



Tecnologia de membranas para purificação de biogás – Revisão

**Vânia Maria Trentin¹, Lademir Luiz Beal², Fernando Bonotto Missiaggia³,
Gabriela Polo⁴, Ana Paula Torres⁵**

¹Universidade de Caxias do Sul (vaniatrentin@outlook.com)

²Universidade de Caxias do Sul (llbeal@ucs.br)

³ Universidade de Caxias do Sul (fbmissiaggia1@ucs.br)

⁴ Universidade de Caxias do Sul (gpolo1@ucs.br)

⁵ Petrobrás – CENPES (aptorres@petrobras.com.br)

Resumo

A elevada utilização de combustíveis fósseis para o abastecimento da demanda mundial de energia, principalmente em setores da indústria e do transporte, vêm causando significativos problemas ambientais, devido as crescentes emissões de gases poluentes e a contribuição substancial no aumento da temperatura global. Nesse contexto, surge a necessidade de busca por fontes renováveis de energia para atender a demanda energética existente. Dentre as possibilidades energéticas, o biogás, proveniente da digestão anaeróbia da vinhaça gerada pela indústria sucroalcooleira, torna-se uma alternativa promissora em relação às energias não renováveis atualmente utilizadas. No entanto, para que o biogás possa ser aproveitado na forma de energia e calor, é de suma importância sua purificação a fim de remover as impurezas e aumentar sua eficiência para uso. A introdução no mercado industrial de tecnologias de separação de gases, mais especificamente, do uso de membranas, é um dos meios de melhorar os processos de geração de energia alternativas, para posterior utilização, com o mínimo impacto a todo ecossistema, no qual o ser humano faz parte.

Palavras-chave: energias renováveis, biometano, separação de gases por membranas.

Tema 5: Energia e energias renováveis;

Membrane technology for biogas purification - Review

Abstract

The high use of fossil fuels to supply the global demand for energy, especially in the industrial and transport sectors, has been the main cause of environmental impacts due to increasing greenhouse gas emissions and its substantial contribution to the increase in global temperatures. In this context the search for new renewable energy sources is demanded in order to supply the current energetic demand. Among the energy possibilities, the biogas generated from the anaerobic digestion of the sugarcane industry's still age is a promising alternative to the non-renewable energy sources currently used. However, for the biogas to be used as a mean of energy and heat its purification is extremely important, aiming to remove the impurities and to increase the efficiency for using it as a fuel. The insertion of gas separations technologies in the manufacturing market, in particular of membrane technologies, is one of the means to improve the alternatives power generation for later use, with low impact on the environment.

Key words: renewable energy, biomethane, membrane gas separation.

Theme Area: Theme 5: Energy and renewable energy.



1 Introdução

A utilização de energia é fundamental para a manutenção do desenvolvimento de todos os países (HALDER; PAUL; BEG, 2014). A principal fonte energética utilizada a nível mundial é de origem fóssil, o que vem ocasionando um rápido incremento de dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global (SEBRI; BEN-SALHA, 2014).

A preocupação com os combustíveis fósseis deve-se a liberação de compostos tóxicos, tais como, óxidos de nitrogênio e de enxofre para a atmosfera e os seus efeitos ao ser humano e ao meio ambiente (JINGURA; MATEGNAIFA, 2009). Nesse contexto, as fontes renováveis de energia desempenham um papel fundamental na redução das emissões de gases de efeito estufa, tendo um papel vital na meta global de 50% de redução de CO_2 até 2050 (SEBRI; BEN-SALHA, 2014). A utilização de energias limpas e serviços energeticamente eficientes são as principais ações para o controle e mitigação de gases de efeito estufa.

Dentre as alternativas existentes, a biomassa gerada pela indústria sucroalcooleira tem sido atrrente na premissa que pode ser convertida em diferentes formas de energia como calor, vapor, eletricidade, hidrogênio, biogás, etanol e metanol. Trata-se de uma opção econômica e de baixo investimento de capital (RAO et al., 2010).

