

CENTRO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA SENAI: CENTRO DE TECNOLOGIA DA
INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL

Jefferson Leixas Capitaneo

**ANÁLISE TÉCNICA E ESTIMATIVA DE CUSTOS DE TECNOLOGIAS
DE REMOÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL PRODUZIDO *OFFSHORE***

Rio de Janeiro

2020

Jefferson Leixas Capitaneo

ANÁLISE TÉCNICA E ESTIMATIVA DE CUSTOS DE TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL PRODUZIDO *OFFSHORE*

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientadora: Marta Cristina Picardo

Coorientadora: Letícia Quinello Pereira

Rio de Janeiro

2020

Ficha Catalográfica

Capitaneo, Jefferson Leixas.
Análise técnica e estimativa de custos de tecnologias de remoção de CO₂
do gás natural produzido *offshore* / Jefferson Leixas Capitaneo. – 2020.
nº. f. : 87 il.

Orientadoras: Marta Cristina Picardo e Letícia Quinello Pereira
Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) –
Faculdade SENAI-CETIQT, Unidade Riachuelo, Rio de Janeiro, 2020

1. Processamento *offshore* de gás natural 2. Remoção de CO₂. 3. EOR. 4.
Permeação em membranas. I. Análise técnica e estimativa de custos de
tecnologias de remoção do CO₂ do gás natural.

CDD

Jefferson Leixas Capitaneo

**ANÁLISE TÉCNICA E ESTIMATIVA DE CUSTOS DE TECNOLOGIAS
DE REMOÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL PRODUZIDO *OFFSHORE*)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Aprovada em: 06/07/2020

Aprovado por:

Orientadora: Marta Cristina Picardo, Dsc.

Coorientadora: Letícia Quinello Pereira, Dsc.

Banca Examinadora:

Alex Vazzoler, Dsc., SENAI-CETIQT.

José Roberto S. Júnior, Dsc., SENAI-CETIQT.

Mauro Cresta de Barros Dolinsky, Dsc., Petrobras.

Rio de Janeiro

2020

Homem-célula
(Augusto dos Anjos)

*Homem! Célula ainda escravizada
Nos turbilhões das lutas cognitivas,
Egressa do arsenal de forças vivas
Que chamamos - estática do Nada.*

*Sob transformações consecutivas,
Vem dessa Origem indeterminada,
Onde se oculta a luz indecifrada
Dos princípios das luzes coletivas.*

*Vem através do Todo de elementos,
Em sucessivos aperfeiçoamentos,
Objetivando a Personalidade,*

*Até achar a Perfeição profunda
E indivisível, pura, e se confunda,
No transcendentalismo da Unidade.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por me possibilitar tantas vitórias.

A todos meus familiares que sempre me incentivam e torcem por mim.

As Professoras Marta Cristina Picardo e Letícia Quinello Pereira pela orientação.

A todos os demais professores, técnicos e funcionários que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos que realizei durante essa jornada.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado

RESUMO

Atualmente, cerca de 80% da produção de gás natural brasileira é proveniente dos campos produtores *offshore* que em 2019 atingiu cerca de 112 milhões de m³/dia. Contudo, um grande percentual do gás natural produzido no Brasil é proveniente de reservatórios que estão localizados em águas ultraprofundas e possuem, na sua maioria, elevados teores de dióxido de carbono. No presente estudo foi apresentada a importância do processo de captura do CO₂ do gás natural e as principais tecnologias de separação. Os dez maiores projetos de captura do CO₂ do mundo foram abordados, evidenciando o tipo de tecnologia, a capacidade de produção de CO₂ e a destinação. Para as plantas de processamento de gás natural produzido *offshore* as principais tecnologias utilizadas foram discutidas, abordando vantagens e desvantagens. Das tecnologias disponíveis para o processo de captura de CO₂ a de permeação por membranas é a mais utilizada atualmente nas FPSOs que atuam em águas ultraprofundas no Brasil, este fato é atribuído às especificidades do processo (elevados teores de CO₂, flexibilidade modular e unidades com dimensões reduzidas). Foram avaliadas duas configurações distintas para o processo de permeação por membranas, com duplo estágio e com triplo estágio. Nesses dois sistemas foram realizadas estimativas de custos de capital e operacional relacionados ao sistema de compressão, às membranas, ao consumo de energia e à perda de produto no permeado (corrente rica em CO₂). Os resultados demonstraram que o sistema de triplo estágio apresenta maior vantagem econômica, mesmo apresentado um menor percentual de recuperação de produto (gás natural). Este fato pode ser explicado devido aos custos de capital e operacional relacionados à energia consumida pelo compressor do sistema com duplo estágio serem maiores do que os do sistema de triplo estágio. Sendo assim, a estimativa do custo do processo de separação do CO₂ com três estágios apresentou menor valor. Demonstra que o processo de permeação por membranas pode ser tornar ainda mais vantajoso economicamente realizando configurações adequadas.

Palavras-Chave: Separação de CO₂, permeação por membranas, gás natural, produção *offshore*.

ABSTRACT

Currently, about 80% of Brazilian natural gas production comes from offshore producing fields, which in 2019 reached about 112 million m³ / day. However, a large percentage of natural gas produced in Brazil comes from reservoirs that are located in ultra-deep waters and most of them have high levels of carbon dioxide. In the present study, the importance of the CO₂ capture process from natural gas and the main separation technologies were presented. The ten largest CO₂ capture projects in the world were addressed, showing the type of technology, the CO₂ production capacity and the destination. For the offshore natural gas processing plants, the main technologies used were discussed, addressing advantages and disadvantages. Of the technologies available for the CO₂ capture process, membrane permeation is the most used currently in FPSOs that operate in ultra-deep waters in Brazil, this fact is attributed to the specificities of the process (high CO₂ levels, modular flexibility and units with dimensions reduced). Two different configurations for the membrane permeation process were evaluated, with double and triple stages. In these two systems, capital and operating cost estimates related to the compression system, membranes, energy consumption and product loss in the permeate (current rich in CO₂) were made. The results showed that the triple stage system has a greater economic advantage, even with a lower percentage of product recovery (natural gas). This fact can be explained by the fact that the capital and operating costs related to the energy consumed by the compressor of the double stage system are higher than those of the triple stage system. Thus, the estimate of the cost of the CO₂ separation process with three stages showed less value. It demonstrates that the membrane permeation process can be made even more economically advantageous by making suitable configurations.

Key words: CO₂ separation, membrane permeation, natural gas, offshore production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Mapa da concentração de CO ₂ na margem Leste.....	18
Figura 2.1 – Produção nacional de gás natural na última década.....	20
Figura 2.2 – Esquema do processo de separação por membranas.....	23
Figura 2.3 – Diagrama esquemático sobre a classificação das membranas quanto à morfologia.....	25
Figura 2.4 – Representações esquemáticas da seção transversal dos diferentes tipos de morfologias das membranas sintéticas comerciais.....	25
Figura 2.5 – Esquema demonstrando a variação do volume livre de uma membrana polimérica e de uma membrana de matriz mista com a variação da permeabilidade e seletividade em função do teor de carga.....	30
Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de permeação de gases em membrana: (a) microporosa e (b) membrana densa.....	31
Figura 2.7 - Mecanismos de permeação possíveis de ocorrer em uma membrana microporosa.....	32
Figura 2.8 - Representação esquemática da permeação de uma mistura binária de gases em uma membrana densa.....	33
Figura 2.9 - Esquema mostrando as principais formas de captura e separação de CO ₂	34
Figura 2.10 - Efeito da vazão volumétrica e da composição do gás na escolha da tecnologia de separação.....	36
Figura 2.11 – Representação esquemática da estrutura de uma membrana de matriz mista....	37
Figura 2.12 - Diagrama de Robeson: (a) para a separação do CO ₂ /N ₂ e (b) para a separação CO ₂ /CH ₄	38
Figura 2.13 – Representação esquemática correlacionando permeabilidade e seletividade, mostrando os limites superiores de Robeson obtidos em 1991 e 2008.....	39
Figura 2.14 – (a) Estrutura o Mg-MOF 74 (b) e (c) Ilustrações da dinâmica de interação entre o CO ₂ e os sítios do Mg presentes no Mg-MOF 74.....	41
Figura 2.15- Esquema mostrando o processo de separação por membrana de matriz mista na separação do CO ₂ de uma mistura de gases.....	41
Figura 2.16 - Separação de alguns contaminantes do gás natural através de membranas.....	42
Figura 2.17 –Módulos de membranas: (a) HF e (b) SW.....	43
Figura 2.18 - A aplicabilidade da absorção química e física.....	45
Figura 2.19 - <i>Footprint</i> requerido por unidades de membranas e absorção.....	51

Figura 2.20 - a) <i>Skid</i> com módulos de membranas do tipo UOP Separex™ e (b) elemento utilizado no carregamento de gás de um módulo de membrana.....	51
Figura 3.1 – Fluxograma simplificado na primeira etapa.....	55
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado ilustrando a segunda etapa do desenvolvimento do projeto.....	56
Figura 3.3 – Fluxograma simplificado mostrando a terceira etapa do projeto.....	57
Figura 3.4 – Estimativa de custos das configurações estudadas do processo de separação por membranas.....	58
Figura 4.1 – Mapa contendo os projetos sobre captura de CO ₂ no mundo.....	62
Figura 4.2 – Distribuição dos projetos de captura de carbono por países.....	63
Figura 4.3 – Capacidade de captura de CO ₂ para as tecnologias de absorção física, absorção química e membranas em processamento de gás natural.....	64
Figura 4.4 – Sistema de separação de separação do CO ₂ do gás natural por membranas em dois estágios com reciclagem.....	67
Figura 4.5 – Sistema de separação por membranas com dois estágios (caso a) e com três estágios (caso b) em cascata para tratamento do gás natural.....	68
Figura 4.6 (a) e (b) – Estimativas do custo dos processos (\$/m ³) estudados em função da variação do valor do gás natural (MMBtu) para exportação da plataforma.....	73
Figura 4.7 – Avaliação das estimativas do custo total, custo operacional e perdas de produto para o processo com dois estágios (a) e com três estágios (b).....	73
Quadro 2.1 – Processo de separação de membranas comerciais.....	24
Quadro 2.2 – Comparação entre as tecnologias de absorção por aminas e membranas.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Diferentes tecnologias de separação para o CO ₂ / CH ₄	48
Tabela 2.2 – Diferentes condições operacionais para algumas tecnologias de captura de CO ₂	49
Tabela 4.1 – Projetos de captura de CO ₂ em plantas de processamento de gás natural.....	65
Tabela 4.2 – Diferentes composições de CO ₂ e CH ₄ nas correntes envolvidas nos processos de duplo estágio e triplo estágio e comparação entre os dois processos.....	69
Tabela 4.3 – Estimativa dos custos de capital para o processo com dois estágios.....	69
Tabela 4.4 – Estimativa dos custos operacionais anuais para o processo com dois estágios...	70
Tabela 4.5 – Estimativas dos custos de capital para o processo com três estágios.....	71
Tabela 4.6 – Estimativa dos custos operacionais anuais do sistema com três estágios.....	71
Tabela 4.7 – Avaliação do custo do processo de diferentes tecnologias.....	74
Tabela 4.8 - Comparação entre diferentes processos para o tratamento de gás natural (alimentação - 96 MMscfd, teor de CO ₂ de 16,5% e pressão de 1000 psia).....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
Boed	<i>Barrels of oil equivalent per day</i>
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
CCS	<i>Carbon dioxide Capture and Storage</i>
COF	<i>Covalent Organic Framework</i>
CP	Custo do Processo
DEA	Dietanolamina
E&P	Produção e Exploração
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FP	Footprint
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i>
GEE	Gás de efeito estufa
GN	Gás Natural
HF	<i>Hollow-fiber</i>
MEA	Monoetanolamina
MME	Ministério das Minas e Energia
MMM	<i>Mixed Matrix Membrane</i>
MMm ³ /d	Milhões de metros cúbicos por dia
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
PG	Permeação de gases
POC	<i>Porous Organic Cage</i>
PSM	Processo de Separação por Membranas
RGO	Razão Gás-Óleo
SP	<i>Spiral-wound</i>
UDW	<i>Ultra-Deep Waters</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	15
1.1 TEMA E PROBLEMATIZAÇÃO.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1 Objetivo geral.....	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	17
1.3 JUSTIFICATIVA	17
1.4 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	19
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 O GÁS NATURAL NO BRASIL.....	20
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	23
2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	24
2.3.1 Membranas poliméricas.....	26
2.3.2 Membranas inorgânicas.....	28
2.3.3 Membranas de matriz mista (MMMs).....	29
2.4 FENÔMENOS DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS.....	30
2.4.1 Permeação de gases.....	31
2.4.2 Sorção – difusão.....	32
2.5 TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO ₂	33
2.5.1 Separação de CO ₂ por membranas poliméricas.....	35
2.5.1.1 Membranas de matriz mista com material híbrido metal- orgânico.....	39
2.5.2 Separação de CO ₂ por absorção gasosa.....	44
2.5.3 Separação de CO ₂ por adsorção gasosa.....	45
2.6 COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES TECNOLOGIAS.....	46
2.7 ASPECTOS ECONÔMICOS DAS TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO ₂	52
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA DE PESQUISA.....	54
3.1 PRIMEIRA ETAPA – LEVANTAMENTO DAS TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO ₂	54
3.2 SEGUNDA ETAPA – TECNOLOGIAS APLICADAS OFFSHORE.....	55
3.3 TERCEIRA ETAPA - ASPECTOS TÉCNICOS E ECONÔMICOS.....	56

3.4 QUARTA ETAPA – ANÁLISE DE CUSTOS.....	57
3.4.1 Considerações sobre as estimativas realizadas.....	58
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 SEPARAÇÃO DE CO ₂ EM PLANTAS DE PROCESSAMENTO DE GAS NATURAL.....	61
4.2 ASPECTOS ECONÔMICOS DAS TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO ₂	66
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	77
5.1 CONCLUSÕES.....	77
5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
ANEXO I (Esquema geral do <i>topside</i> da FPSO Cidade de Angra dos Reis).....	86
APÊNDICE I (variação dos parâmetros estimados).....	87

CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO - TEMA E PROBLEMATIZAÇÃO

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em reservatórios subterrâneos que podem estar localizados em terra ou em mar. Sua composição é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos leves, onde o componente em maior proporção é o metano (CH_4). Etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) também estão presentes e, em percentuais ainda menores, outros hidrocarbonetos de maiores pesos moleculares, tais como: Pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}) e heptano (C_7H_{16}) (MOKHATAB e POE, 2014; FIOREZE *et al.*, 2013).

O referido combustível fóssil pode ser encontrado em reservatórios associados ao petróleo (dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás) ou não associados ao petróleo (livre ou junto a pequenas quantidades de óleo). Devido ao seu processo de formação, o gás natural apresenta na sua composição um pequeno percentual de contaminantes que podem ser incluídos: Nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), água, compostos de enxofre (Sulfeto de hidrogênio – H_2S , mercaptanos, etc.) e traços de outros constituintes. (MOKHATAB e POE, 2014; FREITAS *et al.*, 2018).

Os tipos de contaminantes e o percentual destes na composição do gás natural podem influenciar diretamente no processo produtivo e serem extremamente prejudiciais ao meio ambiente. No caso específico do CO_2 , a presença das moléculas desse gás ácido pode provocar o deterioramento de tubulações e equipamentos, prejudicar o transporte do gás, diminuir a produtividade e alterar o seu poder calorífico e, desta maneira, reduzir a qualidade do combustível (NASCIMENTO, 2012). Na questão ambiental, as moléculas de CO_2 são pertencentes ao grupo de gases de efeito estufa (GEEs). Destaca-se que a maior emissão de CO_2 está associada a queima de combustíveis fósseis e processos industriais (MIRANDA *et al.*, 2019; VITAL, 2018).

Assim, esforços relacionados à mitigação de CO_2 estão concentrados na busca por tecnologias mais eficientes e fontes de energia renováveis e/ou não emissoras (EPE, 2018). Contudo, também há empenho no desenvolvimento de tecnologias capazes de capturar, transportar e armazenar o CO_2 . Nesse contexto, surge o processo denominado CCS (*Carbon dioxide Capture and Storage*) que, consiste na separação do referido GEE de uma mistura de gases transportando-o para um local de armazenamento a médio e longo prazo (RIBEIRO, 2014).

Existem diversas tecnologias para a captura de CO₂ e a seleção dependerá do processo industrial envolvido (petróleo e gás, siderúrgica, química, cimento, etc.). As tecnologias de captura de CO₂ são baseadas na pós-combustão, pré-combustão, oxidação, *looping* químico e fixação na biomassa (MIRANDA *et al.*, 2019), e o processo de separação do CO₂ dos demais gases pode ser realizado via interações entre gás-líquido ou gás-sólido e há diversos materiais capazes de realizar tais interações e podem ser líquidos ou sólidos. Mediante o exposto, ressalta-se que a escolha da tecnologia é dependente dos seguintes parâmetros: da fonte geradora, do fluxo de efluentes gasosos, da composição química, temperatura e pressão. A concentração de CO₂ na corrente de alimentação, a temperatura e a pressão são considerados os fatores mais importantes para a determinação da tecnologia a ser empregada no processo de separação e captura do CO₂ (MIRANDA *et al.*, 2019; SANTOS, 2014). A tecnologia de separação do CO₂ por membranas é a empregada atualmente nas plataformas que atuam na região do Pré-sal brasileiro.

O presente trabalho visa avaliar o processo de separação de CO₂ por membranas e compará-la a outras tecnologias de separação de CO₂.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o emprego do processo de separação por membranas do CO₂ presente no gás natural produzido *em águas ultraprofundas*, realizando uma comparação técnico/ econômica com os processos comumente empregados em plataformas.

