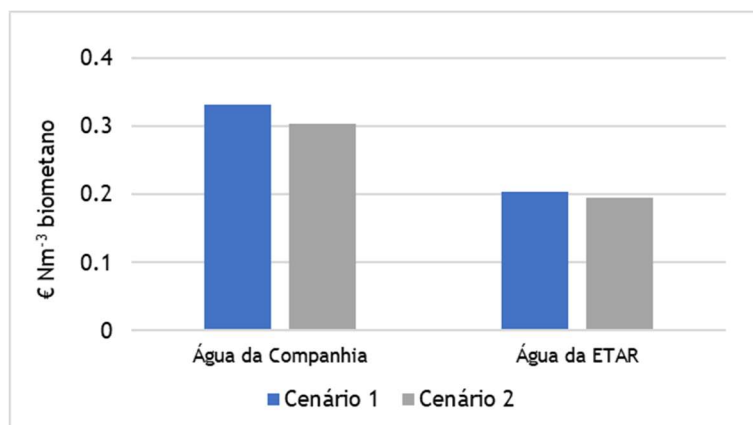


Figura 14 - Comparação do custo específico da lavagem com água utilizando água da companhia vs água da ETAR.

Deste modo, o Cenário 2 com recurso a APR proveniente da ETAR estabelece-se como o ótimo do processo de lavagem com água tanto ao nível económico como ao nível da sustentabilidade. Com o avanço da investigação e realizando-se mais estudos em relação às propriedades que a água de lavagem pode ter de forma a manter-se eficaz no processo de purificação, poder-se-á considerar a utilização de água que não é sujeita ao tratamento para APR, reduzindo ainda mais os custos de operação.

4.2 Separação por Membranas

Com o objetivo de testar um processo mais eficiente e sustentável para a purificação de biogás, procedeu-se à simulação do processo de separação por membranas, uma tecnologia que não recorre a qualquer tipo de solventes. Foram estabelecidos os mesmos objetivos de pureza e recuperação que anteriormente, de forma a analisar se este processo também será viável para a produção de biometano.

Tal como no processo anterior, na separação por membranas também deve existir um compromisso entre os parâmetros variáveis. Quanto maior for a pressão de alimentação, e consequentemente a pressão de retido, maior a quantidade de gás que é permeado através da membrana, se a pressão de permeado for mantida constante, uma vez que o gradiente de pressão é maior. O mesmo acontece em relação à variação da área total de membrana, tendo o mesmo efeito sobre a permeação gasosa na membrana. Assim, estas variáveis devem ser consideradas em conjunto, de forma a não promover uma permeação excessiva de CH_4 através da membrana (o que se traduz em baixos valores de recuperação), mas garantindo o nível de pureza no produto. De modo a perceber como a variação dos parâmetros pressão de alimentação (P_F) e área total de membrana (A_T) influencia os resultados obtidos ao nível da composição do produto e da análise económica, foram simulados dois cenários para cada tipo de membranas, poliamida e carbono.

4.2.1 Membranas de Poliamida

Simulação do Sistema

Recorrendo aos dados existentes na literatura e após vários testes de otimização, foi possível concluir que as condições ideais para as membranas de poliamida são uma pressão de alimentação moderada e uma configuração de três estágios de membranas [26]. Na Tabela 13 apresentam-se os valores definidos para as variáveis P_F e A_T em cada cenário, tendo-se mantido a pressão de permeado constante a 1 bar. Os valores de permeância correspondentes às membranas de poliamida consideradas são os estabelecidos no capítulo anterior.

Tabela 13 - Cenários da separação por membranas de poliamida.

	P_F / bar	A_T / m^2
Cenário 1	15	900
Cenário 2	10	1400

Selecionou-se, portanto, uma configuração de três estágios, tendo os dois primeiros módulos a mesma área de membrana e o terceiro módulo uma área menor. Assim, as correntes de permeado dos dois primeiros módulos são recicladas, pois contêm uma quantidade significativa de CH_4 . Do terceiro estágio recicla-se a corrente de retido pois, tendo a membrana uma menor área, esta é a corrente com maior quantidade de CH_4 presente. O biometano é desta forma

obtido na corrente de retido do segundo estágio de membranas. Concretizando a simulação, obteve-se como produto biometano nas condições apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Características do biometano obtido pela separação por membranas de poliamida.

	Pureza	Recuperação	Caudal / Nm ³ h ⁻¹
Cenário 1	90,6 %	97,6 %	58,6
Cenário 2	90,0 %	96,4 %	58,3

Como fica evidente pela leitura da Tabela 14, a separação por membranas de poliamida não produz biometano puro o suficiente de modo a cumprir o limite definido previamente. Tal acontece por duas razões: a quantidade significativa de N₂ presente no biogás e a baixa seletividade das membranas entre o CH₄ e o N₂. O biogás produzido em ETAR tem uma quantidade de N₂ superior ao normal, devido à sua presença inerente nas águas residuais [20], que deve ser tida em conta no estudo de viabilidade do processo de purificação do biogás. Deste modo, apesar de a remoção do CO₂ ser bastante eficaz através deste processo (0,4 % e 1,1 % em fração molar de CO₂ no biometano no Cenário 1 e 2, respetivamente), a remoção de N₂ é insuficiente. Este gás não é permeado através destas membranas, permanecendo assim na corrente do retido juntamente com o CH₄.