Segundo Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011), a forma de operação e o tipo de matéria-prima utilizada na digestão anaeróbia, são fatores determinantes para a composição química do biogás. Este autor, descreve que o biogás bruto contém principalmente o metano cerca de (CH_4 , 40,0 -75,0%), dióxido de carbono (CO_2 , 15,0 -60,0%) além de traços de outros componentes como água (H_2O , 5,0-10,0%), sulfeto de hidrogênio (H_2S , 0,005- 2,0%), siloxanos (0,0-0,02%), hidrocarbonetos halogenados (VOC, <0,6%), amônia (NH_3 , <1,0%), oxigênio (O_2 , 0,01%), monóxido de carbono (CO, <0,6%) e nitrogênio (N_2 , 0,0 – 2,0%). Componentes desfavoráveis como N_2 , O_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , podem causar problemas de corrosão, toxicidade e redução do valor do poder calorífico da mistura, prejudicando a queima e tornando-o menos eficiente (COELHO; MARTINS; ABREU, 2006; YANG et al., 2014; SCHOLES et al., 2010; RÖHR; WIMMERSTEDT, 1990). Além do dióxido de carbono, o gás sulfídrico pode diminuir o rendimento e vida útil de motores térmicos (COELHO; MARTINS; ABREU, 2006). Assim, a fim de aumentar o poder calorífico e reduzir a presença de componentes indesejáveis ao sistema como CO_2 e H_2S , por exemplo, é de fundamental importância que o biogás bruto passe por um processo de tratamento para sua purificação (LI et al., 2015). Para normatizar a qualidade do gás purificado, a agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução nº08 de 30 de janeiro de 2015 (BRASIL, 2015) define as especificações do biometano para sua utilização, conforme apresentado na Tabela 1 que segue.

Tabela 1 - Especificações do Biometano

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | |
|--|-------------------|-----------------------|----------------|
| | | Região Norte Urucu | Demais Regiões |
| Metano | % mol | 90,0 a 94,0 (2) | 96,5 min. |
| Oxigênio, máx. | % mol | 0,8 | 0,5 |
| CO ₂ , máx. | % mol | 3 | 3 |
| CO ₂ +O ₂ +N ₂ , máx. | % mol | 10 | 3,5 |
| Enxofre Total, máx. (3) | mg/m ³ | 70 | 70 |
| Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx. | mg/m ³ | 10 | 10 |
| Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx. | °C | -45 | -45 |

(1) A especificação de 90,0 a 94,0 % mol de metano deve ser seguida somente nas localidades da Região Norte abastecidas pelo gás natural de Urucu.

(2) A odoração do Biometano quando necessária deverá atender a norma ABNT NBR 15616.

Fonte: BRASIL, 2015



Conforme a Tabela 1, verifica-se que exceto para a região norte, há a necessidade de uma porcentagem mínima 96,5% de CH₄ para que este possa ser utilizado como combustível alternativo, o que comprova a necessidade de purificação do biogás.

O biogás distingue-se de outras formas de energia, por ser um combustível basicamente composto por metano, com maior eficiência para uso como um combustível ideal. Pode ser usado para a geração de energia elétrica, térmica e mecânica. O biogás pode ser utilizado em substituição aos gases de origem mineral como o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), GN (Gás Natural) e GNV (Gás Natural Veicular) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Quando o biogás é utilizado para a produção de calor e eletricidade, é necessário apenas remoção de H₂S. No entanto, a maior parte das impurezas deve ser removida para combustíveis de transporte e aplicações em gasodutos (YANG et al., 2014; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Assim, a purificação do biogás deve ser o primeiro passo para aplicações posteriores deste como fonte de energia.

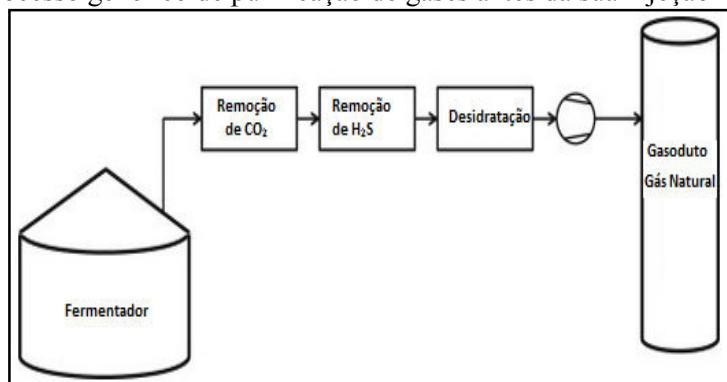
Dentre as tecnologias existentes, a utilização de membranas para separação de gases, vem ganhando espaço no mercado frente a outras tecnologias, devido aos seus benefícios ambientais e ainda a sua viabilidade técnica e econômica de implantação em diversas escalas.