1.2.2 Objetivos específicos

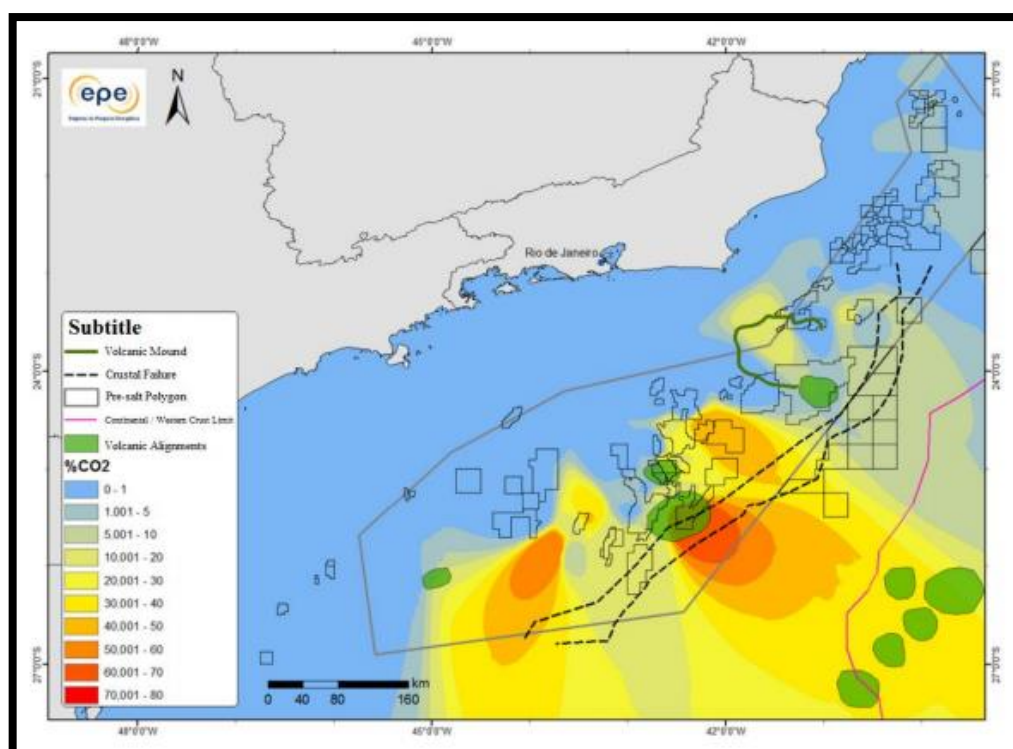
- a) Descrever sobre a importância do processo de separação do CO₂ do gás natural produzido em águas ultraprofundas no Brasil, relacionando os aspectos: ambiental, de exploração e de produção e, de demanda de mercado;
- b) Avaliar tecnicamente as principais tecnologias de separação de CO₂ do gás natural, evidenciando as vantagens e desvantagens de cada tecnologia;
- c) Apresentar as tecnologias de separação de CO₂ mais utilizadas industrialmente (Absorção, Adsorção e Separação por Membranas), evidenciando as características peculiares de cada tecnologia;
- d) Identificar e comparar as tecnologias de separação de CO₂ mais utilizadas no processo produtivo do gás natural, presentes em unidades de FPSO, evidenciando as exigências requeridas em tais unidades;
- e) Avaliar configurações (números de estágios, aplicação de pressão, reciclagem, etc.) para o processo de separação do CO₂ por membranas; estimando os custos (capital e operacional).

1.3 JUSTIFICATIVA

O Brasil é um grande produtor mundial de gás natural e a sua produção média em fevereiro de 2020 foi de 107.418,37 Mm³/dia de gás natural associado e de 22.393,67 Mm³/d

de gás natural não associado, perfazendo um total de 129.812,04 Mm³/dia. Da produção total deste mês, aproximadamente 83% corresponde a produção do gás natural produzido *offshore* (ANP, 2020). Esse elevado percentual se deve a contribuição do gás natural do Pré-sal que possui um elevado teor de contaminantes e, dentre estes, destaca-se o CO₂. A produção de gás natural na Bacia de Campos e Santos apresenta uma predominância de concentrações de CO₂ na faixa de 0,5%. Contudo, estudos revelaram que, em algumas regiões como a Margem Leste, em águas ultraprofundas, as concentrações se mostraram mais elevadas, variando de 5 a 80%. A Figura 1.1 mostra o mapa da concentração de CO₂ na margem Leste (EPE, 2019, ANP, 2020).

Figura 1.1 – Mapa da concentração de CO₂ na margem Leste.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2019.

Nesse cenário, torna-se necessário reduzir a concentração de CO₂ no processo produtivo e no gás natural comercializado. A Resolução ANP nº 16 de 17 de junho de 2008 estabelece que o gás natural deva possuir um teor de CO₂ abaixo de 3% v/v para ser comercializado (EPE, 2019). Sendo assim, a seleção da tecnologia adequada para a separação, captura, armazenamento e a posterior utilização do CO₂ recuperado, é primordial para tornar o processo economicamente viável, aumentando a sustentabilidade industrial e mitigando o impacto ambiental.

1.4 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Um dos problemas enfrentados pela indústria de E&P é a presença de gases ácidos, tais como o H_2S e CO_2 em reservatórios de hidrocarbonetos. Como é de conhecimento, esses gases são extremamente prejudiciais ao meio ambiente e aos equipamentos de processo. No caso específico do CO_2 , este pode ocorrer sob diferentes concentrações no gás natural que é explorado em águas ultraprofundas no Brasil e, dependendo do reservatório, podem apresentar elevados teores deste gás. (MEDEIROS *et al*, 2019.)

Neste trabalho foi realizada uma investigação sobre as diferentes técnicas de separação de CO_2 que podem ser utilizadas na separação do mesmo com o gás natural. Foi abordada principalmente a separação por membranas, a separação por absorção e por adsorção, visando a aplicação em unidades de separação de CO_2 do gás natural presente em FPSOs. Posteriormente, foi realizada uma abordagem sobre aspectos técnicos/econômicos das principais tecnologias possíveis de serem utilizadas nas unidades presentes nas FPSOs.

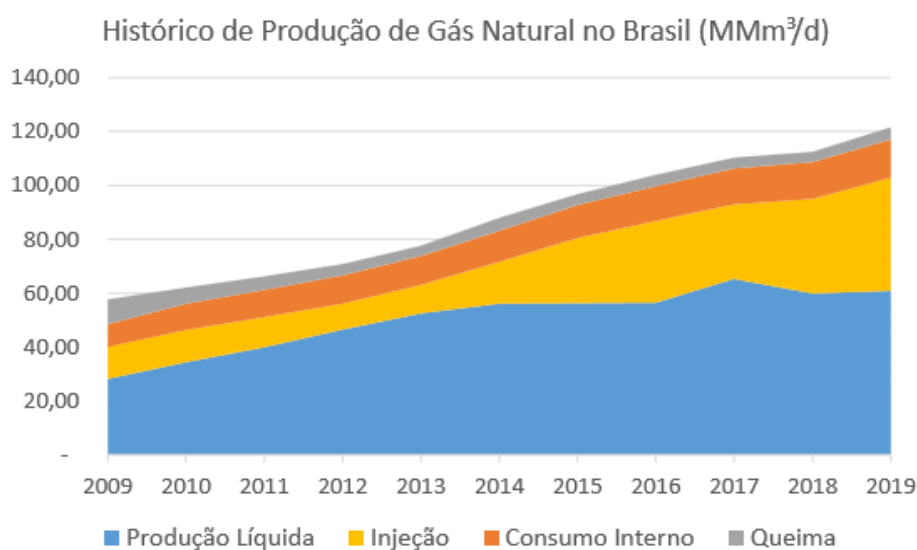
CAPÍTULO 2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O GÁS NATURAL NO BRASIL

O Brasil é um país de dimensões continentais, com cerca de 8 milhões de km² de área e é detentor de grandes reservas de gás natural *onshore* e *offshore*. A maior parte das reservas de gás natural brasileira está localizada em mar. O gás natural presente nestes reservatórios pode ser encontrado associado ou não ao petróleo. Atualmente, cerca de 80% da produção de gás natural brasileira é proveniente dos campos produtores *offshore*. Em 2019, a produção *offshore* atingiu cerca de 112 milhões de m³/dia, enquanto que a produção *onshore* foi de aproximadamente 27 milhões de m³/dia (MME,2020).

O Pré-sal contribuiu fortemente para o aumento da produção de gás natural nos últimos anos. A Figura 2.1 mostra a evolução da produção de gás natural na última década.

Figura 2.1 – Produção nacional de gás natural na última década



Fonte: MME, 2020.

A região do Pré-sal está localizada em uma área de aproximadamente 149 mil quilômetros quadrados no mar territorial entre os estados de Santa Catarina, Paraná, Rio de Janeiro e Espírito Santo (Pré-sal Petróleo, 2020). Nesta região estão situados diversos campos produtores de petróleo e de gás natural do Brasil, incluído o campo de produção denominado de Lula. Este é o maior campo produtor de petróleo e gás do país e sua produção média em fevereiro de 2020 foi de 1.234.375,47 boe/d. (ANP, 2020; EPE, 2019).

O gás natural presente nos campos produtores dessa região, na sua maior parte, encontra-se associado ao óleo, possuindo uma elevada razão Gás-Óleo (RGO), e possui um considerável teor de contaminantes tais como, H_2O , CO_2 , N_2 e H_2S ; e, conforme citado, dependendo do campo produtor o CO_2 pode estar em elevadas concentrações (EPE, 2019).

Como a presença do CO_2 é extremamente prejudicial ao processo produtivo e ao meio ambiente, o CO_2 presente na corrente gasosa oriunda do processamento primário (separação de óleo, água e gás) deve ser removido e, de forma adequada e segura, destinado (REIS, 2017; NASCIMETO, 2012).

O CO_2 removido do gás natural produzido *offshore* no Brasil é destinado à Recuperação Avançada de Petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*). É reinjetado no reservatório, aumentando a pressão do mesmo e contribuindo para elevar o fator de recuperação do petróleo. Ressalta-se que nesse processo, a densidade e a viscosidade do óleo decrescem favorecendo uma maior fluidez e; conseqüentemente, possibilita o aumento da produtividade do reservatório (REIS, 2017; EPE, 2019).

Contudo, a reinjeção contínua do CO_2 contribui para aumentar gradualmente a sua concentração no reservatório que está sujeita aos limites operacionais de cada reservatório e podem demandar futuros investimentos no processo de perfuração e completação do poço. Ademais, aproximadamente 50% do gás que é reinjetado retornam à superfície com os produtos de óleo e gás (REIS, 2017; EPE, 2019; ANDRADE *et al.*, 2015).

Nesse contexto, as FPSOs (*Floating Production Storage and Offloading*) terão que levar em consideração nos seus projetos, dentre diversos aspectos, a possibilidade de variação da concentração de CO_2 na carga. Sendo assim, terão que possuir flexibilidade com relação a diferentes tecnologias de separação de CO_2 . O campo produtivo de Lula foi o primeiro a realizar a separação do CO_2 associado ao gás natural em águas ultraprofundas (UDW, *Ultra-DeepWaters*). No anexo 1, se encontra um esquema geral do *topside* da FPSO Cidade de Angra dos Reis (em operação no campo de Lula desde 2010 (SOARES, 2018; ANDRADE *et al.*, 2015).

Existem diversas tecnologias que podem ser empregadas para realizar o processo de remoção do CO_2 do gás natural; e, que possuem características peculiares para atender diferentes condições de processo. Contudo, há uma concentração de esforços no sentido de realizar pesquisas para adaptações das tecnologias já existentes bem como o desenvolvimento

de novas tecnologias, visando adequá-las as diferentes demandas técnica, econômica e ambiental.

Na seleção do método a ser utilizado em uma FPSO deve ser levado em consideração a origem e as características do gás natural (vazão, pressão disponível, temperatura composição, possíveis contaminantes e interferentes no processo) o grau de remoção almejado, a especificação do gás tratado (seja como produto final ou carga de outro processo), a seletividade do processo ao CO₂, a razão CO₂/ H₂S no gás natural, o destino do gás ácido, necessidade de pós-tratamento, disponibilidade de energia e utilidades e custos operacionais, etc. (BARBOSA, 2010; MOKHATAB e POE, 2014). Pode-se citar como exemplos de tecnologias de separação de CO₂ disponíveis: Absorção (física, química e híbrida), Adsorção (física e química), Destilação Reativa, Destilação Criogênica, Permeação por Membranas e Ultracentrifugação (Mondal *et al.*, 2012; REIS, 2017, BARBOSA, 2010).

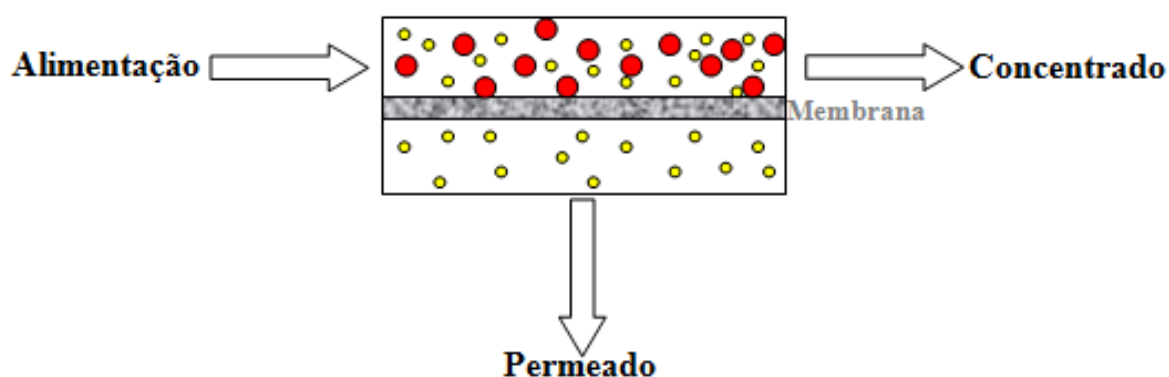
No presente trabalho serão descritos os processos de separação por membranas, absorção e adsorção. As abordagens das tecnologias citadas se devem, principalmente, aos seguintes fatos: (1) A tecnologia de separação por membranas ser aquela utilizada atualmente na FPSO que realiza o processo de separação do CO₂ nos campos produtivos de águas ultraprofundas e por apresentar uma série de vantagens sobre as demais; (2) A tecnologia de absorção gasosa por ser o processo de remoção de CO₂ mais difundido industrialmente; porém apresenta alguns aspectos negativos, tais como: altas taxas de corrosão, uso de solventes, degradação do solvente e grandes quantidades de energia são requeridas para o processo de regeneração na coluna de dessorção e, (3) A tecnologia de adsorção por ser uma tecnologia bem desenvolvida, aplicada industrialmente desde o século XIX e que pode apresentar grandes capacidades de separação de CO₂ com a utilização de novos materiais adsorventes (RIBEIRO *et al.*, 2014; CARVALHO *et al.*, 2007; MOKHATAB e POE, 2014).

Optou-se em realizar uma maior abordagem ao processo de separação por membranas, pois esse processo tem se destacado como uma alternativa bastante promissora em relação aos processos clássicos de separação. Oferecem algumas vantagens relativas ao consumo de energia, especificidade e facilidade de *scale-up*, etc. (LABORATÓRIO VIRTUAL DE ENGENHARIA QUÍMICA).

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas podem ser aplicados nos diversos segmentos da indústria química. Geralmente, são caracterizados pela divisão da corrente de alimentação, quando em contato com uma membrana, em duas correntes: retido ou concentrado e permeado (MULDER, 1996). A Figura 2.2 mostra esquematicamente o processo de separação por membranas.

Figura 2.2 – Esquema do processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de MULDER, 1996.

As membranas utilizadas nesses processos, de maneira geral, são barreiras que separam duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al.*, 2006).

O Quadro 2.1 apresenta exemplos de aplicações dos processos de separação por membranas e o tipo de força motriz envolvida. Esses processos podem ser divididos nos seguintes grupos de acordo com a força motriz envolvida: Gradiente de pressão (MF - microfiltração, UF - ultrafiltração, NF - nanofiltração e OI – Osmose inversa), Gradiente de concentração (D - Diálise, PG – Permeação gasosa e PV - Pervaporação) e Gradiente de potencial elétrico (ED - Eletrodiálise).

Destaca-se, que as membranas utilizadas nos processos de MF, UF, NF e OI apresentam poros de diâmetros cada vez menores e por essa razão podem promover a separação de componentes com diferentes dimensões. Em contrapartida, essa redução necessita que se aplique uma pressão maior para que se tenha um fluxo mais elevado, tornando o processo economicamente viável (ALVES, 2006).

Quadro 2.1 – Processo de separação de membranas comerciais.

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Exemplos de Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500Da (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar >5000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/ concentração de proteínas; Recuperação de pigmentos/ óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500<MM<2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas; concentração de sucos de frutas; desmineralização de águas
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5000 Da.	Íons orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação de gases; fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de alcoóis; eliminação de VOC da água.

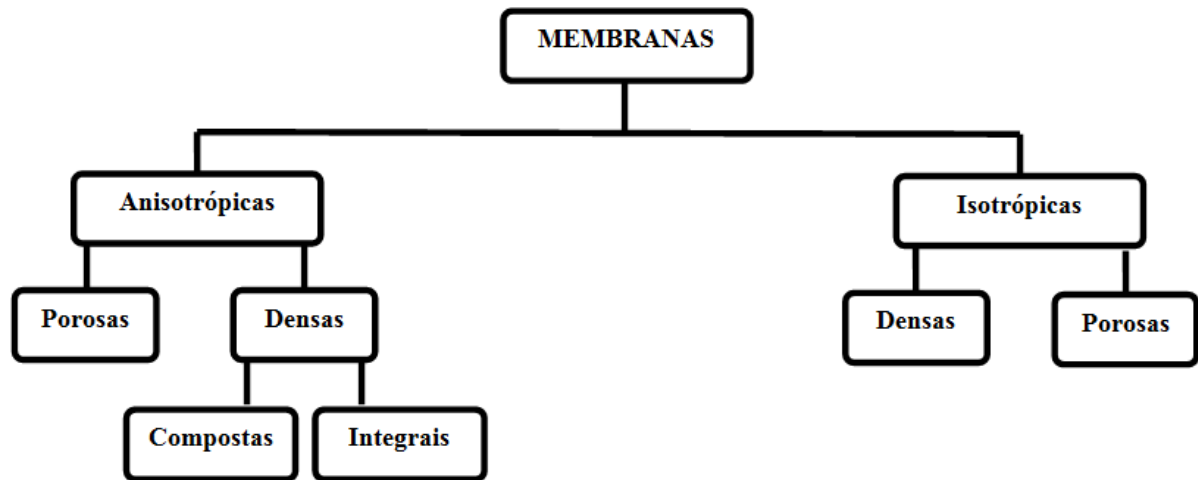
Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas podem se apresentar sob diferentes morfologias e são classificadas em dois grandes grupos: membranas densas e porosas. Ambas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura, isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas) (HABERT *et. al*, 2006; ANADÃO, 2010).