Análise Económica

De acordo com as equações apresentadas no capítulo anterior, prosseguiu-se com a realização da análise económica ao processo de separação por membranas de poliamida.

Na Tabela 15 apresentam-se os resultados do CAPEX para os cenários simulados e na Figura 15 estão detalhados os custos de aquisição dos módulos de membranas e dos compressores.

Tabela 15 - Resultados do CAPEX da separação por membranas de poliamida.

Cenário 1 / 10³ €	243,8
Cenário 2 / 10³ €	316,1

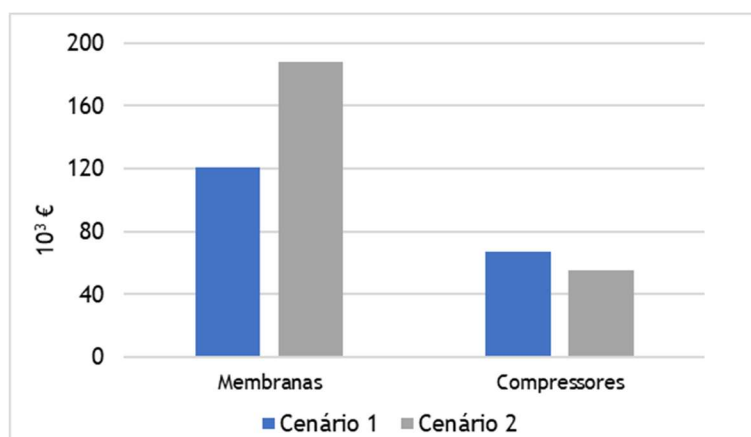


Figura 15 - Custos de aquisição de equipamentos (CAPEX) da separação por membranas de poliamida.

O CAPEX do Cenário 2 é superior devido à maior área total de membranas utilizada, representando um custo superior. Apesar dos compressores do Cenário 1 terem um custo ligeiramente mais alto, devido à maior pressão a que o gás tem de ser comprimido, esta diferença é pouco relevante quando comparada com o custo de aquisição dos módulos de membranas.

De forma a definir o OPEX deste processo, consideraram-se os gastos energéticos dos compressores e os seus custos de manutenção assim como os custos de manutenção dos módulos de membranas. Os resultados do OPEX para cada cenário são apresentados na Tabela 16 e na Figura 16 estão os parâmetros do OPEX discriminados.

Tabela 16 - Resultados do OPEX para a separação por membranas de poliamida.

Cenário 1 / 10³ € ano⁻¹	32,8
Cenário 2 / 10³ € ano⁻¹	26,7

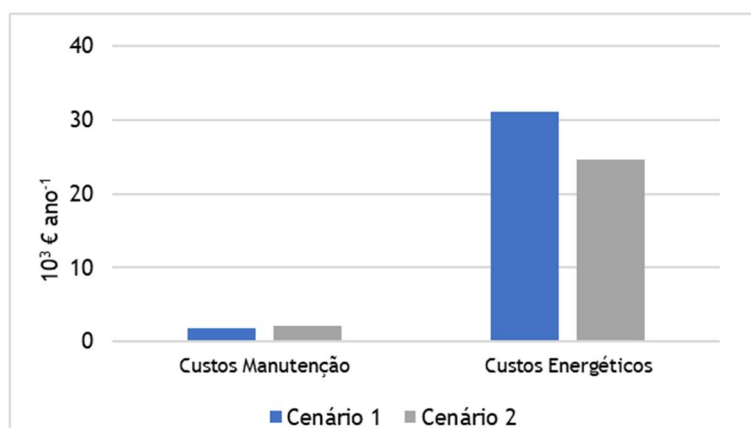


Figura 16 - Custos de operação anuais (OPEX) da separação por membranas de poliamida.

Analisando os resultados obtidos, o Cenário 1 apresenta um OPEX mais elevado, resultado que era esperado uma vez que este cenário opera com pressões superiores, gastando por isso mais

eletricidade para comprimir as correntes gasosas. Os custos de manutenção são sensivelmente maiores no Cenário 2, devido à maior área de membranas, sendo, contudo, muito pouco significativos os seus efeitos ao nível do OPEX.

Considerando um tempo de vida económica útil de 5 anos para o projeto, o prazo de amortização do investimento será de 5 anos. Desta forma, para o Cenário 1 tem-se 0,11 € Nm⁻³ de biogás e 0,17 € Nm⁻³ de biometano produzido, e para o Cenário 2 tem-se 0,12 € Nm⁻³ de biogás e 0,19 € Nm⁻³ de biometano produzido.

Como se pode verificar, o processo de purificação de biogás com recurso à tecnologia de separação por membranas de poliamida é mais económico do que o processo de lavagem com água, sendo o cenário que utiliza menor área de membrana e maior pressão de alimentação o mais económico dentro dos dois estudados. No entanto, o biometano produzido não atinge o limite mínimo de pureza para injeção na rede de gás natural e, portanto, outras soluções têm de ser consideradas para esta mistura de CH₄ e N₂. Algumas possibilidades consideradas apresentam-se no subcapítulo 4.3.

4.2.2 Membranas de Carbono

Simulação do Sistema

O mesmo procedimento foi aplicado a membranas de carbono, concluindo-se que as condições ideais para este caso são uma pressão de alimentação mais elevada e uma configuração de dois estágios de membranas [26]. Os parâmetros P_F e A_T foram variados de modo a manter o compromisso entre pureza e recuperação no produto final, apresentando-se os valores estabelecidos na Tabela 17. Novamente, a pressão de permeado foi mantida constante a 1 bar.