2 Purificação de biogás

Em sistemas convencionais de geração de energia utilizando biogás, muitas vezes não se aproveita a componente térmica da energia produzida. Assim, para que se possa aproveitar a energia química do biogás, foram desenvolvidos alguns sistemas de purificação do biogás a biometano, que corresponde ao gás natural.

Segundo Scholz; Melin; Wessling (2013) o biogás é gerado em um fermentador, passando posteriormente pela remoção de CO₂, seguido pela remoção de vapor de água e H₂S. Após, o biogás purificado é comprimido e injetado na rede de gás natural como um substituto ao gás natural proveniente de petróleo. Na Figura 1 é apresentado um arranjo sequencial genérico das diferentes etapas do processo, salientando que essa estrutura pode ser modificada de acordo com a tecnologia a ser utilizada.

Figura 1- Processo genérico de purificação de gases antes da sua injeção na rede de gás



Fonte: SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013

A separação dos gases indesejáveis presentes no biogás ocorre basicamente em duas etapas, onde na primeira, são removidos os componentes nocivos para o funcionamento do sistema e na segunda etapa os valores calóricos são ajustados com remoção de dióxido de carbono (CO₂) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

A partir da purificação, a energia pode ser transportada e aproveitada nas infra-estruturas e nos consumidores de gás natural. O biometano comprimido pode ser utilizado como Gás Natural Veicular (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

2.1 Tecnologia de membranas

A utilização da tecnologia de membranas para tratamento de biogás teve início em 1980, quando Kimura e Walmet, fizeram membranas poliméricas para separar uma mistura sintética de CH₄ e CO₂ (YANG et al., 2014; RÖHR; WIMMERSTEDT, 1990).

Esta tecnologia ganhou destaque no mercado industrial nas últimas três décadas (JAVAID, 2005) devido ao seu grande potencial para a separação de CO₂ e H₂ (SCHOLES et al., 2010), quanto para outros gases como H₂S, N₂, O₂ e CH₄ (MOREIRA, 2008).

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), o processo de permeação de gases é um processo em desenvolvimento, com um elevado potencial de incorporação na indústria química e petroquímica em substituição aos processos convencionais de separação.

Das tecnologias existentes, há uma série de vantagens que favorecem o uso de membrana para purificação do biogás. Uma importante vantagem inclui a segurança e simplicidade de operação, facilidade de manutenção e operação, sem utilização de produtos químicos perigosos (KIM et al., 2014; YANG et al., 2014; SCHOLES et al., 2010; ZHANG et al., 2013; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Além desses fatores, plantas de separação de gases por membranas são simples de operar, podendo ser adaptados em várias escalas.

Do ponto de vista econômico, a separação de gás é vantajosa se o volume de fluxo de gás for relativamente baixo e teor de dióxido de carbono de entrada é relativamente elevado. Estes parâmetros se encaixam muito bem para uma tarefa típica de purificação do biogás (RYCKEBOSCH; DROUILLONB; VERVAERENC, 2011).

Devido a esta aplicabilidade e facilidades econômicas e operacionais, este método de separação, torna-se promissor para o melhoramento de combustíveis alternativos, e fonte de estudo para aperfeiçoamento da técnica.

A separação de gases utilizando membranas é dada pelas diferenças nas permeabilidades das espécies que fluem através da mesma (JAVAID, 2005). A permeação ocorre sob pressão de gases com elevada permeabilidade (por exemplo, tamanho molecular pequeno e baixa afinidade), enquanto os gases com baixa permeabilidade são retidos. Impurezas permeáveis, tais como o CO₂, O₂ e H₂O, passam através da membrana como permeado, enquanto moléculas de baixa permeabilidade como CH₄ ficam retidas na membrana podendo ser recolhida para utilização (YANG et al., 2014).