A Figura 2.3 apresenta um diagrama esquemático da classificação das membranas quanto à morfologia. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu$ m), mais fechada, podendo conter poros ou não. Esta região é denominada de pele e está suportada sobre uma estrutura porosa. Quando as duas regiões são constituídas do mesmo material, a membrana é classificada com anisotrópica densa e integral. Contudo, se os materiais utilizados forem diferentes nas duas regiões a membrana será classificada como anisotrópica composta (HABERT *et al*, 2006).

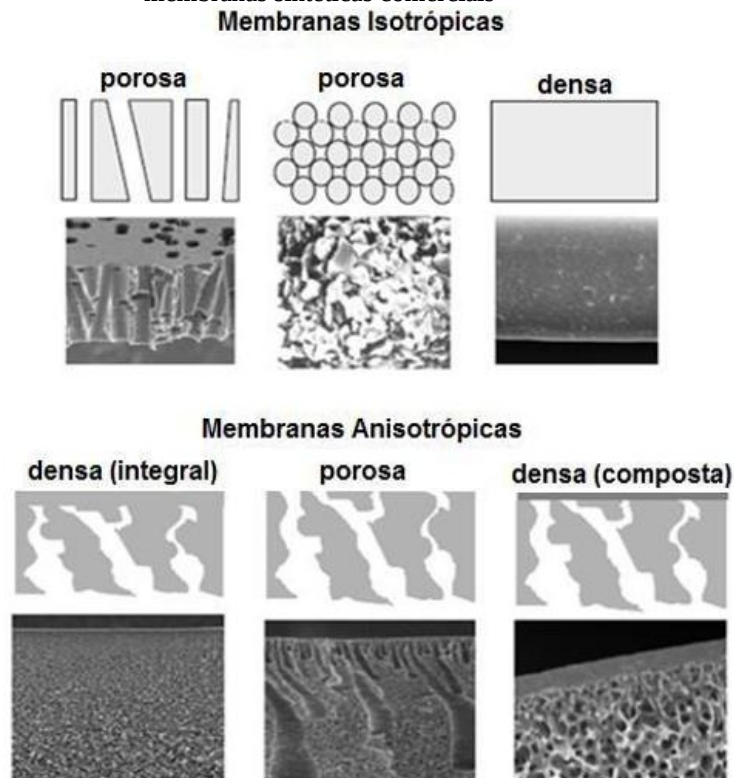
Figura 2.3 – Diagrama esquemático sobre a classificação das membranas quanto à morfologia.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 2.4 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

Figura 2.4 – Representações esquemáticas da seção transversal dos diferentes tipos de morfologias das membranas sintéticas comerciais



Fonte: Habert *et al.*, 2006; Bertotto, 2016

Cabe salientar, que nas membranas porosas anisotrópicas e isotrópicas a distribuição do tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são parâmetros morfológicos importantes que influenciam no processo de separação. Para as membranas densas as características físico-químicas do material utilizado e das substâncias a serem separadas e, a espessura da membrana são os parâmetros importantes. Nas membranas compostas as propriedades do suporte poroso devem ser incluídas.

Além da classificação através da morfologia, as membranas sintéticas podem ser classificadas quanto à aplicação, método de produção, configuração, regime de separação e tipo de material empregado na fabricação (ANADÃO, 2010).

Quanto ao tipo material empregado na fabricação, as membranas podem ser orgânicas (polímeros) e inorgânicas (cerâmicas, metais, vidros, carbono, etc.). Nos tópicos subseqüentes serão descritos, brevemente, os principais tipos de materiais aplicados na produção de membranas.

2.3.1 Membranas poliméricas

Em função do seu custo relativamente baixo, da sua flexibilidade de processamento e possibilidade de obter diferentes morfologias em membranas, os materiais poliméricos representam atualmente uma fatia representativa do mercado mundial de membranas (TAN e RODRIGUES, 2019; MEDEIROS *et. al*, 2016).

Os polímeros utilizados na produção dessas membranas podem ser os mais variados possíveis e estão diretamente relacionados com as características do processo de separação a qual se destinam. Pode-se citar como exemplos de polímeros que são aplicados comercialmente nessa classe de membranas: Poliamida (PA), polisulfona (PSU), Poli(etersulfona) (PES), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), poliacrilonitrila (PAN), policarbonato (PC), poliuretano (PU), polidimetilsiloxano (PDMS), polieterimida (PEI), poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA, poli(álcool vinílico) (PVAL) (HABERT *et al*, 2006).

As membranas que se incluem nessa classe podem ser produzidas com polímeros elastoméricos ou vítreos. Geralmente, as membranas preparadas com elastômeros possuem altas permeabilidades para gases; porém, uma seletividade relativamente baixa. Contudo, as membranas preparadas com polímeros vítreos possuem alta seletividade; porém, baixa permeabilidade (JOSE *et al*, 2018).

A permeabilidade é um parâmetro extremamente importante nos processos de separação por membranas. Esse parâmetro precisa ser levado em consideração na escolha do polímero que irá constituir a membrana para um determinado processo. Dessa forma, essas membranas precisam apresentar resistência química e mecânica, estabilidade térmica e seletividade, sobretudo, possuírem alta permeabilidade (JOSE *et al*, 2018; HABERT *et. al*, 2006).

As membranas poliméricas podem ser produzidas para serem aplicadas nos diferentes processos de separação (MF, UF, NF, OI, D, ED, PG e PV) com diversas morfologias, podendo conter poros ou não. Cabe ressaltar, que as membranas porosas e densas apresentam mecanismos de separação diferentes. Nas porosas, as moléculas ou partículas, em geral, interagem muito pouco com o material que constitui a membrana e percolam pelos poros, sendo o fluxo difusivo e/ou convectivo em função das características desses. Já nas densas, as moléculas permeiam a membrana através de fluxo difusivo, sendo este posterior a absorção e “dissolução” com o material da membrana (JOSE *et al.*, 2018; HABERT *et. al*, 2006).

Ressalta-se que, nas membranas densas o fluxo difusivo pode ser melhorado através da diminuição da espessura da membrana. No intuito de aumentar o fluxo de permeado, estudos estão sendo realizados (relativos ao processo de produção, combinação de polímeros, etc.) para possíveis aplicações dessas membranas em processos de separação de gases (SABERI *et al.*, 2020). Nesses processos de separação o sistema membrana/ agente penetrante constitui uma fase única sob o ponto de vista físico-químico (HABERT *et al.*, 2006).

Os principais fatores físico-químicos que influenciam na permeabilidade de moléculas de gases nas membranas poliméricas são: A mobilidade das cadeias poliméricas, que está diretamente relacionada com a temperatura de transição vítrea (T_g); a distância média entre os extremos das cadeias, que está relacionada com a medida volume livre nos polímeros e; as interações polímero/ penetrante, que estão refletidas na solubilidade do agente penetrante nas cadeias poliméricas que constituem a membrana (JOSE *et al*, 2018).

A mobilidade/ rigidez e a distância média das cadeias poliméricas são os fatores críticos nas propriedades de transporte. Geralmente, cadeias rígidas resultam em baixa permeabilidade e alta seletividade; contudo, uma maior distância média entre as cadeias leva uma maior permeabilidade e menor seletividade. De maneira geral, as membranas que apresentam alta permeabilidade e baixa seletividade são elastoméricas, as que possuem baixa permeabilidade e alta seletividade são as vítreas (JOSE *et al*, 2018). .

2.3.2 Membranas inorgânicas

Dentre as membranas inorgânicas as que possuem maior aplicação comercial são as cerâmicas, que são interessantes em processos de separação devido à alta estabilidade química e térmica, podendo ser utilizadas em temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH entre 1 e 14. Outra característica importante desse tipo de membrana é a possibilidade de serem limpas com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água em refluxo (SCHEIBLER, 2015).

Vários materiais cerâmicos têm sido utilizados na fabricação de membranas cerâmicas, dentre os quais se destacam: alumina, óxido de silício, zircônia e a titânia. Entretanto, pesquisas estão sendo realizadas utilizando materiais cerâmicos com características específicas para diversas aplicações. Como exemplos, pode-se citar: as membranas cerâmicas: de $\text{Ba}_{0.975}\text{La}_{0.025}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-d}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, aplicadas na separação de oxigênio de outros gases (Liu *et al.*, 2019, Han *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2018) e SiOC para tratamentos de água (Guo *et al.*, 2018).

Os avanços científicos e tecnológicos do processo de produção dessa classe de materiais possibilitaram a obtenção de membranas com formatos complexos e podem torná-las adequadas para serem utilizadas em pequenos espaços físicos, pois possuem uma grande área superficial e, conseqüentemente, uma alta permeabilidade tornando o processo de separação viável economicamente (MULDER, 1996; SCHEIBLER, 2015).

Através de processamento cerâmico adequado é possível obter membranas porosas com as características dos poros controladas. Estas membranas são caracterizadas pelas resistências térmica e química elevadas, e são extremamente frágeis (alta dureza e baixa plasticidade), sendo essas propriedades características das ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos. Acredita-se que esses materiais participam muito pouco do processo de transporte das moléculas permeantes (HABERT *et al.*, 2006).

Outro tipo de membrana, inserida na classe das inorgânicas, são as metálicas. As membranas metálicas são amplamente utilizadas na separação de gases.

Os metais possuem alta condutividade, plasticidade e resistência mecânica. Estas e outras propriedades químicas (particularmente as catalíticas) os tornam excelentes materiais para a fabricação de membranas. Essas membranas são bastante utilizadas na separação de hidrogênio de uma mistura gasosa, pois alguns metais apresentam alta seletividade e

permeabilidade ao hidrogênio quando comparado ao CO, CO₂, O₂ e N₂ (JIANG *et al.*; HABERT *et al.*, 2006).

As membranas metálicas podem ser densas ou porosas e possuem a vantagem de resistir a altas temperaturas. O tântalo, nióbio, vanádio, platina e paládio são exemplos de metais que são empregados nesses tipos de membranas. Essas podem ser obtidas por meio da formação de compósitos de ligas metálicas e cerâmicas; tornando-as altamente seletivas. Cabe ressaltar, que as membranas metálicas porosas são amplamente utilizadas nos processos de microfiltração e nanofiltração (JIANG *et al.*, 2017; HABERT *et al.*, 2006).

2.3.3 Membranas de matriz mista (MMMs)

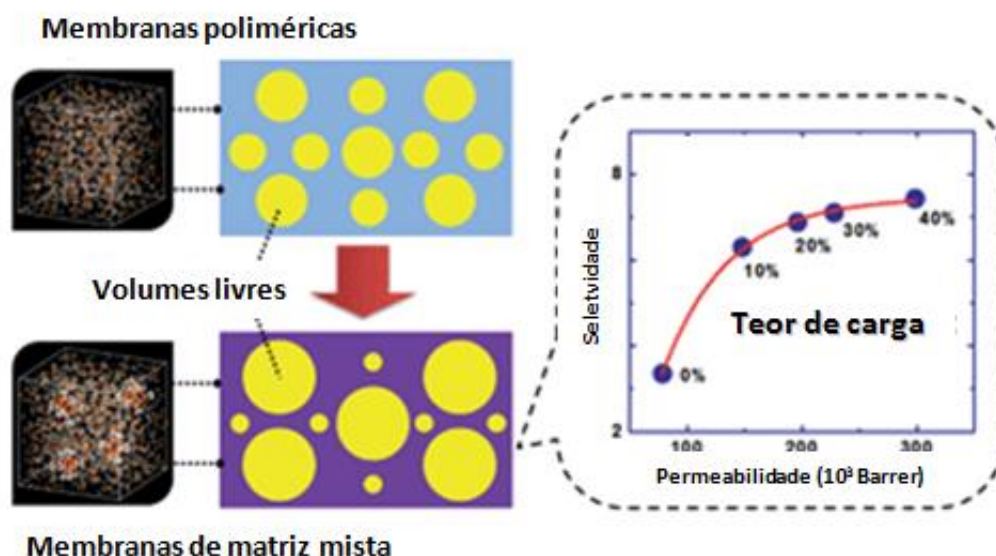
As membranas incluídas nessa classe são preparadas a partir da combinação de diferentes materiais (compósitos). Por definição, os compósitos são materiais de engenharia compostos por dois ou mais constituintes diferentes. Estes materiais podem ser projetados de forma a possuir as características e propriedades desejadas, de acordo com a escolha dos materiais selecionados, suas proporções, distribuição, morfologia, textura e ainda a estrutura e composição da interface entre os componentes (RAJAK *et al.*, 2019). Normalmente, as membranas de matriz mista apresentam uma fase contínua, denominada de matriz; e uma fase dispersa, que pode possuir propriedades específicas tais como: adsorventes, magnéticas, elétricas, etc (AMOOGHIN *et al.*, 2019).

As membranas poliméricas são as mais utilizadas comercialmente; entretanto possuem algumas limitações. Nesse sentido, membranas compósitas vêm sendo desenvolvidas utilizando polímeros na fase contínua e outros materiais na fase dispersa. Essas membranas podem ser produzidas para aplicação nos diferentes processos de separação (MF, UF, NF, OI, D, ED, PG e PV).

Das diversas aplicações possíveis para essa classe de membranas, o processo de separação de gases vem ganhando destaque nos últimos anos. Pois, as membranas de matriz mista podem possibilitar um aumento significativo na permeabilidade e seletividade quando comparado a matriz polimérica pura. A Figura 2.5 demonstra esquematicamente uma membrana polimérica e uma membrana de matriz mista. A membrana de matriz mista possui a mesma fase contínua da polimérica e está combinada com a fase dispersa. Está evidenciado que a presença da fase dispersa gera um aumento no volume livre e, por conseguinte, um

aumento na permeabilidade e seletividade e, que o aumento do percentual da fase dispersa tende a elevar os referidos parâmetros (LIU *et al.*, 2015).

Figura 2.5 – Esquema demonstrando a variação do volume livre de uma membrana polimérica e de uma membrana de matriz mista com a variação da permeabilidade e seletividade em função do teor de carga.



Fonte: Adaptado de LIU *et al.*, 2014.

No presente trabalho, o interesse está relacionado à aplicação de membranas de matriz mista aplicadas a separação de CO₂. Nesse sentido, em tópico posterior, será discutida a aplicação específica.

2.4 FENÔMENOS DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS

O mecanismo de transporte em membranas pode ser abordado em três níveis: modelos macroscópicos (*continuum*), microscópicos e moleculares. Ressalta-se que nos modelos macroscópicos de transporte as interações moleculares não são consideradas e as clássicas equações fenomenológicas de transporte podem ser aplicadas (PORCIÚNCULA, 2007).

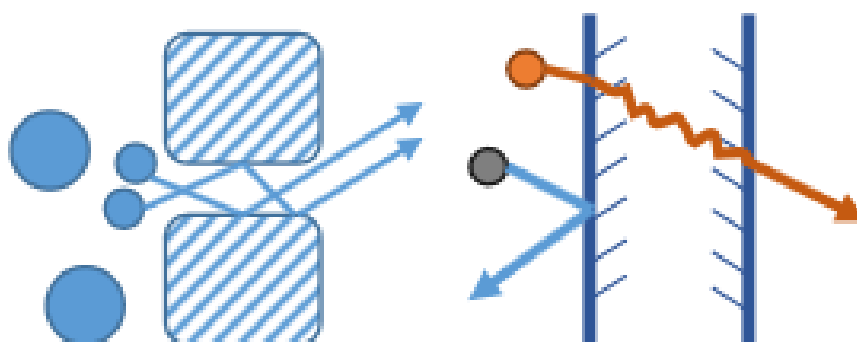
O processo de separação com membranas ocorre devido a diferença de potencial presente na barreira seletiva que separa a alimentação e o permeado. Segundo Habert *et al.* (2006), o gradiente de potencial químico é a força motriz para os processos de separação por membranas, que pode ser resultante de um gradiente de pressão, concentração e/ou de um gradiente de potencial elétrico.

Outro fator de preponderância que deve ser considerado nesta aplicação, é que a morfologia associada ao tipo de gradiente de potencial podem levar a diferentes mecanismos de transporte (convecção ou difusão), influenciando na seletividade, no fluxo do permeado e na aplicação (PARAENSE, 2017).

2.4.1 Permeação de gases

As membranas densas e porosas podem ser utilizadas no processo de permeação gasosa. A Figura 2.6 apresenta um esquema do mecanismo de separação nas membranas microporosa e densa (CRIVELLARI, 2016; BAKER, 2004).

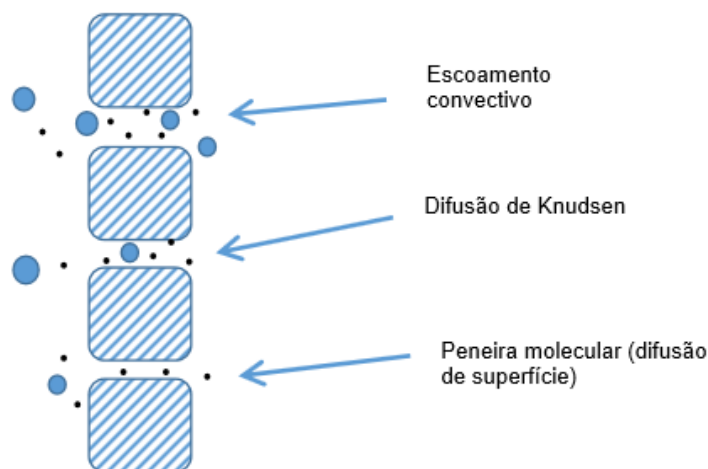
Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de permeação de gases em membrana: (a) microporosa e (b) membrana densa



Fonte: adaptado de BAKER, 2004.