Tabela 17- Cenários da separação por membranas de carbono.

	P_F / bar	A_T / m ²
Cenário 1	30	800
Cenário 2	20	1000

Nesta configuração de dois estágios de membranas, o primeiro módulo de membranas tem menor área, de modo a manter a maior parte do CH₄ na corrente do retido. Já o segundo estágio apresenta uma maior área, promovendo assim uma maior pureza no biometano produzido, que se encontra na corrente de retido deste módulo, e permitindo reciclar a corrente de permeado de modo a não haver grandes perdas de CH₄.

Depois de concretizada a simulação, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Características do biometano obtido pela separação por membranas de carbono.

	Pureza	Recuperação	Caudal / Nm ³ h ⁻¹
Cenário 1	91,8 %	96,5 %	57,3
Cenário 2	90,9 %	97,0 %	58,1

Novamente, a separação por membranas de carbono não produz biometano com a pureza desejada. As causas são as mesmas que descritas anteriormente, não sendo possível remover o N₂ presente no biogás da corrente de CH₄. A nível da remoção do CO₂, as membranas de carbono revelam-se ainda mais eficazes do que as de poliamida, tendo o produto frações molares de apenas 0,2 % e 1 % de CO₂ nos Cenários 1 e 2, respetivamente.

Análise Económica

Com base nas equações apresentadas no capítulo anterior, prosseguiu-se com a análise económica ao processo de separação por membranas de carbono.

Na Tabela 19 encontram-se os resultados do CAPEX para os dois cenários e na Figura 17 estão discriminados os custos de aquisição dos módulos de membranas e dos compressores.

Tabela 19 - Resultados do CAPEX da separação por membranas de carbono.

Cenário 1 / 10³ €	223,5
Cenário 2 / 10³ €	246,7

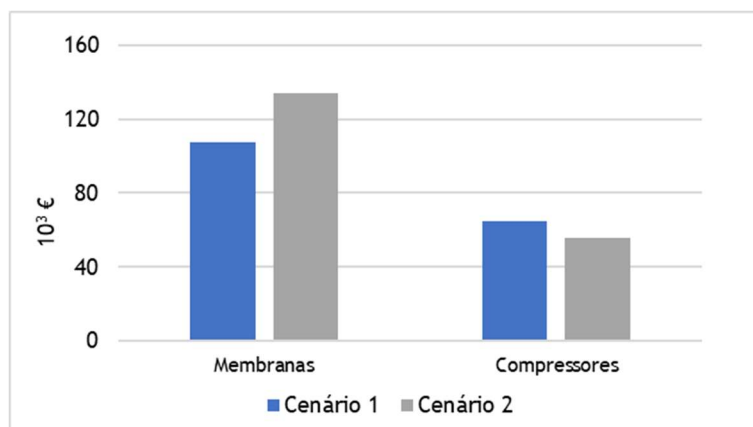


Figura 17 - Custos de aquisição de equipamentos (CAPEX) da separação por membranas de carbono.

Tal como no caso anterior, o CAPEX do Cenário 2 é superior devido à maior área total de membranas. Os compressores do Cenário 1 assumem um custo ligeiramente superior, devido à maior pressão a que o gás tem de ser comprimido, mas esta diferença é novamente pouco relevante quando comparada com o custo de aquisição dos módulos de membranas.

O OPEX foi determinado a partir das equações apresentadas no capítulo anterior. Os resultados apresentam-se na Tabela 20 e na Figura 18.

Tabela 20 - Resultados do OPEX para a separação por membranas de carbono.

Cenário 1 / 10^3 € ano^{-1}	34,1
Cenário 2 / 10^3 € ano^{-1}	28,7

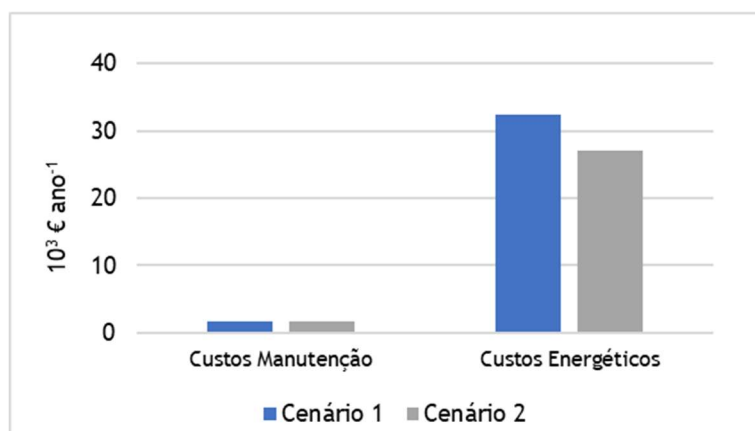


Figura 18 - Custos de operação anuais (OPEX) da separação por membranas de carbono.

Igualmente ao caso das membranas de poliamida, o Cenário 1 apresenta um OPEX mais elevado, sendo que opera com pressões superiores, gastando por isso mais eletricidade para comprimir as correntes gasosas. Os custos de manutenção são também ligeiramente maiores no Cenário 2, devido à maior área de membranas, mas voltam a quase não interferir nos custos de operação anuais.