Alguns sistemas de permeação de gases operam em uma única fase por compressão, onde o material permeado flui para o ambiente ou ainda, processos onde o permeado é parcialmente recirculado no sistema. Nos processos de um único estágio com recirculação parcial da corrente de permeado, há um aumento significativo na concentração de metano disponível para uso, quanto maior for a seletividade da membrana utilizada, o que não ocorre em processos sem recirculação. Atualmente, os materiais de membranas disponíveis comercialmente para separação de CO₂/CH₄ possuem seletividade de 20 (SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013).

Atualmente, as plantas de separação de gases pela tecnologias de membranas são projetadas a fim de remover principalmente CO₂ e CH₄. Outros componentes como H₂S e vapor de água podem ser removidos por esta técnica já que estes gases permeiam rapidamente através da membrana (SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013). No entanto, em processos convencionais, à remoção dos componentes do biogás ocorre em processos distintos, o que onera o sistema de purificação.

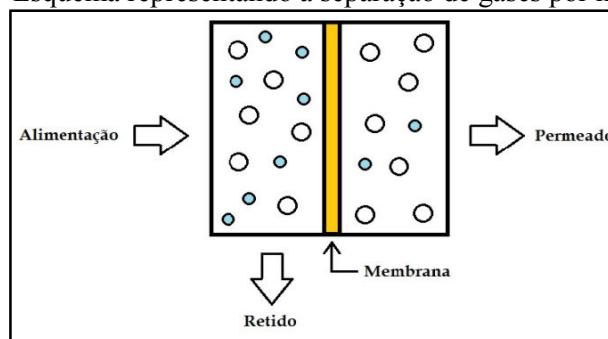


2.2 Membranas

Membranas podem ser definidas como uma barreira que separa duas fases, restringindo a passagem total ou parcial de uma ou várias espécies presentes nas fases (KIM et al., 2014 ; MOREIRA, 2008; JAVAID, 2005).

De acordo com Silva (2013), o processo consiste basicamente em alimentar a mistura de gases de um lado da membrana a uma pressão elevada pré-determinada, de modo que os gases possam permear através da mesma para o lado de menor pressão (permeado). Os componentes que permeiam de forma mais rápida, se enriquecem do lado permeado, enquanto componentes mais lentos ficam concentrados no retido conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2- Esquema representando a separação de gases por membranas



Fonte: SILVA, 2013.

As membranas podem ser classificadas quanto ao tipo de material a qual são compostas. Dentre as existentes, as classes mais comuns são as membranas orgânicas (poliméricas), inorgânicas (cerâmica, vidro, carbono, zeolíticas) e compósitas que são membranas mistas de material polimérico e inorgânico (ADEWOLE et al., 2013; MOREIRA, 2008; OLIVEIRA, 2012). Membranas poliméricas são as mais utilizadas para separação de gases, pois possuem boa seletividade, embora menor permeabilidade. No Quadro 1 estão apresentados alguns dos materiais utilizados para composição de membranas para separação de gases.

Quadro 1 - Materiais que compõe membranas para separação de gases

| Materiais Orgânicos poliméricos | Materiais inorgânicos |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Poli (sulfona, éter sulfona) | Peneiras moleculares de carbono |
| Acetato de celulose | Carbono nanoporoso |
| Poliamidas, poli (éter imida) | Zeólitas |
| Poli (carbonato) | Cerâmicos |
| Óxido de polifenileno | Óxidos metálicos |
| Poli (metil penteno) | Metais |
| Poli (dimetil siloxano) | Ligas de paládio |
| Poli (acrilonitrila) | |
| Poli (vinil trimetil silano) | |

Fonte: Adaptado de NUNES; PEINEMANN (2001); HABERT; BORGES; NOBREGA (2006)

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser classificadas como densas, onde o transporte ocorre por dissolução e difusão, porosas, quando o transporte dos permeantes ocorre em uma fase fluida que preenche os poros da membrana, e mistas, quando apresentam as duas morfologias. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Outro aspecto a ser conhecido, trata-se da força motriz do processo para que o transporte de uma espécie possa ocorrer através de uma membrana. Segundo Habert, Borges, Nobrega



(2006), processos comerciais de separação de gases utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou gradiente de potencial elétrico. Como processos com membrana são geralmente atérnicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração. De acordo com a morfologia de cada tipo de membrana, a força motriz pode ocorrer por mecanismos de difusão e/ou convecção. Para a separação de gases e pervaporação, as membranas mais utilizadas são as de morfologia densas e anisotrópicas compostas, uma vez que, em ambos os processos, a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim através do modelo de sorção-difusão (OLIVEIRA, 2012).