Nas membranas microporosas o processo de separação dependerá dos tamanhos dos poros: Grandes poros ($0,1$ a $10\ \mu\text{m}$) – os gases permeiam por escoamento convectivo e não há separação; Poros menores do que $0,1\ \mu\text{m}$ – o fluxo é controlado pela difusão de Knudsen e a taxa de transporte é inversamente proporcional ao quadrado da massa molecular (lei de difusão de Graham); Poros entre 5 a $20\ \text{\AA}$ – os gases são separados por peneiramento molecular, sendo o transporte regido por fenômenos complexos, conforme observado na Figura 2.7 (CRIVELLARI, 2016; BAKER, 2004).

Figura 2.7 - Mecanismos de permeação possíveis de ocorrer em uma membrana microporosa



Fonte: CRIVELLARI, 2015; BAKER, 2004.

Nas membranas densas os poros são menores do que 5 Å e a separação é modelada pelo mecanismo de solução-difusão (BAKER, 2004), e se aplica a separações em filmes poliméricos (OI, PV e PG), envolvendo a difusão das moléculas gasosas através da membrana densa. Neste modelo considera-se que as moléculas se dissolvem na membrana e depois se difundem através da mesma, sendo que a concentração dos componentes em cada lado da membrana é dependente do equilíbrio desta com o fluido a pressão, temperatura e composição dos mesmos.

2.4.2 Sorção- difusão

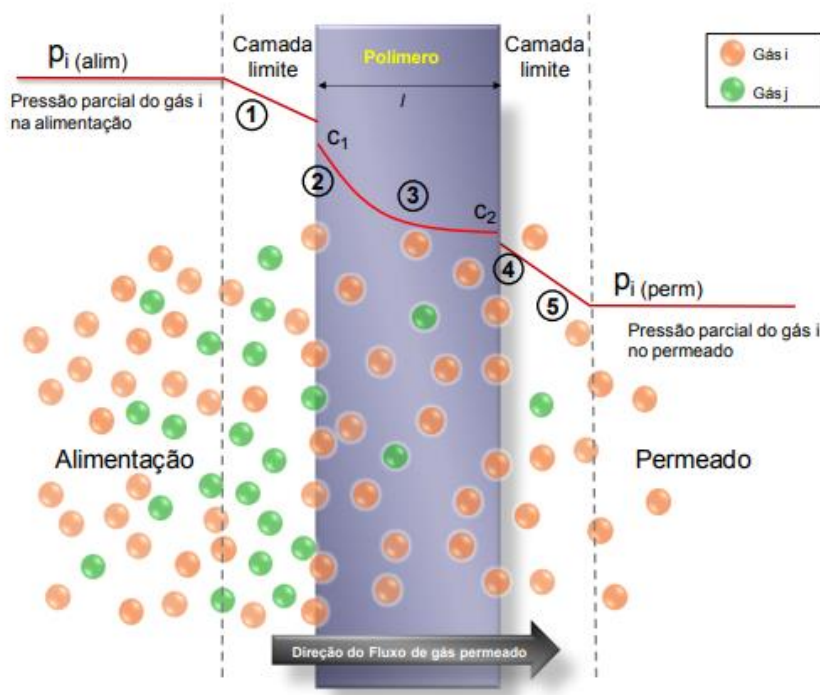
O transporte das moléculas gasosas através das membranas densas ocorre em uma sequência de etapas. A Figura 2.8 demonstra esquematicamente todas as etapas envolvidas no mecanismo de sorção-difusão presentes no transporte das fases fluidas, considerando um caso hipotético de uma mistura binária. As etapas podem ser definidas da seguinte maneira:

- (1) Ocorre a difusão dos gases, no lado da alimentação (lado de maior pressão parcial) através da camada limite gerada pela seletividade da membrana;
- (2) Posteriormente, ocorre a dissolução das moléculas do gás no polímero;
- (3) Em seguida, tem-se a difusão das moléculas de gás através da matriz polimérica, no sentido do lado de maior pressão parcial para o de menor pressão do componente;
- (4) Logo depois, ocorre a dessorção do gás no lado do permeado;

(5) Na última etapa, há a difusão através da camada limite no lado do permeado.

Destaca-se que há várias situações em que as camadas limite tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado (etapas 1 e 5), podem ser desconsideradas, pois são de pequena influência quanto a resistência (CRANK & PARK 1968; REZENDE, 2016).

Figura 2.8 - Representação esquemática da permeação de uma mistura binária de gases em uma membrana densa



Fonte: REZENDE, 2016.

As principais variáveis envolvidas nessas etapas são: temperatura, pressão, concentração, massa molar, tamanho e a forma da molécula penetrante, compatibilidade par polímero/penetrante, graus de reticulação e a cristalinidade da matriz polimérica. A sorção e a dessorção estão diretamente relacionados a aspectos termodinâmicos (interação das moléculas dos gases com o polímero) e a difusão está diretamente a fatores cinéticos (mobilidade das moléculas gasosas no polímero) (HABERT *et al.*, 2006)

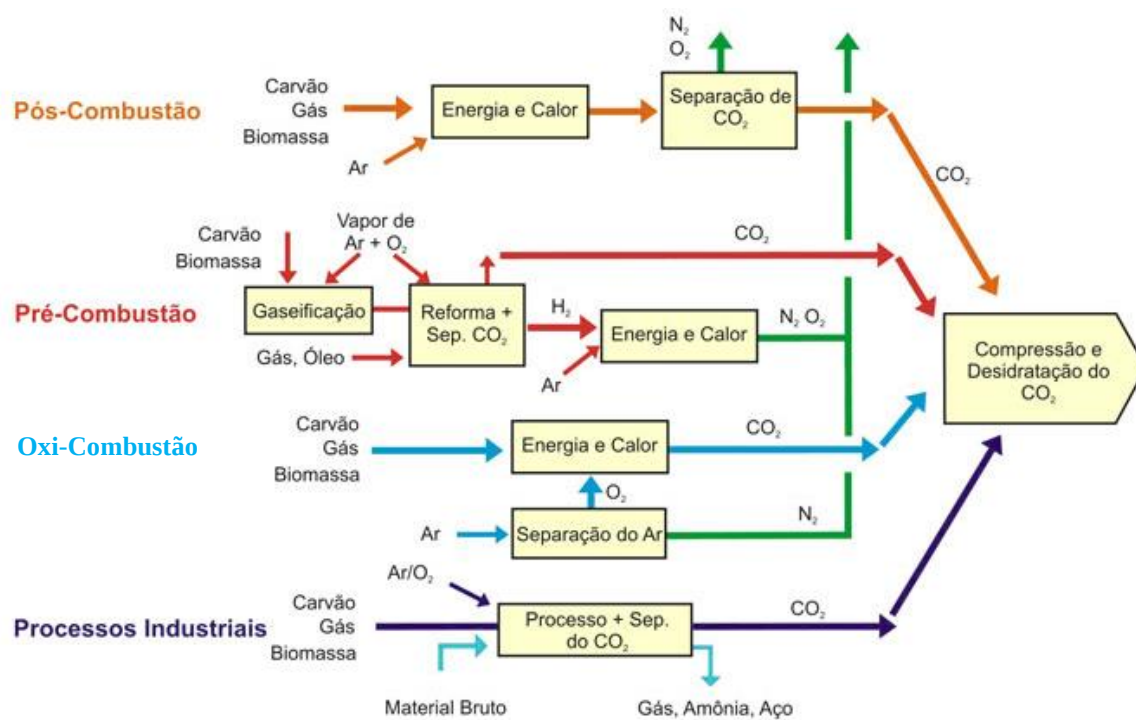
2.5 TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂

Aumentos recentes na concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, devido as atividades antrópicas, têm levado a um impacto no balanço de entrada e a saída de radiação

solar no planeta Terra. Essa variação de radiação líquida média, no topo da troposfera, é designada forçante radiativa e tende a elevar a temperatura na superfície do orbe terrestre. Dentre os gases que causam esse efeito adicional o dióxido de carbono representa um percentual bem maior que os demais (TATY-SOHN, 2014).

Nesse contexto, ações estão sendo realizadas a fim de mitigar os efeitos causados pelo CO₂. Atualmente, as tecnologias de separação e captura de CO₂ podem ser resumidas nas formas: Oxi-combustão, pré-combustão, pós-combustão e *looping* químico. A Figura 2.9 apresenta o esquema das principais formas de separação e captura de CO₂ (LEUNG *et al.*, 2014; IPCC, 2018).

Figura 2.9 - Esquema mostrando as principais formas de separação e captura de CO₂.



Fonte: adaptado de IPCC, 2018.

Para a utilização adequada de uma das formas de separação e captura de CO₂ são necessárias condições de processo específicas; tais como, pressão, temperatura, concentração na alimentação e no retentado. Ademais, se torna necessário que os equipamentos envolvidos suportem as condições de trabalho.

A separação e a captura do CO₂ podem ser realizadas nas formas (oxi, pré e pós-combustão e *looping* químico) utilizando diferentes tecnologias (absorção, adsorção, criogenia e membranas). Cada tecnologia apresenta vantagens e desvantagens e o processo de separação e captura poderá ser realizado através da utilização de uma das tecnologias, ou

através da combinação de tecnologias diferentes; levando em consideração a viabilidade técnico-econômica (RATHMANN, 2017).

Pode-se citar como exemplo de separação e captura de CO₂ a separação de gases ácidos do gás natural (GN). Este é composto, em maior percentual, de metano; seguido de etano e propano. Possui, também na sua composição, um pequeno percentual de água e gases ácidos (CO₂ e H₂S). Os gases ácidos estão presentes nas reservas de GN e são extraídos com os hidrocarbonetos (RATHMANN, 2017).

Nas refinarias de petróleo, o processamento de óleo bruto é realizado com o propósito de se obter produtos de maior valor agregado (gasolina, óleos lubrificantes, diesel, querosene de aviação, solventes, etc.). Nos processos envolvidos em uma refinaria (separação, conversão, tratamento e auxiliares) demandam aporte de energia. A maior parte do consumo energético é garantida por meio dos seus derivados (óleo combustível e gás de refinaria) e pelo gás natural que geram emissões de gases de efeito estufa (RATHMANN, 2017).

No processo de produção de etanol há emissão de gases de efeito estufa e a produção destes podem estar associadas a produção de energia usada diretamente no processo agrícola ou industrial da indústria sulcoalcroleira, ao processo de fermentação da sacarose na geração de etanol, a decomposição de matéria orgânica e de fertilizantes e a geração da energia usada na utilização de máquinas e equipamentos e no tratamento de matérias-primas e insumos utilizados na produção de etanol (RATHMANN, 2017).

Em setores industriais (exemplo: cimento, siderúrgico e produção de amônia) e o setor elétrico também são geradores de dióxido de carbono e dispõem da utilização das diferentes tecnologias de separação e captura de CO₂ (RATHMANN, 2017).

Nesse estudo, será dado enfoque sobre a tecnologia de separação e captura de CO₂ utilizando membranas. Será descrito, posteriormente, as características do processo de separação de CO₂ de uma mistura gasosa utilizando membranas, bem como suas principais vantagens e desvantagens.

2.5.1 Separação de CO₂ por membranas poliméricas

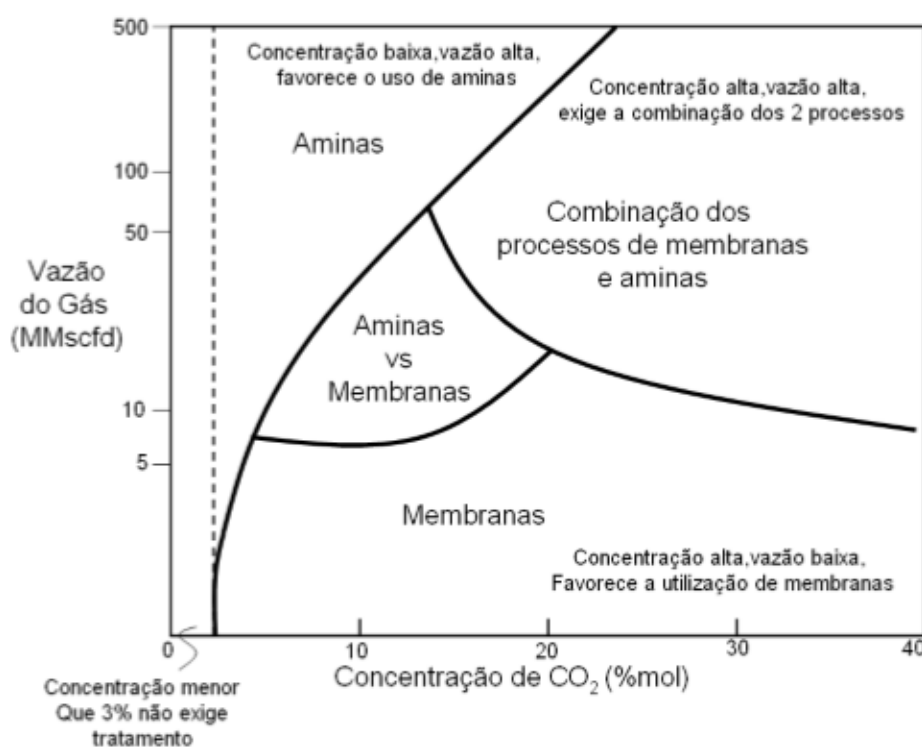
Dentre as vantagens e desvantagens que o processo de separação por membranas podem apresentar em relação as tecnologias convencionas de separação e captura de CO₂, destacam-se:

Vantagens: baixo investimento de capital; facilidade de operação; reduzido peso e área ocupada; facilidade de scale-up; quantidade mínima de *hardwares* associados; facilidade de instalação; flexibilidade; baixo impacto ambiental; confiabilidade; mínimo de utilidades requeridas (BAKER e LOKANDWALA, 2008).

Como desvantagens, tem-se: a corrente de alimentação, em alguns casos, precisa ser tratada para remoção de particulados e líquidos, e a necessidade de haver uma pressão relativamente alta, sendo, portanto, necessário a utilização de compressores (consumo de energia) (BAKER e LOKANDWALA, 2008).

Conforme citado, a escolha da tecnologia adequada é realizada através das características do processo. Para efeito comparativo, entre a tecnologia de separação por membranas e uma técnica clássica (absorção química por aminas), apresenta-se a Figura 2.10.

Figura 2.10 - Efeito da vazão volumétrica e da composição do gás na escolha da tecnologia de separação



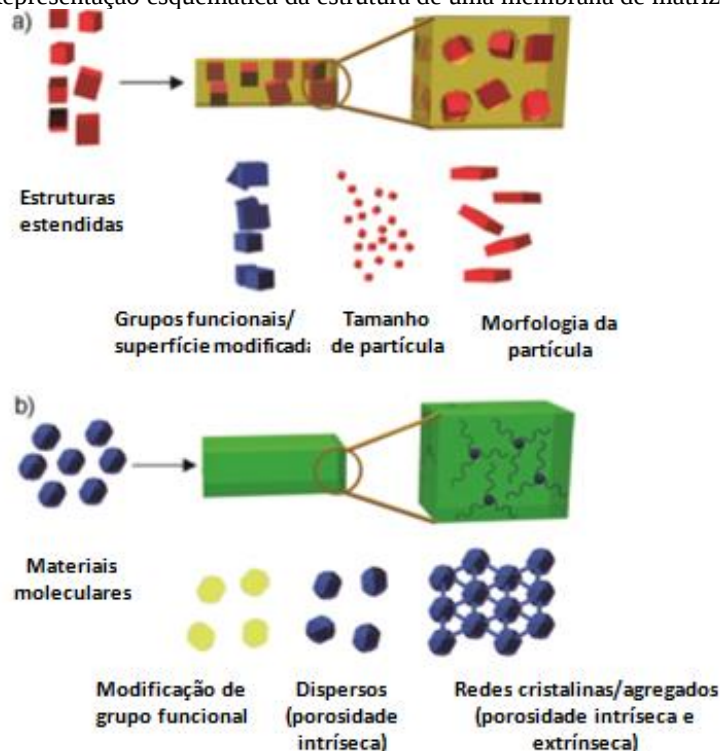
Fonte: Adaptado de Baker e Lokandwala, 2008.

É possível observar que dependendo da concentração de CO₂ na corrente de alimentação e da concentração final (retentado) desejada, o processo recomendado pode ser absorção por aminas, membranas ou uma combinação dos dois processos (BAKER e LOKANDWALA, 2008).

Ressalta-se que dentre as tecnologias disponíveis para a separação e captura do CO₂, se a eleita for a separação por membranas, o tipo de membrana também será outro fator fundamental para o processo ser eficaz e eficiente. Para a escolha da membrana correta deve levar em consideração alguns aspectos, tais como: durabilidade, integridade mecânica nas condições operacionais, eficiência de separação (seletividade) e produtividade (relacionada diretamente com a permeabilidade) (BAKER e LOKANDWALA, 2008).

Nos últimos anos vários estudos vêm sendo realizados sobre a obtenção e aplicação de membranas de matriz mista, inclusive para processos de separação de gases. Geralmente, essas membranas apresentam a seguinte configuração: polímeros como fase contínua e partículas, tais como o grafeno, nanotubos de carbono, sílica funcionalizadas, zeólitas, estruturas supramoleculares (MOFs, COFs, POCs, ZIFs) e partículas magnéticas como fase dispersa (AMOOGGHIN *et al.*, 2019). A Figura 2.11 mostra um esquema representando possíveis estruturas dessas membranas.