Considerando um tempo de vida económica útil de 5 anos para o projeto, o prazo de amortização do investimento será de 5 anos. Obtém-se assim $0,11 \text{ € Nm}^{-3}$ de biogás e $0,17 \text{ € Nm}^{-3}$ de biometano produzido para ambos os cenários estudados com membranas de carbono.

Não atingindo novamente o limite mínimo de pureza para injeção na rede de gás natural, a mistura de CH_4 e N_2 produzida terá de seguir outros caminhos alternativos.

4.3 Etapas Adicionais para o Biometano proveniente do Processo de Separação por Membranas

4.3.1 Separação por Membranas *Carbopora*

Com o objetivo de purificar a mistura de CH_4 e N_2 produzida no processo de separação por membranas, contactou-se a empresa portuguesa *Carbopora*, especializada na produção de membranas de carbono de alto desempenho, flexíveis e seguras para o meio ambiente [46]. Apesar de ainda não estarem disponíveis comercialmente, a empresa disponibilizou os dados de permeância de membranas inorgânicas de carbono que produz que apresentam maior seletividade entre o CH_4 e o N_2 , possibilitando a sua separação. Os valores de permeância apresentam-se na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores de permeância das membranas da Carbopora.

Componente	$\mathcal{L}_i$ Carbopora / mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹
CH ₄	3,4×10 ⁻¹²
N ₂	2,1×10 ⁻¹⁰

Simulação do Sistema

Foi considerada a mesma configuração da separação por membranas de carbono, tendo o primeiro módulo menor área, de modo a manter a maior parte do CH₄ na corrente do retido. O segundo estágio assume uma maior área, promovendo assim uma maior pureza no biometano produzido, que se encontra na corrente de retido deste módulo, e reciclando a corrente de permeado. A pressão de alimentação (P_F) considerada foi 30 bar, a pressão de permeado 1 bar e a área total de membrana utilizada (A_T) foi 3000 m².

Concluindo a simulação, obteve-se biometano com as características apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Características do biometano obtido pela separação por membranas da Carbopora.

Pureza	Recuperação	Caudal / Nm ³ h ⁻¹
97,6 %	95,4 %	53,2

Como é possível verificar, a separação é possível, ultrapassando o limite de pureza estabelecido para o biometano, apesar de a recuperação de CH₄ ficar ligeiramente abaixo do pretendido.

Análise Económica

Ao nível de custos de investimento e de operação anuais, os cálculos foram realizados tal como no subcapítulo 4.2. Os resultados encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 - Resultados da análise económica da separação por membranas da Carbopora.

CAPEX / 10 ³ €	OPEX / 10 ³ € ano ⁻¹	€ Nm ⁻³ biogás	€ Nm ⁻³ biometano
587,6	27	0,20	0,34

Assim, estes gastos teriam de ser somados aos obtidos anteriormente nos processos de separação por membranas de poliamida e carbono.

4.3.2 Decomposição de Metano

Alternativamente, a mistura de CH₄ e N₂ proveniente do processo de separação por membranas pode ser direccionada para o processo de decomposição catalítica de metano.

Após contactar a *spin-off* da Universidade do Porto *Pixel Voltaic*, que detém a patente para a decomposição catalítica de metano a baixa temperatura [47], tornou-se claro que esta mistura pode ser alimentada ao reator, de forma a produzir H₂ turquesa a partir do CH₄. O N₂ que é

alimentado ao reator e não participa na reação sai na corrente de produto juntamente com o H_2 produzido, sendo posteriormente feita a sua separação que é bastante mais simples do que a separação CH_4/N_2 .

4.4 Comparação das Tecnologias e Rentabilidade do Projeto

Tendo como objetivo identificar e avaliar quais as soluções de utilização do biogás produzido pela ETAR do Freixo mais promissoras do ponto de vista da sustentabilidade energética e com melhor relação custo-benefício para empresa, reúnem-se neste subcapítulo os principais resultados de cada processo estudado.

Na Tabela 24 são comparadas as características do biometano produzido.

Tabela 24 - Comparação do biometano das tecnologias estudadas.

	Pureza	Recuperação	Caudal / $Nm^3 h^{-1}$
Lavagem com Água	97,5 %	96,0 %	53,1
	97,2 %	96,8 %	53,9
Membranas de Poliamida	90,6 %	97,6 %	58,6
	90,0 %	96,4 %	58,3
Membranas de Carbono	91,8 %	96,5 %	57,3
	90,9 %	97,0 %	58,1
Membranas da Carbopora	97,6 %	95,4 %	53,2

A lavagem com água é o único processo de purificação de biogás singular no caso de estudo considerado que produz biometano com pureza suficiente para injeção na rede de gás natural ou para uso como combustível. A recuperação de metano também se encontra acima do limite estabelecido e, portanto, esta é uma tecnologia viável para produção de biometano sem recurso a outro tipo de tecnologias.

A separação por membranas também não apresenta grandes perdas de CH_4 , e produz até um maior caudal de biometano. No entanto, a sua pureza não é suficiente para ser aplicado diretamente, sendo necessário recorrer a uma etapa de purificação adicional, aqui representada pelas membranas da *Carbopora*, ou dar um uso distinto à mistura de CH_4 e N_2 , nomeadamente a decomposição catalítica de metano. Uma vantagem que a separação por membranas apresenta é a produção de CO_2 puro na corrente de permeado, não sendo necessário separá-lo do solvente como na lavagem com água. Desta forma, torna-se bastante mais simples a sua aplicação.

Na Figura 19 compara-se o CAPEX de cada tecnologia.