2.3 Métodos de separação de gases

A separação de gases por membranas pode ocorrer através do método de separação gás-gás, onde há uma fase de gás nos dois lados da membrana ou ainda por absorção gás-líquido, onde há um líquido de absorção das moléculas difundido (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Na separação gás-gás, o gás pressurizado, entre 2000-3600 kPa é realizada a remoção de hidrocarbonetos, H₂S e vapor de óleo dos compressores. As membranas feitas de acetato de celulose separam pequenas moléculas polares tais como o CO₂, e vestígios de H₂S, no entanto, não são eficazes na separação de N₂ a partir de CH₄. O gás bruto pode ser purificado até no máximo 92% de CH₄ em uma única etapa. Quando dois ou três passos são utilizados, um gás com 96% ou mais CH₄ pode ser alcançado (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Na absorção gás-líquido, as membranas de absorção para a purificação do biogás, têm sido desenvolvidas recentemente. O processo de separação ocorre através de uma membrana micro porosa hidrofóbica que separa o gás a partir da fase líquida. As moléculas de dióxido de carbono são absorvidas por um líquido que flui contra a corrente a medida que as moléculas de gases difundem-se através da membrana. O líquido é impedido de fluir para o lado de gás devido à ligeira pressurização do mesmo. As membranas de absorção trabalham sob pressão aproximadamente atmosférica. Neste método, a remoção de CO₂ é muito eficiente sendo que um biogás com 55% de CH₄ pode ter um incremento de CH₄ para mais de 96% em uma única etapa (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

2.4 Modelo de sorção difusão

O modelo mais utilizado para prever a permeação dos gases através de membranas poliméricas é o modelo de sorção-difusão, no qual se assume que um gás alimentado a uma elevada pressão de um lado da membrana difunde-se a um gradiente de concentração para o lado de menor pressão onde ocorre a dessorção do gás (NUNES; PEINEMANN, 2001).

Nesse processo são identificadas três etapas fundamentais: a primeira trata-se da sorção das moléculas na superfície da membrana, seguida da difusão das espécies dissolvidas através da matriz da membrana, e por fim, ocorre a dessorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado. Cabe ressaltar que as duas primeiras etapas, são determinantes para que o transporte ocorra através da membrana.

Neste modelo, a seletividade é regulada pela estrutura molecular do material polimérico que permite a passagem preferencial de determinadas moléculas de gás com base nos seus tamanhos, normalmente representado por seus diâmetros cinéticos. Os diâmetros cinéticos de CO₂ e de CH₄ são 0,33 nm e 0,38 nm, respectivamente. Por outro lado, a permeabilidade é controlada pela solubilidade do gás. O principal parâmetro que determina a solubilidade é a capacidade de condensação dos gases em questão. O CO₂ é mais permeável do que CH₄,



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

devido à sua maior condensabilidade, tal como indicado pela temperatura crítica (T_c) (ZHANG et al., 2013).

Assume-se que a sorção e dessorção nas interfaces da membrana ocorre de forma rápida em comparação com a taxa de difusão do polímero. A fase gasosa no lado de alta e de baixa pressão está em equilíbrio com a interface do polímero. A combinação da Lei de Henry (solubilidade) e a Lei de Fick (difusão) são equações utilizadas verificar as condições de permeabilidade e solubilidade da membrana (NUNES; PEINEMANN, 2001). Assim, o transporte do gás através de membranas densas poliméricas pode ser descrito pela equação.

$$J_i = \frac{DiSi(P_i^F - P_i^P)}{l}$$

onde J_i é o fluxo do componente “i” do gás, P_i^F e P_i^P são as pressões parciais da componente “i” na alimentação e na fração permeável respectivamente, l é a espessura da membrana, D_i o coeficiente de difusão e S_i o coeficiente de solubilidade;

Usualmente $DiSi$ é dado como P_i (chamado de coeficiente de permeabilidade) que mostra a capacidade de permeação da componente “i” do gás através da membrana (BAKONYI et al., 2013). A seletividade do componente “i” no que diz respeito ao componente “j” é dada pela sua proporção permeabilidade (ZHANG et al., 2013) como:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \left(\frac{S_i}{S_j} \right)$$

onde D_i/D_j é a difusividade seletiva e S_i/S_j a solubilidade seletiva.