Figura 2.11 – Representação esquemática da estrutura de uma membrana de matriz mista



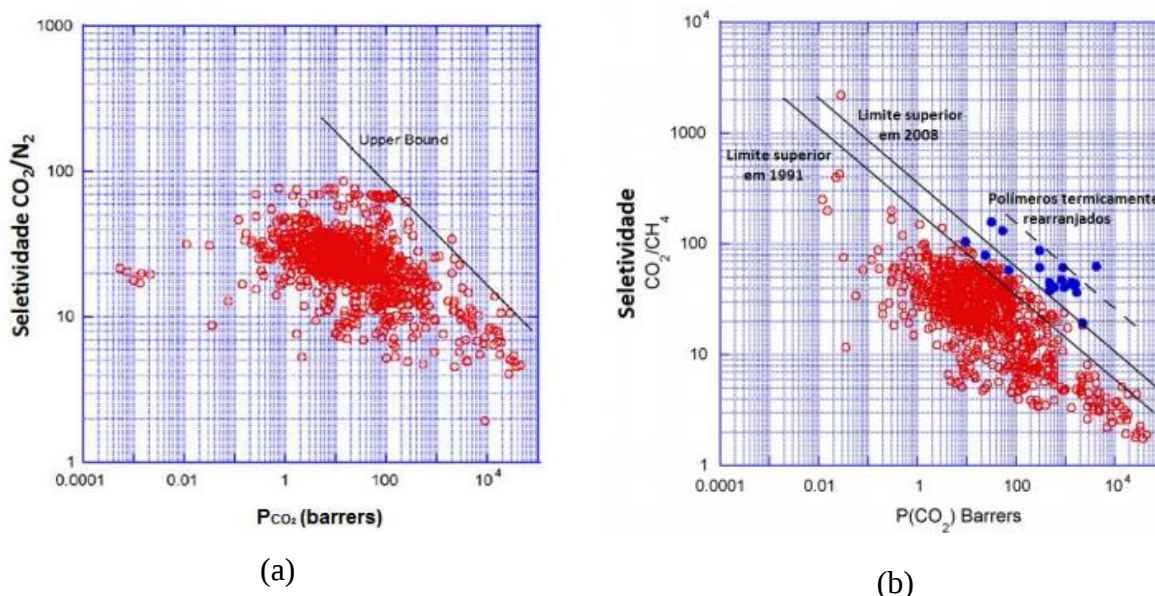
Fonte: Adaptado de DECHNIK *et al.*, 2017.

Na representação esquemática são mostradas duas possíveis combinações: (a) uma estrutura estendida e (b) uma estrutura contendo estruturas supramoleculares dispersas. A seleção dos parâmetros é mostrada na estrutura estendida com diferentes componentes para a

fase não contínua, morfologia e tamanhos de partículas. Nos materiais supramoleculares, a mistura íntima entre as fases é indicada pela alteração de cor e pela falta de partículas aparentes. De forma semelhante, são mostradas possíveis combinações para as cargas: grupos funcionais externos ou dispersão total ou a possibilidade de cristalitos na fase polimérica (DECHNIK *et al.*, 2017).

Nos processos de separação por membranas de gases é desejável altas permeabilidade e seletividade. As membranas poliméricas são as mais utilizadas comercialmente; entretanto, estudos com moléculas gasosas, tais como O_2 , CO_2 , N_2 e CH_4 , revelaram que há um limite superior (*upperbound*) entre esses dois parâmetros que pode ser verificado através de um diagrama de seletividade versus permeabilidade (denominado Diagrama de Robeson). A Figura 2.12 mostra o Diagrama de Robeson: (a) para a separação do CO_2/N_2 e (b) para a separação CO_2/CH_4 ; através de diferentes matrizes poliméricas, elastoméricas e vítreas (ROBESON, 1991; ROBESON, 2008).

Figura 2.12 - Diagrama de Robeson: (a) para a separação do CO_2/N_2 e (b) para a separação CO_2/CH_4

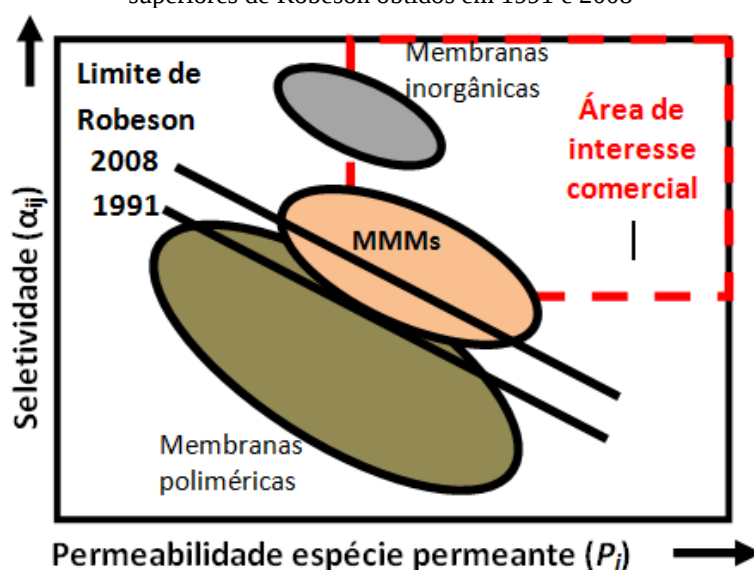


Fonte: Adaptado de ROBESON, 1991 e ROBESON 2008.

A permeabilidade e a seletividade são parâmetros que estão diretamente relacionados com a viabilidade econômica do processo. A menor seletividade requer operações mais complexas envolvendo várias etapas, já a permeabilidade está diretamente associada à produtividade do processo de separação, determinando a área ou o número de módulos necessários (DECHNIK *et al.*, 2017; AMOOGHIN *et al.*, 2019).

Nesse sentido, enormes esforços estão sendo realizados para produzir membranas que ultrapassem o limite de Robeson. As membranas de matriz mista combinam propriedades características de materiais diferentes e, dessa maneira podem propiciar valores maiores de permeabilidade e seletividade em comparação as membranas poliméricas. A Figura 2.13 mostra esquematicamente o diagrama de Robeson para membranas com diferentes materiais (DECHNIK *et al.*, 2017; ROBESON, 1991).

Figura 2.13 – Representação esquemática correlacionando permeabilidade e seletividade, mostrando os limites superiores de Robeson obtidos em 1991 e 2008



Fonte: Adaptado de DECHNIK *et al.*, 2017.

As membranas de matriz mista contendo MOFs vêm ganhando destaque no meio científico. As membranas preparadas com esse material adsorvente disperso na matriz polimérica podem oferecer um aumento significativo na seletividade e permeabilidade do processo de separação. Nesse sentido, será discutido brevemente no tópico posterior, as características dos MOFs e sua aplicação em membranas para a separação de CO₂ de misturas gasosas.

2.5.1.1 Membranas de matriz mista com material híbrido metal-orgânico

As membranas de matriz mista preparadas com polímeros e MOFs podem alcançar elevados valores de permeabilidade e seletividade. Para que isso ocorra é necessário que a fase não-contínua esteja bem distribuída na matriz polimérica e que a adesão entre as fases seja perfeita, evitando vazios (defeitos) nas membranas. Cabe ressaltar, que na fabricação das

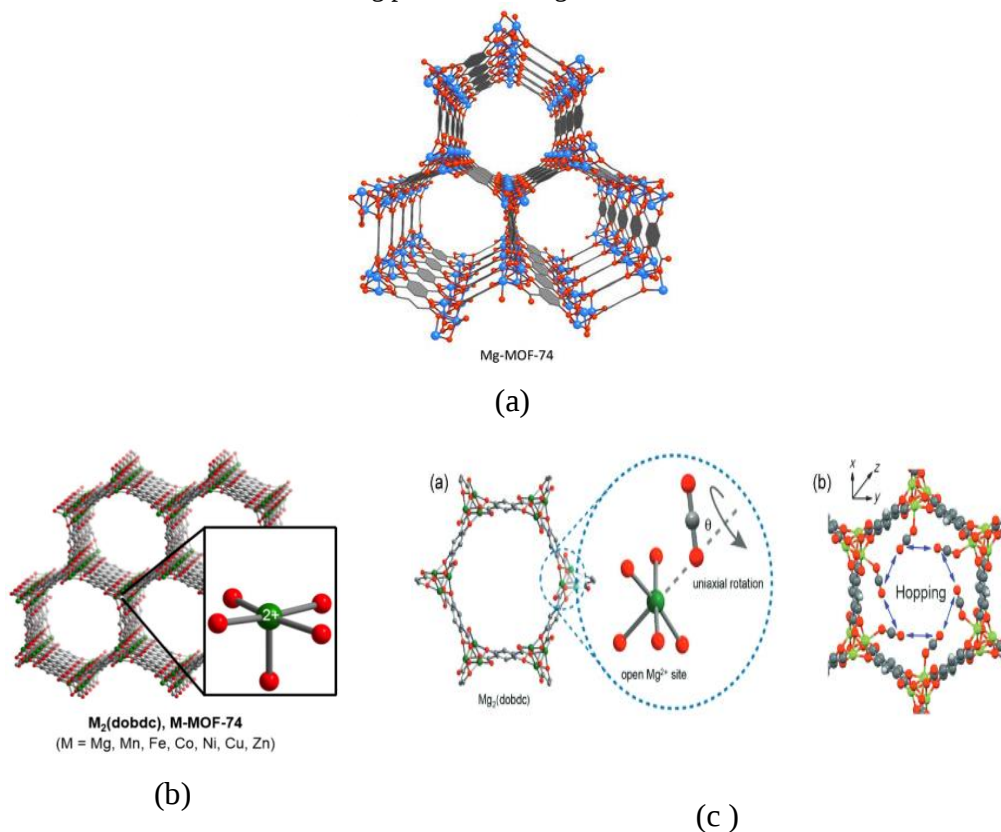
membranas dessa classe, o aumento do percentual de partículas dispersas tende a aumentar a probabilidade de gerar defeitos nas mesmas. Nesse sentido, os MOFs apresentam vantagens quando comparados as cargas convencionais, pois possuem na sua estrutura um elevado volume de poros e baixa densidade; estas características contribuem para utilização de um menor percentual de MOFs nas membranas de matriz mista e, por conseguinte, reduzindo a probabilidade de gerar defeitos entre as fases. Ademais, os MOFs são de natureza parcialmente orgânica e essa característica pode contribuir para a sua compatibilidade com a matriz polimérica (AMOOGGHIN *et al.*, 2019).

O termo MOF (“*Metal Organic Frameworks*”) surgiu pela primeira em 1994, designando uma classe de materiais constituídos de estruturas cristalinas porosas, supramoleculares formadas a partir de íons metálicos coordenados por moléculas orgânicas em ponte (VAITIS *et al.*, 2019; FERREIRA, 2018).

Além de possuir uma elevada porosidade, com a morfologia ajustável; essa classe de materiais possui excelentes propriedades térmicas e mecânicas, elevada área superficial, alta seletividade, especificidade e propriedades catalíticas. As estruturas metal-orgânica que constituem os MOFs podem ser projetadas de forma sistemática baseada na mudança da natureza do ligante orgânico e/ou alterando a fração inorgânica, bem como a forma das ligações das estruturas para formar uma rede. Esta adaptabilidade dos MOFs possibilita a produção de MOFs com características diferentes (VAITIS *et al.*, 2019; FERREIRA, 2018).

A Figura 2.14 mostra a estrutura do Mg-MOF 74. Este composto é um dos membros de uma série isoestrutural (M-MOF-74) onde M pode ser representado por uma grande variedade de metais divalentes como o Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, além do próprio Mg. Na sua estrutura o MOF de interesse possui uma combinação de clusters $Mg_3[(O)_3(CO_2)_3]$ e linkers ditópicos H_4DOBDC resultando em uma estrutura unidimensional no formato de canais hexagonais. Os íons metálicos presentes no cluster possuem, cada um, cinco átomos de oxigênio como vizinhos. Devido ao caráter mais eletronegativo, os oxigênios deslocam a nuvem eletrônica para si, enquanto os íons Mg, com deficiência de densidade eletrônica, apresentam um caráter positivo (acidez de Lewis). Essa acidez dos íons Mg pode favorecer a coordenação entre o Mg-MOF 74 e possíveis moléculas hospedeiras, como o CO_2 (ALBUQUERGUE, 2015; MARCHETI *et al.*, 2017)

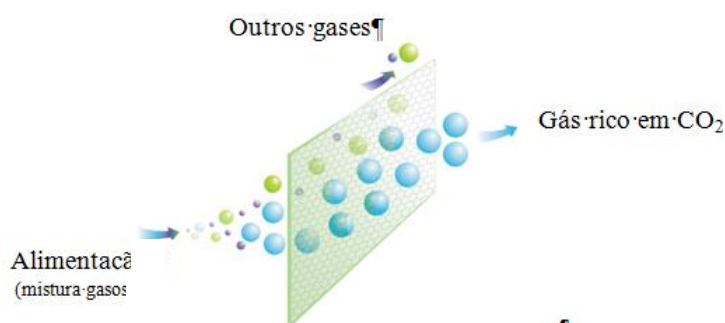
Figura 2.14 – (a) Estrutura do Mg-MOF 74 (b) e (c) Ilustrações da dinâmica de interação entre o CO₂ e os sítios do Mg presentes no Mg-MOF 74



Fonte: ALBUQUERGUE, 2015; MARCHETI *et al*, 2017.

Devido o Mg-MOF-74 está incluído na lista dos melhores adsorventes para CO₂ e separação de gases a baixas pressões se torna atrativo para ser utilizado como fase dispersa em membranas de matriz mista. A Figura 2.15 apresenta o esquema do processo de separação de CO₂ de uma mistura de gases através de uma membrana mista contendo Mg-MOF-74 disperso na fase contínua.

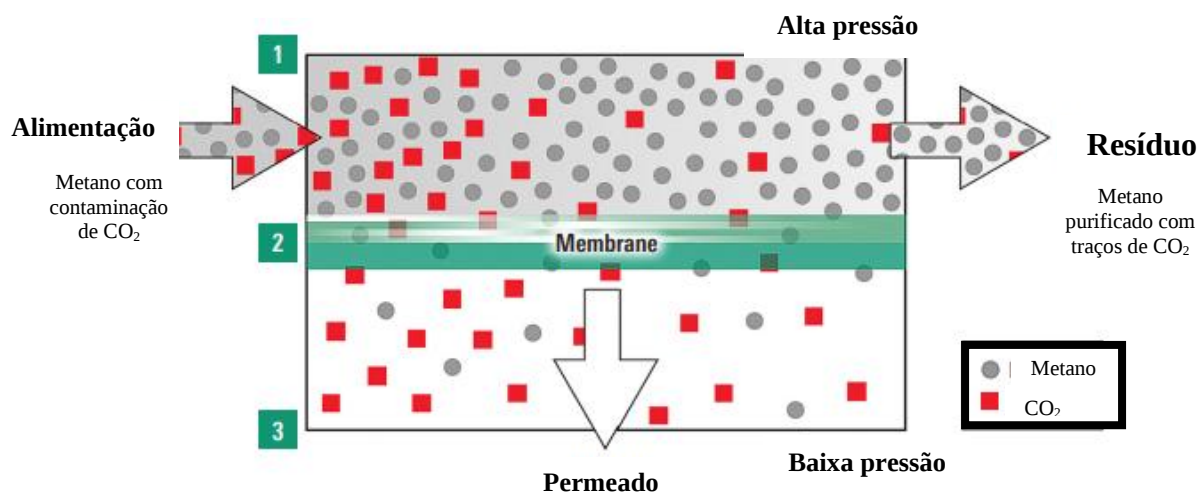
Figura 2.15- Esquema mostrando o processo de separação por membrana de matriz mista na separação do CO₂ de uma mistura de gases



Fonte: adaptado de <http://www.co2crc.com.au/>

Há na literatura diversos trabalhos científicos relacionados ao estudo de membranas de matriz mista para a separação de gases, incluindo o CO_2 e o CH_4 , conforme pode ser observado na Figura 2.16.

Figura 2.16- Separação de alguns contaminantes do gás natural através de membranas.

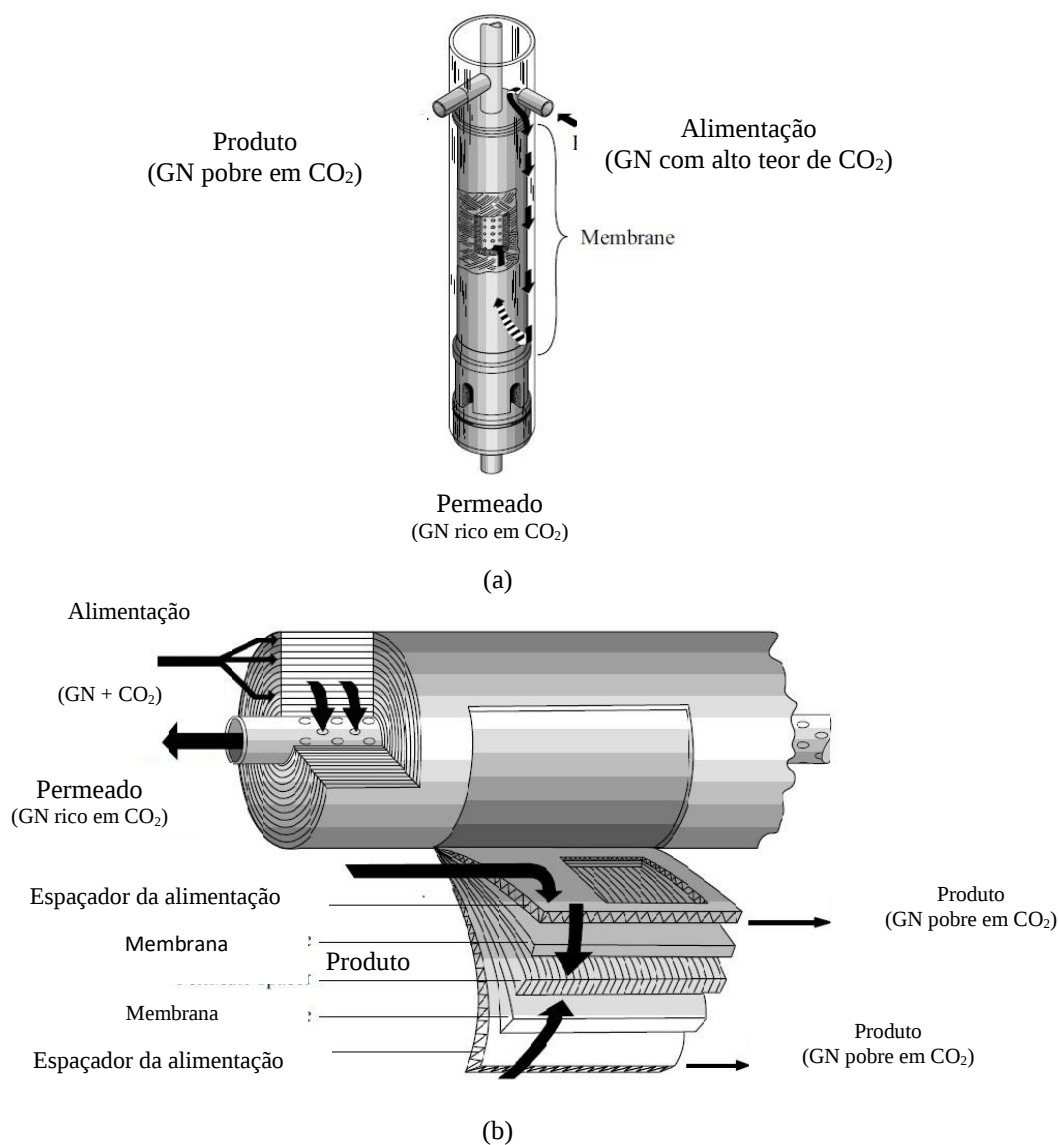


Fonte: SCHLUMBERGER, 2020

É possível observar (Figura 2.16) que a alimentação contendo a mistura gasosa entra em contato com a membrana, permitindo que as moléculas menores, como o CO_2 e H_2S , passem por diversas camadas de membranas, partindo de uma região de maior em direção a de menor pressão. A corrente de gás rica em hidrocarbonetos e com menor teor de CO_2 , flui para o próximo conjunto de módulos de membranas para aumentar o processo de purificação do gás natural. O fluxo de CO_2 (contendo outros contaminantes) em baixa pressão é recolhido e encaminhado para o local desejado.