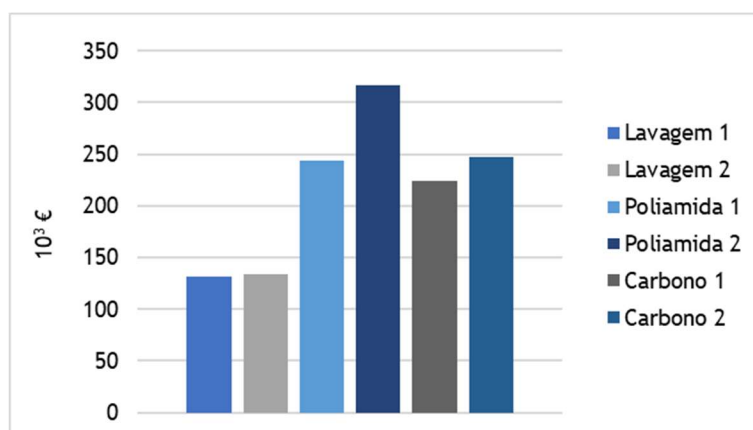


Figura 19 - Comparação do CAPEX das três tecnologias.

Ao nível dos custos de investimento, a lavagem com água representa o menor investimento de capital, enquanto a separação por membranas assume valores mais elevados de CAPEX. Devido ao caudal reduzido de biogás a purificar, os equipamentos dimensionados para a lavagem com água são relativamente pequenos e, portanto, mais económicos. Por outro lado, as áreas de membranas necessárias para a purificação são consideráveis, assumindo um custo maior, assim como os compressores para a pressurização da corrente a tratar. Entre as membranas de poliamida e de carbono, as segundas apresentam o CAPEX mais baixo pois tendo apenas dois estágios, a área total de membrana necessária é menor.

Na Figura 20 compara-se o OPEX de cada tecnologia.

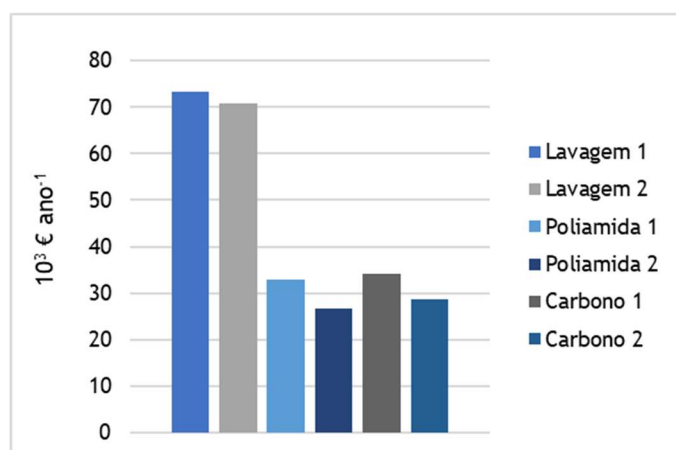


Figura 20 - Comparação do OPEX das três tecnologias.

Já relativamente aos custos de operação de anuais verifica-se o oposto. O processo de lavagem com água apresenta gastos elevados com a aquisição do solvente, ao contrário da separação por membranas em que o único gasto relevante é a eletricidade necessária para os compressores. Como é natural, os cenários que consideram pressões mais elevadas para a separação por membranas assumem um OPEX mais elevado, devido aos gastos energéticos dos compressores.

Na Figura 21 apresenta-se o custo específico do melhor cenário estudado de cada tecnologia, acoplando os processos de separação por membranas com a hipótese promissora da separação por membranas da *Carbopora* (CP). Para efeitos de comparação, apresenta-se também o preço do gás natural na UE à data de 8 de junho de 2023 [48].

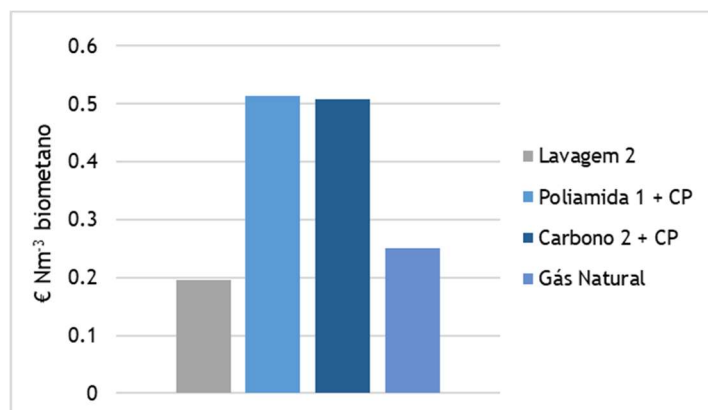


Figura 21 - Comparação do custo específico do biometano produzido.

Somados os custos de operação anuais com a amortização do investimento de capital, o processo de lavagem com água apresenta-se como o mais económico quando comparado com a junção de membranas necessárias para a produção de biometano com pureza suficiente para injeção na rede de gás natural ou para ser usado como combustível. Todavia, a quantidade de água gasta nesta tecnologia deve ser um fator relevante a ter em conta no momento de decisão, pois este é um recurso cada vez menos abundante no planeta.