A solubilidade é uma medida da quantidade do penetrante sorvido pela membrana, quando em equilíbrio. Em polímeros, a solubilidade de gases costuma ser muito baixa podendo ser descrita pela Lei de Henry onde se admite um comportamento linear entre pressão e a quantidade de gás sorvida pelo polímero a uma temperatura específica (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Em contrapartida, a difusidade depende das dimensões do penetrante e das características morfológicas do polímero.

As equações acima são à base dos estudos na verificação da capacidade seletiva e de permeabilidade das membranas a serem utilizadas nos processos de purificação do biogás.

3 Considerações finais

A tecnologia de membranas vêm a cada dia ganhando maior espaço no mercado industrial mundial, devido as diversas vantagens que estas possuem do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. Trata-se de uma tecnologia relativamente nova e ainda fonte de diversos estudos a fim de aperfeiçoar e melhorar o desempenho na purificação de gases.

Pelo presente artigo, pôde-se observar que as membranas possuem características físicas, morfológicas e estruturais que devem ser cuidadosamente avaliadas para que se obtenha bons resultados nos processos de purificação. Membranas poliméricas destacam-se como as mais adequadas para permeação de gases. No entanto, nota-se que este tipo de membrana possui uma boa seletividade, porém baixa permeabilidade. Através da pesquisa a literatura, entende-se que é imprescindível buscar materiais que possam conter ambas as características de forma equilibrada. Nesse contexto observa-se que as membranas poliméricas mistas são as mais indicadas para uma separação eficiente, já que estas são constituídas de diferentes materiais que facilitam a sorção-difusão das espécies através da membrana. A partir da escolha adequada do material, pode-se obter eficiências superiores a 98,0% de metano, o que torna esta tecnologia altamente promissora para aplicações industriais, especialmente para atender demanda energética mundial.



4 Referências

- ADEWOLE, J. K. et al. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 46–65, 2013.
- BRASIL. Resolução ANP n° 8, de 30 de Janeiro de 2015. Estabelece as especificações dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis. Brasília, DF. 2015.
- COELHO, S. T.; MARTINS, O. S.; ABREU, F. C. DE. Políticas públicas para a Energia: Desafios para o próximo quadriênio 31 de maio a 02 de junho de 2006 Brasília - DF. p. 5, 2006.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. PIACSEK; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: 2006.
- HALDER, P. K.; PAUL, N.; BEG, M. R. A. Assessment of biomass energy resources and related technologies practice in Bangladesh. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 444–460, 2014.
- JAVAID, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, n. 1-3, p. 219–226, 2005
- JINGURA, R. M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 5, p. 1116–1120, 2009.
- KIM, K. et al. Hollow fiber membrane process for the pretreatment of methane hydrate from landfill gas. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 96–103, 2014.
- MOREIRA, G. F. **Membranas tipo fibras ovas a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas**. [s.l.] UFRJ, 2008.
- NUNES, S.P; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology in the chemical industry**. Alema: 2001.
- OLIVEIRA, D. R. DE. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica**. [s.l.] UFRJ, 2012.
- RAO, P. V. et al. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 2086–2094, 2010.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.
- RÖHR, M.; WIMMERSTEDT, R. A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading. **Desalination**, v. 77, p. 331–345, 1990.
- SCHOLES, C. A. et al. CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 5, p. 739–755, 2010.
- SILVA, R. C. D. DA. **Difusão de gases em Membranas densas via simulação molecular**. [s.l.] UFRJ, 2013.
- SEBRI, M.; BEN-SALHA, O. On the causal dynamics between economic growth, renewable energy consumption, CO₂ emissions and trade openness: Fresh evidence from BRICS countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 14–23, 2014.
- YANG, L. et al. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133–1152, 2014.
- ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 84–107, 2013.