No processo de separação por membranas no tratamento do gás natural, as membranas comerciais podem estar dispostas em módulos na forma de feixe fibras ocas (*Hollow-fiber*) ou na forma de folhas planas enroladas em espiral (*Spiral-Wound*), conforme pode ser observado na Figura 2.17 (a) e (b).

Figura 2.17 – Módulos de membranas: (a) HF e (b) SW.



Fonte: SOURGAS (2020)

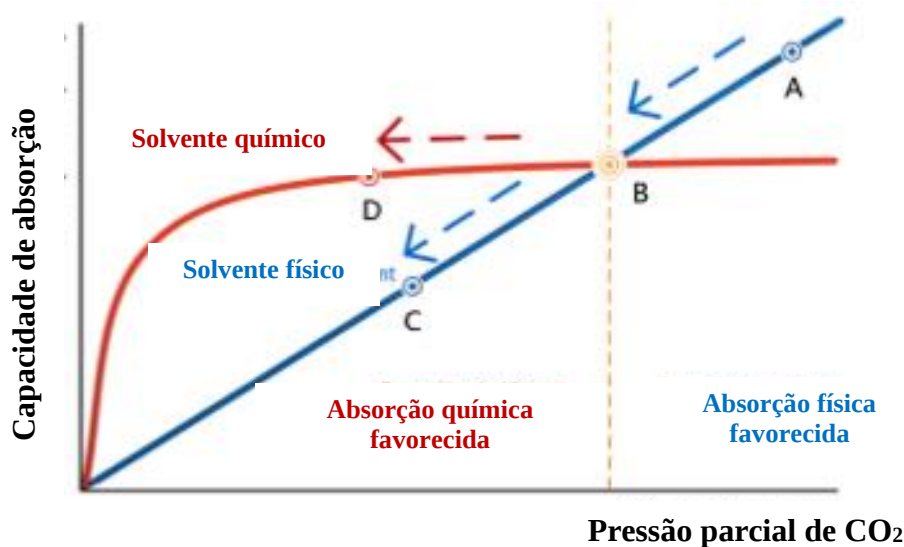
A eficiência do processo de separação do CO_2 através da membrana é dependente de vários parâmetros, inclusive pelas características físico-químicas do(s) polímero(s) presente(s) na fase contínua. De maneira geral, as membranas elastoméricas apresentam alta permeabilidade e sua seletividade é influenciada pela diferença de condensabilidade. Nas membranas com características vítreas a permeabilidade está relacionada com o diâmetro molecular das espécies gasosas, moléculas com menores diâmetros tendem possuir maior permeabilidade. Entretanto, a seletividade está relacionada com a dimensão molecular (SILVA, 2015; BACKER, 2004).

2.5.2 Separação de CO₂ por absorção gasosa

A absorção gasosa é uma operação unitária difusional na qual um ou vários componentes, presentes na corrente de alimentação, se dissolve(m) em um líquido ou uma solução líquida que tem afinidade com este(s) e não com os demais componentes. A operação inversa pode ser denominada de dessorção ou esgotamento (*stripping*). O processo de esgotamento é utilizado quando se deseja transferir os componentes voláteis presentes na mistura líquida da corrente de alimentação para a fase gasosa. Os processos de absorção e de esgotamento são realizados em torres com projetos específicos para atender adequadamente as necessidades de cada processo (PERRY *et al.*, 1997).

O processo de separação de CO₂ utilizando a absorção pode ser realizado por três formas diferentes: absorção química, absorção física e híbrida (absorção química e física combinadas). Define-se como absorção química quando há reações químicas entre a solução absorvente e o CO₂. Já na absorção física o soluto (CO₂) dissolve-se no solvente sem que haja reações químicas. Um dos principais parâmetros na escolha processo de absorção (física, química ou híbrida) para a separação do CO₂ está baseado na pressão parcial do CO₂ na corrente de alimentação, pois está diretamente relacionada à pressão da corrente de GN e com a sua concentração na mistura gasosa. De maneira geral, o processo de absorção física é favorecido para elevadas pressões de CO₂, ou concentração. Já para pressões e concentrações baixas de CO₂, a capacidade de absorção química é favorecida. A Figura 2.18 apresenta variação da capacidade de absorção em função da pressão parcial do CO₂, evidenciando o comportamento genérico dos métodos físico e químico (RATHMANN, 2017; HUANG *et al.*, 2019).

Figura 2.18- A aplicabilidade da absorção química e física.



Fonte: Adaptado de HUANG *et al.*, 2019.

Para o processo de absorção tornar-se viável economicamente para qualquer pressão ou concentração de CO₂ a taxa de absorção tem que ser superior a 90%. Para sistemas que operem inicialmente com altas concentrações de CO₂ e com o decorrer do processo essa pressão parcial vai decrescendo linearmente com a capacidade de absorção. Entretanto, há necessidade que o processo tenha 90%, no mínimo, de capacidade de absorção; sendo assim, haverá uma pressão parcial de CO₂ limite, onde a partir desta um sistema híbrido torna-se mais eficiente, pois combina as características da absorção física e química (HUANG *et al.*, 2019).

2.5.3 Separação do CO₂ por adsorção gasosa

O processo de separação por adsorção gasosa é uma operação unitária que envolve a transferência de massa de um ou mais componente(s) presente(s) na corrente de alimentação gasosa à superfície de um sólido (SEADER *et al.*, 2006). As moléculas do componente adsorvido concentram-se na superfície externa do material sólido; desta forma, quanto maior for a área superficial deste, maior será a capacidade de adsorção das moléculas na superfície do sólido. O componente que se acumula na interface do material sólido é denominado de adsorvato ou adsorbato. Já a superfície sólida onde o material é acumulado é denominada de adsorvente ou adsorbente. A força motriz para esse processo é a diferença de concentração do componente entre o fluido e a superfície do adsorvente. Nesse processo a transferência de

componentes entre as fases se baseia em três diferentes mecanismos: mecanismo estérico, mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos (NASCIMENTO *et al*, 2014).

O processo de adsorção é uma das tecnologias que podem ser utilizadas no processo de separação de CO₂. A aplicação desta tecnologia leva em consideração algumas características do adsorvente, tais como: alta capacidade de adsorção, alta seletividade, boas propriedades mecânicas, facilidade de regeneração e que, mantenha-se estável para ser utilizados em repetidos ciclos de adsorção/dessorção). Este pode ser conduzido de duas maneiras distintas, dependendo da natureza das forças envolvidas entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, denominados de adsorção química e adsorção física (DANTAS, 2009).

2.6 COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES TECNOLOGIAS

Conforme citado, existem diferentes tecnologias para a separação das moléculas de CO₂ presente no gás natural e cada uma apresenta suas peculiaridades. Abaixo, seguem algumas vantagens e desvantagens das principais tecnologias de separação de CO₂.

Absorção – É a tecnologia bastante utilizada no processo de separação misturas gasosas, podendo ser utilizados solventes químicos e físicos. A força motriz do processo de separação é a diferença de concentração do soluto na fase gasosa e a do gás em equilíbrio com o líquido (interface das duas fases). Ressalta-se que antes da introdução da tecnologia de separação por membranas na separação do CO₂ presente no gás natural, a tecnologia de absorção era a tecnologia padrão.

Vantagens – Apresenta alta eficiência, tecnologia madura, pode ser utilizadas em condições operacionais com baixas concentrações de CO₂. Alguns solventes apresentam baixo custo, facilidade de regeneração do absorvente.

Desvantagens – Altas taxas de recirculação do solvente, Há forte tendência a corrosão nas unidades, podem haver perdas de CH₄ e de solvente, pode haver formação de produtos indesejáveis (reações indesejadas), requer grandes áreas para as unidades, utilização de calor para a regeneração do absorvente, utilização de altos volumes de solventes, presença de impurezas, tais como o NO_x e SO_x, bem como a presença de moléculas de CO₂ em excesso podem degradar os solventes (custos com reposição de solventes).

Adsorção – A força motriz para esse processo é a diferença de concentração do componente entre o fluido e a superfície do adsorvente. Não é utilizada atualmente no Brasil para a separação do CO₂ do gás natural em plataformas FPSO.

Vantagens - Alta capacidade e durabilidade dos materiais adsorventes, facilidade para regeneração do adsorvente, requer baixo consumo energético no processo de dessorção.

Desvantagens – Baixa seletividade ao CO₂, limitado a baixas temperaturas, baixas capacidades de adsorção em baixas pressões, há presença de moléculas de água e outros gases na carga é prejudicial ao processo (competem com o CO₂ pelos sítios de adsorção), pouco desenvolvida na área de separação do CO₂ no gás natural, os adsorventes vão perdendo sua capacidade de adsorção com os números de ciclos adsorção/dessorção,

Membranas – O processo de separação por membranas vem sendo utilizado no processo de separação do CO₂ presente no gás natural em águas ultraprofundas no Brasil. A força motriz é a diferença de Pressão (pressão parcial dos componentes – potencial químico) nas diferentes fases.

Vantagens – Ausência de partes móveis (equipamentos dinâmicos), baixo impacto ambiental (ausência de solventes), baixo investimento de capital facilidade de instalação, confiabilidade, facilidade de instalação de membranas tecnologicamente mais novas nos equipamentos existentes (adequação), facilidade de operação, facilidade de *scale-up*, flexibilidade, mínimo de hardware associado, mínimo de utilidades requeridas, poucos equipamentos associados, peso e áreas reduzidos (*footprint*).

Desvantagens – Cargas isentas de particulados e líquidos arrastados, devido a sua natureza modular (há pouca economia de escala associada a instalações maiores), temperatura de tratamento não elevada, pode haver processos em que seja necessária demanda energética para a compressão do gás, tempo de vida útil curto-médio, em pressões muito elevadas podem reduzir o desempenho, relação permeabilidade/seletividade.

Através da Figura 2.10, exposta em tópico anterior (separação de CO₂ por membranas poliméricas), observou-se que o processo de separação por membranas pode ser aplicado quando se tem altas concentrações de CO₂ (%mol) no gás natural. Sabe-se, também, que à medida que o CO₂ vai sendo reinjetado no reservatório (EOR) ocorre uma variação na concentração de CO₂ em função do tempo. As plantas contendo módulos de separação por

membranas são mais adaptáveis a estas variações do que as plantas contendo unidades de separação por aminas (ROCHA, 2015).

A Tabela 2.1 apresenta algumas informações (agente separador, seletividade e potência) de algumas tecnologias de separação de CO₂ do CH₄.

Tabela 2.1 – Diferentes tecnologias de separação para o CO₂/ CH₄.

Tecnologia para separação (CO₂/CH₄)	Agente separador	Seletividade (α_{CO_2/CH_4})	Potência (SP_{CO_2/CH_4})
Absorção química	Líquido absorvente	860	3300
Absorção física	Líquido absorvente	318	1900
Adsorção	Sólido adsorvente	2-8,5	6-22
PSM	Membrana	15-20	20-40

(SP_{CO_2/CH_4}) calculado para a remoção do CO₂ de um gás de alimentação contendo 5% até atingir o teor de 2%.

Fonte: adaptado de RUFFORD *et al.*, 2012.

Através dos dados observados na Tabela 2.1 é possível inferir que a tecnologia de separação por membranas para a separação do CO₂ presente no gás natural *offshore* é mais adequada do que às de adsorção, absorção física e química. Pois, o consumo energético é baixo e a seletividade é relativamente alta, ou pelo menos, o suficiente para atender as necessidades nas instalações (ROCHA, 2015).

Com o intuito de obter informações de diferentes tecnologias de separação do CO₂ do gás natural; SANTOS (2014) buscou na literatura dados sobre condições operacionais e os organizou em uma tabela. A Tabela 2.2 apresenta os dados de diferentes condições operacionais para algumas tecnologias.

Observa-se que a absorção química com aminas (MEA, DEA e MEA/DEA), a criogenia, as membranas orgânicas e as centrifugas a gás podem ser utilizadas em processos com elevados teores de CO₂ no gás natural, como no caso do processo de exploração do gás natural da região do Pré-sal brasileiro. Entretanto, a faixa de valores da pressão de alimentação varia entre as técnicas. Ademais, outros fatores precisam ser levados em consideração na seleção da técnica a ser utilizada, tais como: temperatura de trabalho, faixa de pureza de CO₂ na extração e remanescente no gás natural. Para a seleção adequada da tecnologia de separação de CO₂ presente no gás natural, além dos fatores operacionais, faz-se necessário levar em consideração os custos (inicial e operacional), eficiência e espaço físico.

Tabela 2.2 – Diferentes condições operacionais para algumas tecnologias de separação de CO₂.

Tecnologias	Componentes	Proporção	Pressão (bar)	Temp. (°C)	Faixa de CO ₂ (conc. Inicial)	Faixa de pureza de CO ₂ (extração)	Faixa de resíduos de CO ₂	Ref.
Absorção química: Aminas	MEA	0,3-0,35mol/1mol de amina (ácido com 20% de CO ₂)	50-70	30-60	70%	<60%	2%(até 50 ppmv)	[13,30, 43 e 45]
	DEA	0,35-0,82mol/1mol de amina (ácidos com 20% de CO ₂)						
	MEA/DEA	(5%+5%+90 H ₂ O)/1 mol de amina(ácidos com 20% de CO ₂)						
Absorção física	Selexol	X	10-35	25	40%		50 ppmv	[23]
	Carbonato de polipropileno	100%	50-70	30-50		80-95%	3%	
Destilação criogenica	MEA	X	20-100	<60 (materiais limitados)	90%		1-2%	[5]
	Zeólitos							
Membranas orgânicas	Seletividade para membranas							
	Poliamidas	CH ₄ 18,9%	27,8-96,53	>500 (acima provoca degradação)	3-70%	10%	50 ppmv	[39]
	Policarbonato							
Membranas inorgânicas	Acetato de celulose	CO ₂ 91,1%						
	Carvão nanoporoso	X						
Peneiras moleculares	Cerâmicas	X						
	X	X	13,8-55,16	4,44-37,78	10-45		50 ppmv	[13,27]
Centífuga a gás	²³⁸ U ₆ CO ₂	X	100					
	²³⁵ U ₆ CH ₄		70	46,8	10-70%			[46,29]

Fonte: SANTOS, 2014.

A tecnologia de separação de absorção por aminas foi utilizada por muitos anos no processo de separação de CO₂ do gás natural *offshore*, sendo considerada a tecnologia padrão. Entretanto, devido as novas condições operacionais, peculiares aos processos exploratórios de petróleo e gás natural em águas ultraprofundas, houve a necessidade de substituir a referida tecnologia pela de separação por membranas. Neste sentido, será feita uma comparação entre essas duas tecnologias de separação de CO₂.

O Quadro 2.2 mostra uma comparação entre processos de separação dos gases ácidos do gás natural por absorção por aminas e por membranas.

Quadro 2.2 – Comparação entre as tecnologias de absorção por aminas e membranas.

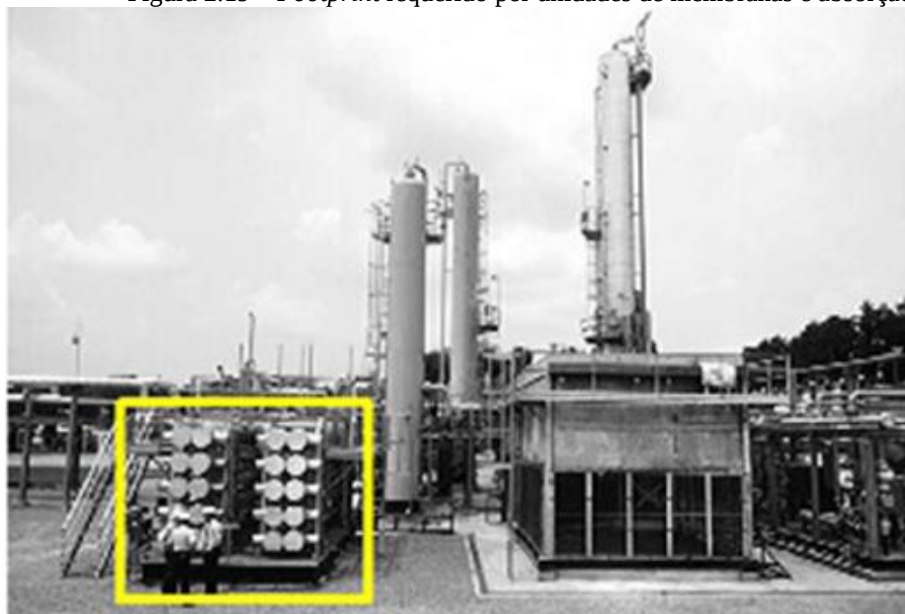
	Aminas	Membranas
Questões operacionais		
Familiaridade dos usuários	Familiar	Relativamente nova
Perdas de hidrocarbonetos	Baixas	Dependem das condições operacionais
Atendem a especificação de CO ₂ ?	Sim	Não para concentrações menores do que 2%
Atende à especificação de H ₂ S	Sim	As vezes
Consumo de energia	Moderado a alto	Baixo, a menos que use recompressão
Custo operacional	Moderado	Baixo a moderado
Custo de manutenção	Baixo a moderado	Baixo, a menos que use recompressão
Facilidade de operação	Complexa	Simples
Impacto ambiental	Moderado	Baixo
Presença de água	Gás saturado	Gás desidratado
Custo de capital		
Tempo de entrega	longo	Curto (estrutura modular)
Tempo de instalação	Longo	Curto (equipamentos em <i>skids</i>)
Custos de pré-tratamento	Baixos	Baixos a moderados
Compressão (reciclo)	Não utiliza	Depende das condições operacionais

Fonte: MEDEIROS *et al.*, 2009.