Em relação à rentabilidade do projeto, considerando o preço atual do gás natural, 27,7€ MWh⁻¹ [48], o que se traduz em aproximadamente 0,25 € m⁻³, o projeto de purificação do biogás produzido na ETAR do Freixo através do processo de lavagem com água pode ser considerado como o mais competitivo. Assim, a produção de biometano a partir do tratamento de águas residuais deve ser tida em conta como uma solução viável para a estabilização do preço do gás, já que a sua produção é contínua e previsível, e acima de tudo ecológica.

5 Conclusões

Neste projeto concretizou-se uma análise técnico-económica que avalia quais as soluções mais promissoras do ponto de vista da sustentabilidade energética e com melhor relação custo-benefício para valorizar do biogás produzido na ETAR do Freixo.

Foram selecionados dois processos de purificação de biogás do conjunto dos processos disponíveis comercialmente à data do estudo para serem simulados e avaliados de forma a concluir a sua viabilidade. O processo de lavagem com água foi simulado no *software Aspen Plus V12.1* e o processo de separação com membranas de poliamida e carbono foi simulada no *software Matlab*. Tendo em conta os limites estabelecidos por países europeus para a injeção de biometano na rede de gás natural, a purificação teve como objetivo produzir biometano com 97 % de pureza e 96 % de recuperação de CH₄.

Através da otimização dos parâmetros de operação do processo de lavagem com água foi possível verificar que o aumento do caudal de água se traduz num aumento da pureza do biometano resultante, causando, no entanto, mais perdas de CH₄. O aumento da pressão de operação apresenta os mesmos efeitos, uma vez que o aumento de ambas as condições favorece a absorção dos gases no solvente. Conclui-se que a qualidade dos resultados passa pelo compromisso entre estes parâmetros de operação.

Em relação à tecnologia de separação por membranas, o aumento da área total de membrana e da pressão de alimentação traduz-se num aumento de pureza no produto final, embora a recuperação de CH₄ diminua. Verificou-se que nenhum dos dois tipos de membranas separa com sucesso o N₂ da corrente de CH₄, o que inviabiliza este processo como opção de purificação do biogás produzido na ETAR do Freixo, se considerado individualmente sem quaisquer processos complementares a jusante.

Foram propostas duas soluções para a mistura de CH₄ e N₂ resultante: i) etapa adicional de purificação por membranas inorgânicas de carbono produzidas pela empresa nacional *Carbopora*, mas que ainda não estão disponíveis comercialmente; ou ii) alimentação da mistura ao processo de decomposição catalítica de metano para a produção de H₂ turquesa.

O processo de lavagem com água destaca-se como o mais promissor para a produção de biometano. O cenário ótimo para a aplicação deste processo implica um caudal de água de lavagem de 6 m³ h⁻¹ e uma pressão de operação de 12 bar na coluna de absorção. Nestas condições, é produzido um caudal de 53,9 Nm³ h⁻¹ de biometano com 97,2 % de pureza e 96,8 % de recuperação de CH₄. De acordo com a análise económica realizada o biometano produzido tem um custo específico de 0,19 € Nm⁻³ que se apresenta como competitivo face ao preço do gás natural na UE.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Trabalhos Futuros

O trabalho desenvolvido poderá servir de base para trabalhos futuros na área de estudo. Nomeadamente ao nível do processo de lavagem com água, sugere-se a refinação do estudo de otimização com desenho de experiências e o cálculo da pegada de água do processo.

De forma a poder considerar-se a utilização de água da ETAR não sujeita a tratamento para APR, poderão estudar-se mais aprofundadamente as propriedades e composição que a água de lavagem deve ter de modo a manter-se eficaz no processo de purificação de biogás.

Trabalhos futuros na área de purificação de biogás produzido em ETARs poderão também passar pela simulação de outros processos, nomeadamente a lavagem com outro tipo de solventes ou a separação por PSA. Pode também ser tido em conta um aumento de escala, caso o caudal de biogás produzido seja mais elevado do que o considerado neste estudo.

Ao nível da decomposição catalítica de metano, poderá sugerir-se uma análise técnico-económica em relação à rentabilidade de produção de H_2 turquesa, podendo mesmo recorrer-se às empresas referidas neste trabalho.

6.2 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido ao longo deste semestre permitiu-me expandir horizontes e adquirir conhecimentos sobre tecnologias inovadoras na área da Energia. Ensinou-me a encarar o biogás e o biometano como alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis e promoveu o gosto pela busca contínua de soluções para acompanhar a transição energética.

Nesta empreitada julgo ter estado mais próxima do papel de engenheira - encontrar soluções que permitam resolver os problemas que pessoas e organizações enfrentam.