Para fins comparativos entre o espaço físico ocupado pelas duas tecnologias apresenta-se a Figura 2.19. Observa-se, em destaque à esquerda, o módulo de membranas e

estas podem ser espiraladas ou em fibras ocas. As unidades contendo as membranas possuem um *footprint* muito menor do que o de uma planta de separação que utiliza a tecnologia convencional da absorção química (a direita). Ressalta-se que o espaço necessário para acomodar todos os equipamentos utilizados na separação de CO₂ por absorção química não está disponível, normalmente, em uma FPSO.

Figura 2.19 – *Footprint* requerido por unidades de membranas e absorção.



Fonte: RATHMANN, 2017.

A Figura 2.20: (a) Módulo compacto desenvolvido pela UOP (UOP Separex™) e (b) elemento utilizado no módulo. Este módulo de membranas pode ser instalado em uma FPSO, como as que atuam nos campos de produção de óleo e gás do Pré-sal.

Figura 2.20 – (a) *Skids* com módulos de membranas do tipo UOP Separex™ e (b) elemento utilizado no carregamento de gás de um módulo de membrana.



(a)



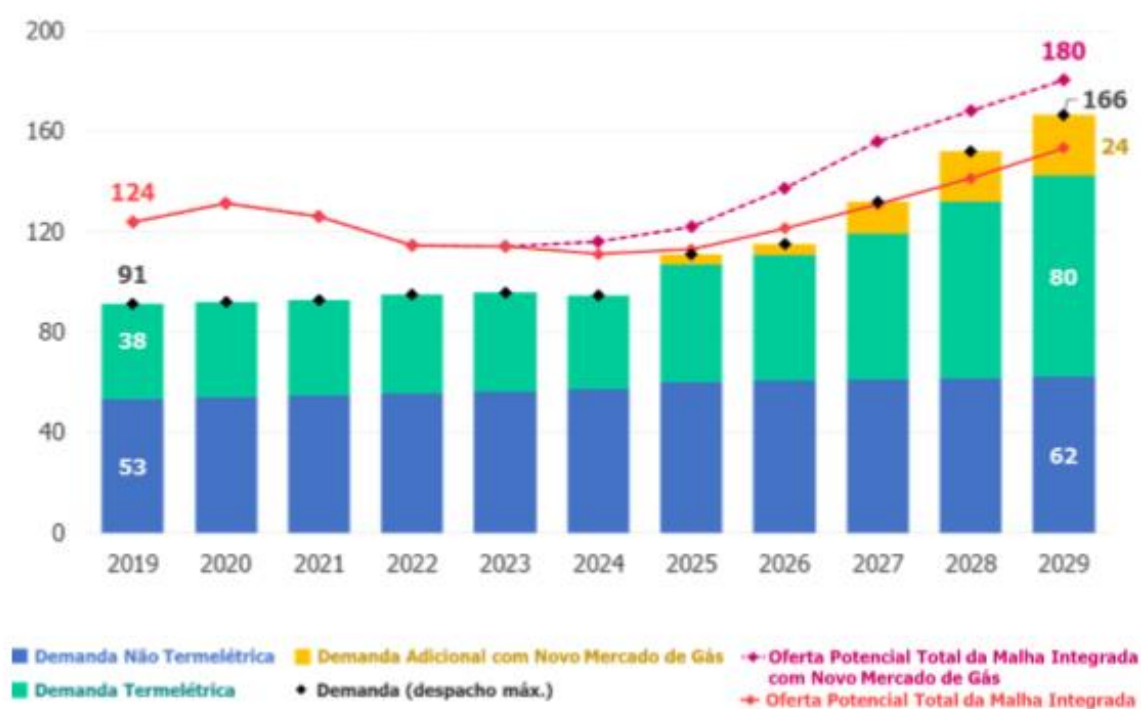
(b)

Fonte: www.uop.com

2.7 ASPECTOS ECONÔMICOS DAS TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO₂

A previsão do Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE (realizado pelo Ministério das Minas e Energia) para o balanço entre oferta e demanda do gás natural até 2029 é mostrado na figura 2.21. Destaca-se que na elaboração do PDE foram considerados dois parâmetros para a apresentação da curva de oferta e demanda: (1ª) Considera o programa Novo Mercado de Gás e (2ª) não considera o programa.

Figura 2.21 – Previsão do balanço de demanda e oferta do gás natural do Brasil.



Fonte: MME, 2020.

Observa-se que a partir de 2025 o país possivelmente terá uma demanda superior a oferta de gás natural. Desta forma, tornam-se necessários investimentos na cadeia produtiva do gás natural; onde se deve levar em consideração, a importância da exploração e produção do gás natural presente nos reservatórios do Pré-sal. Destaca-se que nesses investimentos devem ser considerados os aspectos técnicos, econômicos e socioambientais (MME, 2020).

Conforme citado, a remoção do CO₂ presente no gás natural produzido em águas ultraprofundas é essencial para atender as especificações exigidas e, conseqüentemente, atender as demandas do mercado. Nesse sentido, tornam-se necessários investimentos nas plantas de separação de CO₂. Em um projeto de investimento, há riscos e incertezas e

conduzi-lo é uma tarefa extremamente árdua. Geralmente, em um projeto de investimentos na área de exploração e produção de óleo e gás torna-se necessário avaliar diversos parâmetros econômicos, tais como: ABEX (Abandonment Expenditure), CAPEX (Capital Expenditure), OPEX (Operational Expenditure), Fluxo de Caixa Livre, Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR), Taxa Mínima de Atratividade (TMA) e Break-Even.

Devido a complexidade e ao número de parâmetros envolvidos em uma avaliação econômica de novos investimentos na referida área; nesse trabalho, foi realizado apenas uma estimativa de custos referentes a duas configurações (duplo estágio e triplo estágio) do processo de separação por membranas e fazer um comparativo com outras tecnologias de separação de CO₂.

CAPÍTULO 3- METODOLOGIA

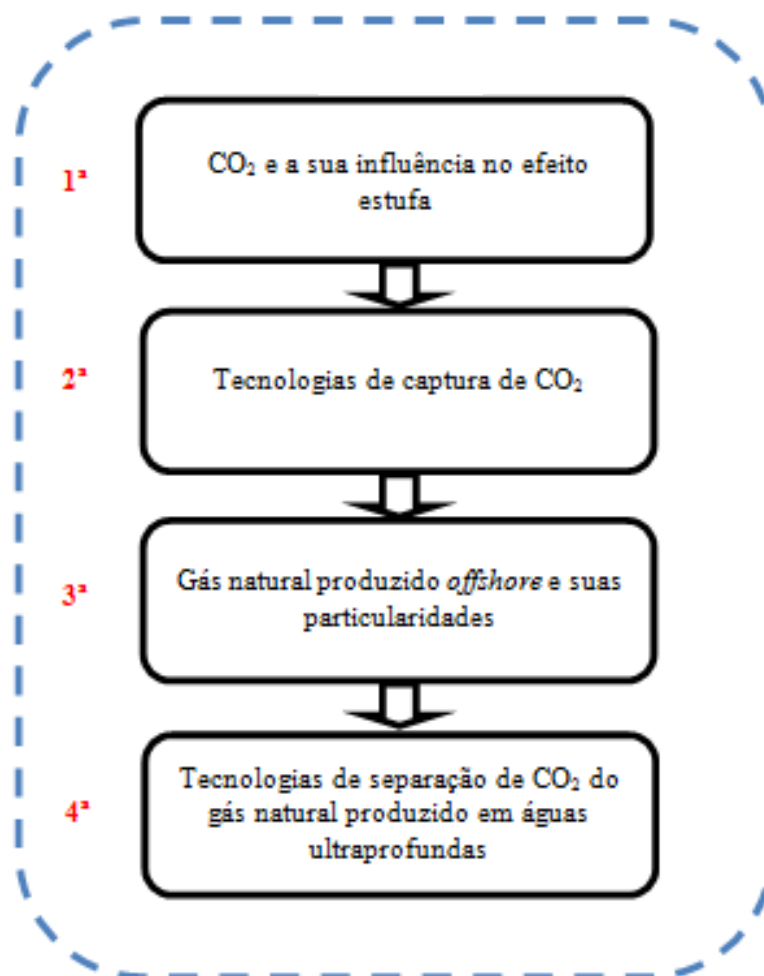
Neste trabalho procurou-se estudar a importância do processo de separação do CO₂ do gás natural produzido em águas ultraprofundas no Brasil, buscando relacionar aspectos de exploração e produção, ambiental e técnico-econômico. Buscou-se na literatura os diversos métodos utilizados para separação do CO₂ industrialmente e avaliou-se os que seriam mais aplicados a situação do Pré-sal, apresentando vantagens e desvantagens. Para alcançar objetivos definidos a metodologia adotada nesse trabalho foi dividida em quatro etapas que serão apresentadas a seguir:

3.1- PRIMEIRA ETAPA – LEVANTAMENTO DAS TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO₂

Inicialmente, realizou-se um levantamento bibliográfico sobre as diferentes tecnologias de separação de CO₂ utilizando o site de busca Google. Este levantamento inicial teve como objetivo obter referências bibliográficas (Teses, Dissertações, Trabalhos de Conclusão de Curso, artigos, etc.) que levassem ao entendimento sobre as diferentes tecnologias de separação de CO₂ (pós-conversão/ pós-combustão, pré-conversão/pré-combustão, oxi-combustão e *lopping* químico). Nesse sentido, foram utilizadas diferentes palavras-chaves, isoladas e combinadas, em português e inglês. Em um segundo momento, procurou-se buscar referências que continham informações sobre o gás natural produzido em águas ultraprofundas e as suas particularidades, tais como composição, teor de CO₂, poder calorífico, especificações de comercialização e as técnicas de separação de CO₂ mais adequadas para a separação desse contaminante presente no gás natural produzido *offshore*.

A Figura 3.1 mostra um fluxograma simplificado ilustrando esquematicamente os aspectos relacionados nessa etapa.

Figura 3.1 – Fluxograma simplificado na primeira etapa.



Fonte: Elaboração do próprio autor

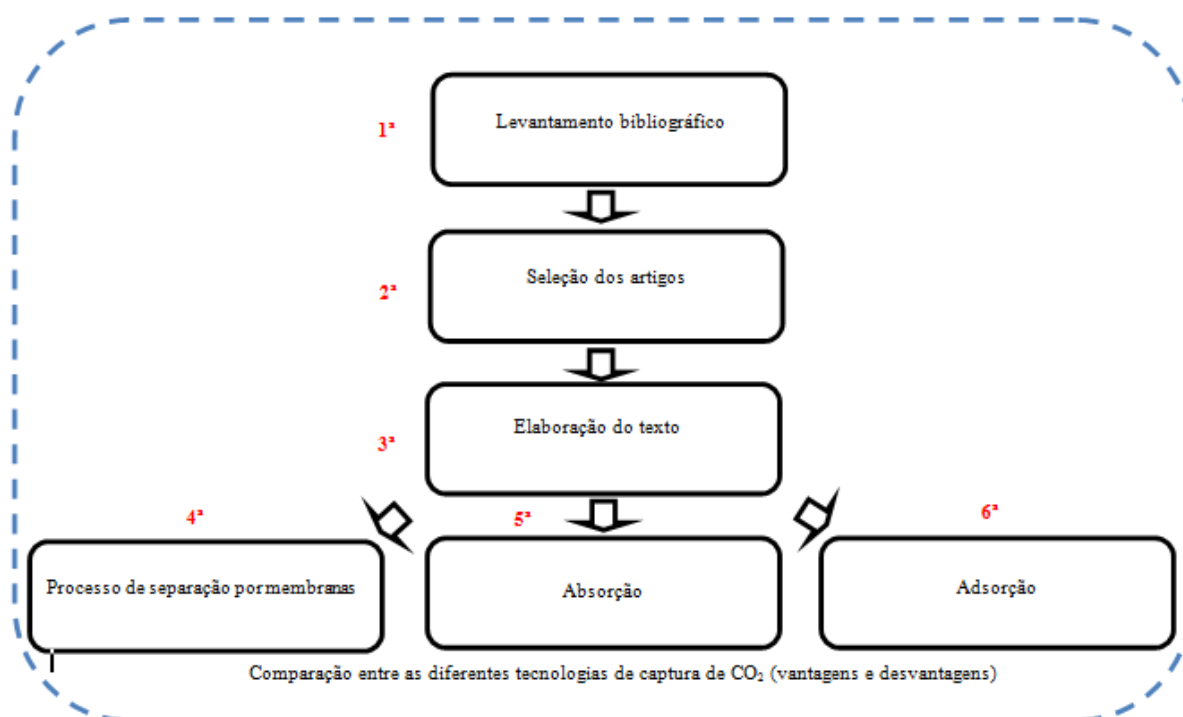
3.2- SEGUNDA ETAPA – TECNOLOGIAS APLICADAS OFFSHORE

Após a primeira etapa, procurou-se buscar na literatura artigos acadêmicos que estivessem relacionados com as tecnologias de separação de gases ácidos (CO_2 e H_2S) do gás natural que são mais utilizadas industrialmente: Absorção, adsorção e separação por membranas. Para este fim, utilizou-se o site Sciencedirect.com, onde dezenas de palavras-chaves foram utilizadas isoladas e combinadas. Seguem, como exemplos, algumas palavras-chaves utilizadas nesse levantamento: Carbon dioxide capture, CO_2 recovery, CO_2 sequestration, Technologies AND CO_2 capture, membranes AND CO_2 capture, absorption AND CO_2 capture, adsorption AND CO_2 capture, natural gas AND CO_2 separation, natural gas AND CO_2 , natural gas AND ultra-deepwater, natural gas AND pré-salt, pré-salt AND membranes separation CO_2 , natural gás AND pollutants

Posterior a esse levantamento, realizou-se uma busca mais refinada, no Google acadêmico e no siencedirect.com, sobre o processo de separação por membranas. Este teve como objetivo obter informações sobre classificações, aplicações e mecanismos de transporte. Mediante ao material levantado e selecionado, procurou-se discorrer sobre o assunto.

A Figura 3.2 mostra um fluxograma simplificado ilustrando os aspectos abordados na segunda etapa do projeto.

Figura 3.2 – Fluxograma simplificado ilustrando a segunda etapa do desenvolvimento do projeto.

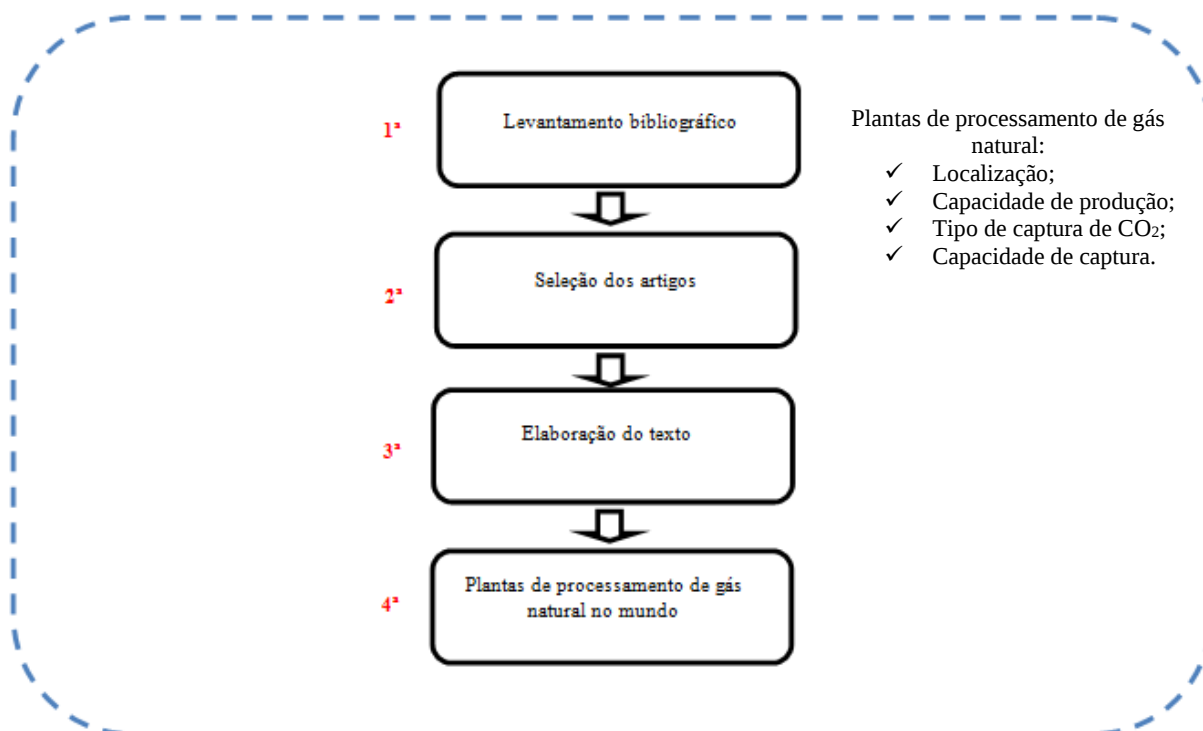


Fonte: Elaboração do próprio autor.

3.3- TERCEIRA ETAPA – ASPECTOS TÉCNICOS E ECONÔMICOS

Nessa etapa buscou-se informações na literatura sobre plantas de processamento de gás natural, visando obter dados sobre: localização, capacidade de produção, tipo de separação de CO₂ que utiliza, tipo de destinação e capacidade de captura de CO₂. Aspectos econômicos também foram buscados na literatura e procurou-se obter informações sobre comparativos entre as técnicas de separação por absorção e por membranas. A Figura 3.3 mostra o fluxograma relativo a essa etapa do projeto.

Figura 3.3 – Fluxograma simplificado mostrando a terceira etapa do projeto.