7 Referências

- [1] Nasa Earth Observatory, “World of Change: Global Temperatures”, 2023. <https://earthobservatory.nasa.gov/world-of-change/global-temperatures> (acedido a 7 de março de 2023).
- [2] Conselho Europeu, “Objetivo 55”, 2023. <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> (acedido a 7 de março de 2023).
- [3] Comissão Europeia, “Relatório Da Comissão ao Parlamento Europeu e ao Conselho sobre o Funcionamento do Mercado Europeu do Carbono em 2021”, 2022.
- [4] Comissão Europeia, “Renewable energy statistics”, 2023. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics#Share_of_renewable_energy_more_than_doubled_between_2004_and_2021 (acedido a 7 de março de 2023).
- [5] N. Scarlat, J. Dallemand, and F. Fahl, “Biogas: Developments and perspectives in Europe”, *Renewable Energy*, vol. 129, pp. 457-472, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.03.006.
- [6] R. J. Dominik Rutz, Rita Mergner, “Sustainable Heat Use of Biogas Plants”, 2nd ed. Munich, Germany: *WIP Renewable Energies*, 2015.
- [7] K. S. Josipa Pavicic, Karolina Novak Mavar, Vladislav Brkic, “Biogas and Biomethane Production and Usage: Technology Development, Advantages and Challenges in Europe”, *Energies*, vol. 15, no. 2940, 2022, doi: 10.3390/en15082940.
- [8] Y. Shen, J. L. Linville, M. Urgun-demirtas, M. M. Mintz, and S. W. Snyder, “An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 346-362, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.129.
- [9] “Águas e Energia do Porto, E. M”. <https://www.aguasdoporto.pt/empresa> (acedido a 25 de maio de 2023).
- [10] “ETAR Freixo”. <https://www.aguasdoporto.pt/etar/etar-freixo-porto> (acedido a 25 de maio de 2023).
- [11] G. Lofrano and J. Brown, “Wastewater management through the ages: A history of mankind”, *Science of the Total Environment*, vol. 408, no. 22, pp. 5254-5264, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.062.

- [12] H. Kroiss, N. Matsché, and J. Krampe, "50 years of design and operation of large wastewater treatment plant conferences. A history of innovation and development", *Water Science and Technology*, vol. 84, no. 2, pp. 263-273, 2021, doi: 10.2166/wst.2021.228.
- [13] S. Barles, "Urban metabolism and river systems: An historical perspective-Paris and the Seine, 1790-1970", *Hydrology and Earth System Sciences*, vol. 11, no. 6, pp. 1757-1769, 2007, doi: 10.5194/hess-11-1757-2007.
- [14] N. Bachmann, "Sustainable biogas production in municipal wastewater treatment plants", 2015.
- [15] M. Guo, W. Song, and J. Buhain, "Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 712-725, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.013.
- [16] I. Bodík, S. Sedláček, M. Kubaská, and M. Hutňan, "Biogas production in municipal wastewater treatment plants - Current status in EU with a focus on the Slovak Republic", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 25, no. 3, pp. 335-340, 2011.
- [17] A. Khalid, M. Arshad, M. Anjum, T. Mahmood, and L. Dawson, "The anaerobic digestion of solid organic waste", *Waste Management*, vol. 31, no. 8, pp. 1737-1744, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.03.021.
- [18] I. Angelidaki, L. Xie, G. Luo, Y. Zhang, H. Oechsner, A. Lemmer, R. Munoz and P. G. Kougias, "Biogas Upgrading: Current and Emerging Technologies", *Biofuels Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, pp. 817-843, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816856-1.00033-6.
- [19] EBA, "Biogas in Europe: Towards 2030", 2020.
- [20] S. Rasi, J. Läntelä, and J. Rintala, "Trace compounds affecting biogas energy utilisation - A review", *Energy Conversion and Management*, vol. 52, no. 12, pp. 3369-3375, 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2011.07.005.
- [21] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel and P. G. Kougias, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives", *Biotechnology Advances*, vol. 36, no. 2, pp. 452-466, 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [22] F. M. B. Moreno, S. Laura, and P. Pérez, "Membrane - based technologies for biogas upgrading : a review", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, no. 5, pp. 1649-1658, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01036-3.
- [23] R. Kapoor, P. Ghosh, M. Kumar, and V. K. Vijay, "Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review", *Environmental Science and Pollution*

Research, 2019.

- [24] M. Prussi, M. Padella, M. Conton, E. D. Postma, and L. Lonza, “Review of technologies for biomethane production and assessment of Eu transport share in 2030”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 222, no. 2019, pp. 565-572, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.271.
- [25] M. Prussi, A. Julea, L. Lonza, and C. Thiel, “Biomethane as alternative fuel for the EU road sector: analysis of existing and planned infrastructure”, *Energy Strategy Reviews*, vol. 33, no. December 2020, p. 100612, 2021, doi: 10.1016/j.esr.2020.100612.
- [26] S. Haider, A. Lindbråthen, and M. B. Hägg, “Techno-economical evaluation of membrane based biogas upgrading system: A comparison between polymeric membrane and carbon membrane technology”, *Green Energy and Environment*, vol. 1, no. 3, pp. 222-234, 2016, doi: 10.1016/j.gee.2016.10.003.
- [27] X. He, Y. Chu, A. Lindbråthen, M. Hillestad, and M. B. Hägg, “Carbon molecular sieve membranes for biogas upgrading: Techno-economic feasibility analysis”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 194, pp. 584-593, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.172.
- [28] Evonik Sepuran, “Efficient Biogas Upgrading With Sepuran Green Membranes Made By Evonik”. <https://www.membrane-separation.com/en/upgrading-of-biogas-to-biomethane-with-sepuran-green> (acedido a 20 de junho de 2023).
- [29] L. Alves, V. Pereira, T. Lagarteira, and A. Mendes, “Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: Scientific and technological advancements”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110465.
- [30] BASF, “Innovative Processes for Climate-Smart Chemistry”, 2022. <https://report.basf.com/2021/en/shareholders/basf-on-the-capital-market/methane-pyrolysis.html> (acedido a 20 de junho de 2023).
- [31] Hazer Group, “The Hazer Process”, 2022. <https://hazergroup.com.au/about/#hazerprocess> (acedido a 20 de junho de 2023).
- [32] A. M. Magalhães Mendes, “112CO₂: Low temperature catalytic methane decomposition for CO_x-free hydrogen production”, 2019. <https://www.openaccessgovernment.org/methane-decomposition/126697/> (acedido a 12 de junho de 2023).
- [33] A. M. Magalhães Mendes, “Understanding catalytic methane decomposition: a swift and cost-effective energy decarbonization pathway”, 2023. <https://www.openaccessgovernment.org/article/catalytic-methane-decomposition->

- energy-decarbonization-pathway/156535/ (acedido a 12 de junho de 2023).
- [34] A. M. Magalhães Mendes, C. Mateos Pedrero, and M. Dias Catarino, “Catalytic Methane Decomposition and Catalyst Regeneration, Methods and Uses Thereof”, WO2020121287, 2020.
- [35] N. Muradov, “Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 11, pp. 1165-1175, 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00073-8.
- [36] M. Takht Ravanchi and S. Sahebdehfar, “Catalytic conversions of CO₂ to help mitigate climate change: Recent process developments”, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 145, pp. 172-194, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.08.003.
- [37] P. Cozma, W. Wukovits, I. Mămăligă, A. Friedl, and M. Gavrilescu, “Modeling and simulation of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 17, no. 2, pp. 373-391, 2014, doi: 10.1007/s10098-014-0787-7.
- [38] G. Vilardi, C. Bassano, P. Deiana, and N. Verdone, “Exergy and energy analysis of three biogas upgrading processes”, *Energy Conversion and Management*, vol. 224, no. September, p. 113323, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113323.
- [39] W. D. Seider, J. D. Seader, and D. R. Lewin, “Product and Process Design Principles”, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [40] Banco Central Europeu, “Taxa de Câmbio de Referência do Euro”. https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/eurofxref-graph-usd.pt.html (acedido a 22 de maio de 2023).
- [41] C. Maxwell, “Cost Indices”, 2020. <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/#chemical-engineering-plant-cost-index-cepci> (acedido a 1 de junho de 2023).
- [42] M. Pinto, “Preço Eletricidade kWh”, 2022. <https://lojaluz.com/faq/preco-kwh#preco-kwh-eletricidade> (acedido a 1 de junho de 2023).
- [43] Águas e Energia do Porto, “Tarifário 2023”, 2023. <https://www.aguadoporto.pt/files/uploads/cms/adp/35/files/1675852160-22Jburhnn.pdf> (acedido a 1 de junho de 2023).
- [44] F. Falbo, F. Tasselli, A. Brunetti, E. Drioli, and G. Barbieri, “Polyimide hollow fiber membranes for CO₂ separation from wet gas mixtures”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, no. 4, pp. 1023-1034, 2014, doi: 10.1590/0104-6632.20140314s00003031.

- [45] M. Bozorg, Á. A. Ramírez-Santos, B. Addis, V. Piccialli, C. Castel, and E. Favre, “Optimal process design of biogas upgrading membrane systems: Polymeric vs high performance inorganic membrane materials”, *Chemical Engineering Science*, vol. 225, p. 115769, 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115769.
- [46] Carbopora, “About Us”, 2023. <https://www.carbopora.com/> (acedido a 8 de junho de 2023).
- [47] Pixel Voltaic, “Low temperature catalytic methane decomposition”. <https://pixelvoltaic.com/methane-decomposition/> (acedido a 13 de junho de 2023).
- [48] Trading Economics, “EU Natural Gas”, 2023. <https://tradingeconomics.com/commodity/eu-natural-gas> (acedido a 8 de junho de 2023).

Apêndice A - Dimensionamento do Equipamento do Processo de Lavagem com Água

As características dos compressores C1 e C2 foram obtidas através da simulação no programa *Aspen Plus V12.1* e apresentam-se nas tabelas abaixo.

Tabela 25 - Características do compressor C1.

	Cenário 1	Cenário 2
Tipo	Politrópico GPSA	Politrópico GPSA
Pressão à saída / bar	5	5
Potência Requerida / kW	7,7	7,7

Tabela 26 - Características do compressor C2.

	Cenário 1	Cenário 2
Tipo	Politrópico GPSA	Politrópico GPSA
Pressão à saída / bar	10	12
Potência Requerida / kW	6,4	8

As características da coluna de absorção em ambos os cenários apresentam-se na Tabela 27.

Tabela 27 - Características da coluna de absorção.

	Cenário 1	Cenário 2
Altura / m	5,8	5,8
Diâmetro interno / cm	21,7	20,5
Peso / kg	312,8	295,4

As características do separador gás-líquido apresentam-se na Tabela 28.

Tabela 28 - Características do separador gás-líquido.

	Cenário 1	Cenário 2
Diâmetro interno / cm	10,2	11,8
Peso / kg	10	13,1

As características da bomba de água nos dois cenários estão definidas na Tabela 29.

Tabela 29 - Características da bomba.

	Cenário 1	Cenário 2
Pressão à saída / bar	10	12
Capacidade / m³ s⁻¹	2×10^{-3}	$1,7 \times 10^{-3}$
Potência Requerida / kW	1,3	2,5

As características dos permutadores de calor H1 e H2 apresentam-se nas tabelas abaixo.

Tabela 30 - Características do permutador H1.

	Cenário 1	Cenário 2
Tipo	Líquido Refrigerante	Líquido Refrigerante
Área / m²	1,3	1,3

Tabela 31 - Características do permutador H2.

	Cenário 1	Cenário 2
Tipo	Líquido Refrigerante	Líquido Refrigerante
Área / m²	0,9	0,9