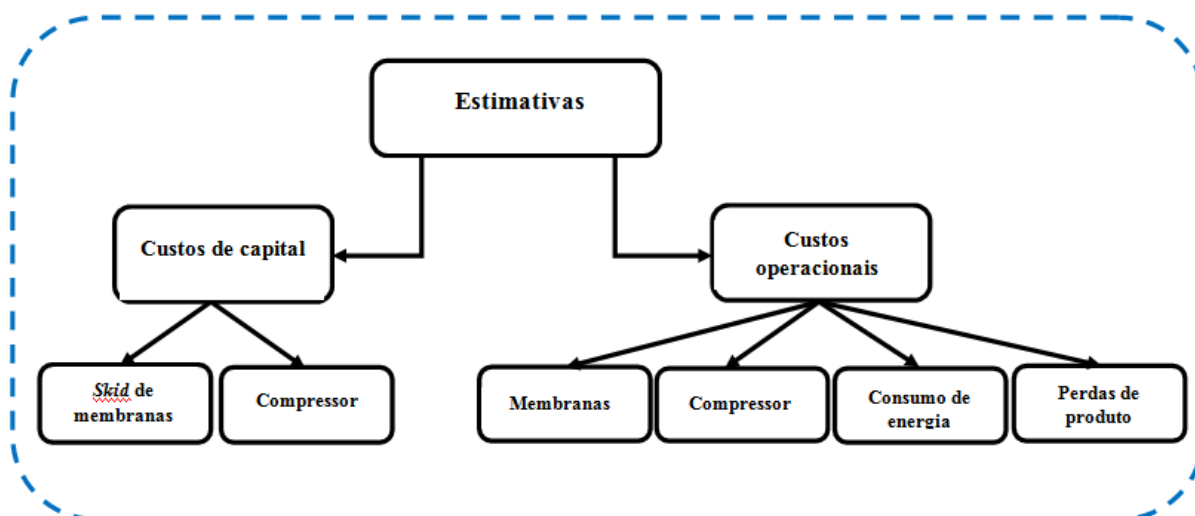
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.4- QUARTA ETAPA – ANÁLISE DE CUSTOS

Nessa etapa realizou-se uma estimativa de custos da tecnologia de separação de CO₂ do gás natural por permeação em membranas em um sistema com dois e com três estágios. Os seguintes aspectos foram abordados: Custo de capital do *skid* de membranas, custo de capital do *skid* do compressor do sistema de separação, custos operacionais (manutenção do compressor, manutenção e substituição de membranas, consumo de energia do compressor e perda de produto - gás natural no permeado, corrente rica em CO₂).

A Figura 3.4 mostra um fluxograma simplificado ilustrando os aspectos abordados nessa etapa.

Figura 3.4 – Estimativa de custos das configurações estudadas do processo de separação por membranas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com o intuito de avaliar as estimativas dos custos das duas configurações (dois estágios e três estágios) do processo de separação por membranas foram realizadas algumas considerações.

3.4.1 – Considerações sobre as estimativas realizadas

Considerou-se que a plataforma tinha a capacidade média de produção 150 mil barris por dia; o volume extraído de gás natural seria de 6 milhões de metros cúbicos por dia (6 MMm³/dia) e que o teor de CO₂ presente no gás natural seria de 30%. A seguir serão apresentadas as considerações e procedimento adotados para a avaliação sobre estimativas de custos com as duas configurações estudadas.

Para o sistema contendo dois estágios de separação por membranas:

- (a) Estimativa do custo de capital para o *skid* das membranas - A estimativa baseou-se em RATHAMANN, R. (2017). O autor dimensionou módulos de membranas para diferentes cenários variando as capacidades de produção da plataforma, teores de CO₂, custos das membranas (US\$/ m²), utilizou dados referentes as membranas (especificações) do sistema UOP SeparexTM e as exigências e especificações do gás natural comercializado; através de simulação de software de processo calculou o valor dos *skids* de membranas adequados para cada cenário. No presente trabalho, realizou-se uma estimativa do custo do *skid* de membranas através da

interpolação dos dados obtidos do autor (150 mil barris por dia, 10 % e de 45% de CO₂ presente no gás natural e considerando o custo da membrana de US\$ 400/m²).

- (b) Estimativa do custo de capital para o compressor – Baseou-se na interpolação dos valores obtidos pelo autor (150 mil barris por dia, 10 % e 45% de CO₂ presente no gás natural com o custo da membrana de US\$ 400/m²).
- (c) Estimativas dos custos operacionais - Os custos operacionais relativos ao compressor correspondem a 5% do custo de capital do *skid* de compressão; Os operacionais relativos as membranas correspondem a 20% do custo de capital do *skid* de membranas; o custo relacionado ao consumo de energia foi calculado através de interpolação dos dados obtidos pelo autor e a perda de produto no permeado foi calculada através das composições apresentadas nas correntes nas diversas etapas do processo de separação (Figura 4.5).
- (d) Em um primeira análise considerou-se que o preço do gás natural especificado seria de \$ 10,00 por milhões Btu (\$10,00/ MMBtu). Posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento para o preço do gás natural variando (1, 2, 3, 4, 5,6, 7, 8. 9, 10, 15, 20, 25 e 30 - \$/ MMBtu)

Com os valores obtidos estimou-se o custo do processo (CP), que foi calculado pela soma do custo de capital total com os custos operacionais dividida pelo fluxo de gás de produto, conforme mostrado abaixo:

$$\text{Custo do Processo (CP)} = \frac{(\text{custo de capital total} + \text{custo operacional})}{\text{fluxo de produto}}$$

Para o sistema contendo três estágios de separação por membranas:

- (a) Estimativa do custo de capital para o *skid* das membranas e para o compressor – Para esta configuração considerou-se que há uma redução da área da membrana requerida para o referido processo. Segundo SPILMMAN (1995), há uma redução de 15% de custo de capital do *Skid* de membranas para as mesmas condições de fluxo de alimentação e teor de CO₂, quando se compara o processo de três estágios com o de dois estágios (Figura 4.5).
- (b) Estimativas dos custos operacionais – Foram realizadas de forma semelhante a configuração anterior, baseando-se nos percentuais adotados para a manutenção de membranas e do compressor; as perdas de produto e o consumo de energia foram calculados baseados nas informações apresentadas nas correntes do

processo (Figura 4.5). Após a obtenção dos custos estimados entre as duas configurações adotadas, realizou-se um comparativo entre elas e buscou-se na literatura alguns resultados de tecnologias de separação de CO₂.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SEPARAÇÃO DE CO₂ EM PLANTAS DE PROCESSAMENTO DE GAS NATURAL

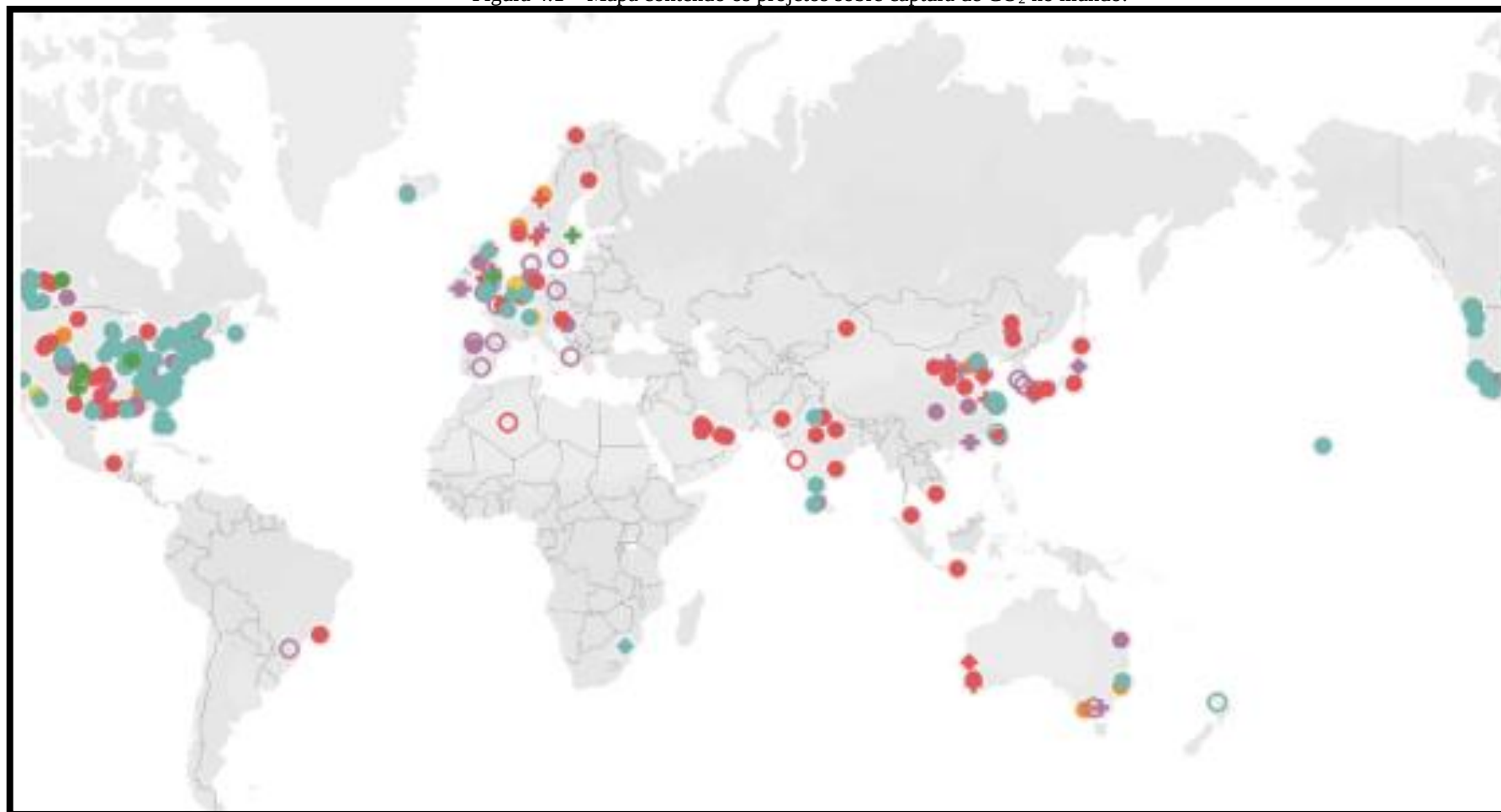
Mediante as metas internacionais de redução de gases do efeito estufa, várias empresas no mundo se preocupam cada vez mais em reduzir a emissão e/ou capturar moléculas de CO₂, utilizando nas suas unidades diferentes tecnologias. Nesse sentido, existem diversos acordos internacionais e projetos que estão relacionados à captura, transporte, armazenamento e reutilização do CO₂ (ARAÚJO E MEDEIROS, 2017).

A Figura 4.1 mostra um mapa que inclui diferentes projetos relacionados à problemática do CO₂ no mundo. Este mapa apresenta 306 ícones (atualizado em 2018) que representam projetos de captura de CO₂, divididos em cinco áreas distintas: Empresas de produção de energia, industrial, BECCS (bioenergia com captura de carbono), captura direta do ar e utilização do CO₂. Ressalta-se que há a presença de 9 centros de pesquisas; geralmente, esses centros podem utilizar diferentes tecnologias relacionadas ao estudo da mitigação de CO₂ na atmosfera (BURNS, 2018).

No mapa é possível observar o status de cada projeto (planejamento, construção, operacional e concluído). Os projetos que são designados como concluídos representam aqueles que já foram executados por um período, mas foram desativados.

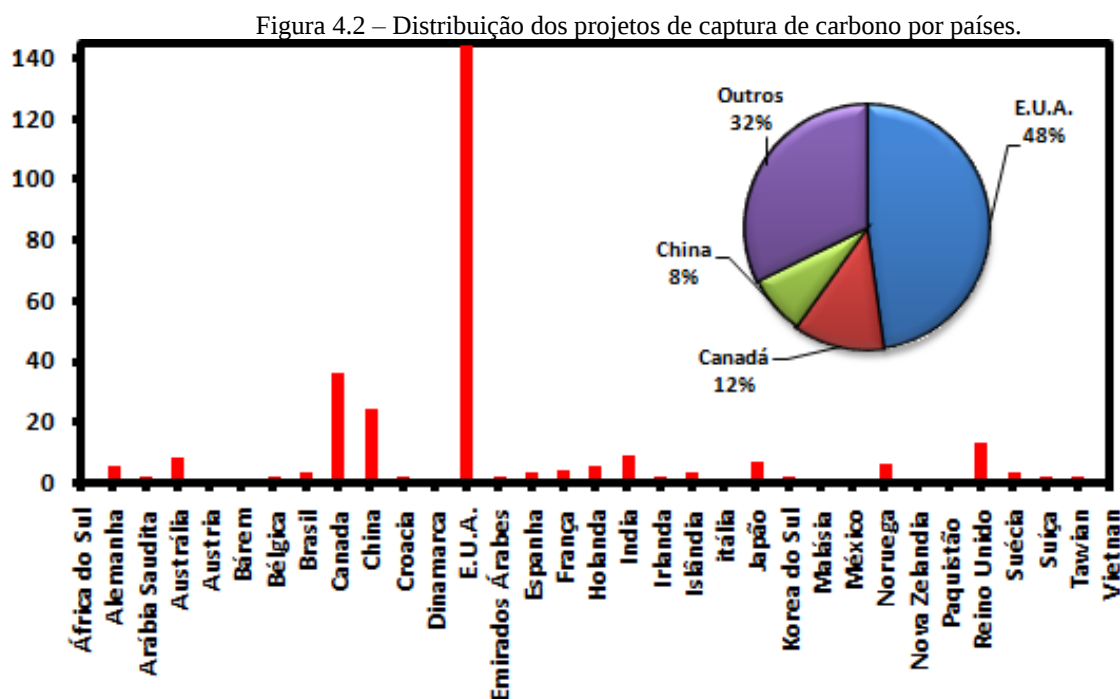
As empresas de produção de energia possuem projetos de captura de carbono em todo o mundo, esses variam desde escala piloto à industrial. Para enfatizar a importância da inserção das tecnologias de captura de CO₂ na referida área, cita-se os E.U.A. como exemplo de um país que possuem diversos projetos. Nesse país há emissões significativas de CO₂ oriundas de diversas fontes, incluindo aproximadamente 2000 usinas de gás natural que não utilizam processos de captura de carbono. Projeções demonstram que novas usinas poderão entrar em funcionamento em um futuro próximo e, provavelmente vão emitir CO₂ para atmosfera contribuindo para o aumento da concentração GEEs na troposfera. Dessa forma, para os E.U.A. alcançar as metas de redução de carbono, as plantas industriais que serão construídas terão que possuir unidades contendo tecnologias de captura de CO₂ e, as já existentes, tenderão a ser readaptadas. (BURNS,2018).

Figura 4.1 – Mapa contendo os projetos sobre captura de CO₂ no mundo.



Fonte: (BURNS, 2018).

A Figura 4.2 apresenta um gráfico de colunas relacionando o número de projetos por países em todo o mundo.



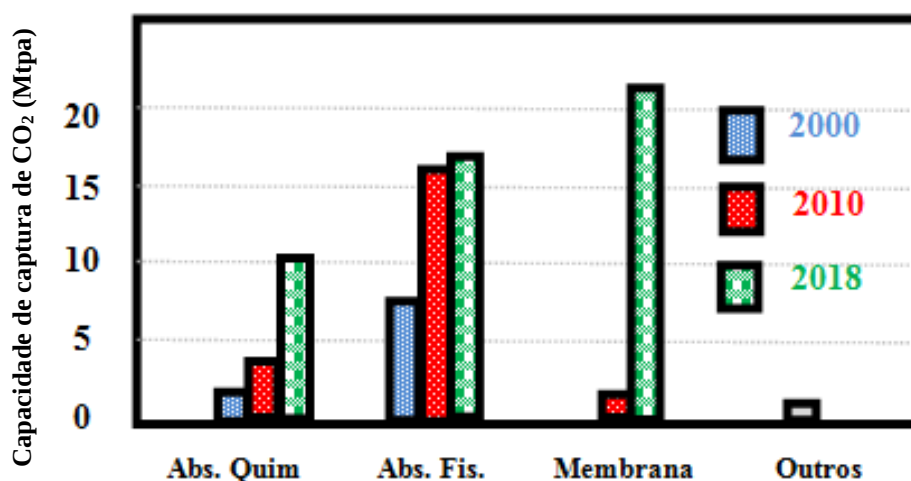
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observa-se que o E.U.A. é o país que, disparadamente, possui o maior número de projetos relacionados a captura de CO₂ (144 ~ 48% do total). Em segundo lugar vem o Canadá com (36 ~12% do total) e na terceira posição está a China (24 ~8% do total). Destaca-se que dos projetos listados, aproximadamente 114 estão em escala piloto e 35 já foram concluídos. Destaca-se que no Brasil há projetos de captura de CO₂ em diversos segmentos industriais. Contudo, o volume de captura é considerado pequeno, com exceção de três projetos que são considerados de grande porte.

Atualmente há grandes projetos de captura de CO₂, aplicados em grande escala nos mais diferentes segmentos (gaseificação de carvão, produção de hidrogênio, produção de fertilizantes, produção de aço e ligas metálicas, geração de energia e processamento de gás natural). Ressalta-se que dentre os diversos segmentos, o de processamento de gás natural representa o que realiza o maior volume de captura de CO₂ desde 2000 até 2018. Segundo ARAÚJO E MEDEIROS (2017) a capacidade de captura de CO₂ proveniente das plantas de processamento de gás natural se mantiveram praticamente constante no período de 2000 a 2009, tendo um aumento significativo no ano de 2010. A partir deste ano houve um aumento de aproximadamente cinco vezes do valor da quantidade de CO₂ capturado. As tecnologias de

separação de CO₂ mais utilizadas nas plantas de processamento de gás natural no período de 2000 a 2010 foram a absorção física (primeira posição) e a absorção química. A Figura 4.3 mostra a quantidade de CO₂ capturada através das tecnologias citadas.

Figura 4.3 – Capacidade de captura de CO₂ para as tecnologias de absorção física, absorção química e membranas em processamento de gás natural.



Fonte: adaptado de ARAÚJO E MEDEIROS, 2017.

Observa-se que em 2000 a tecnologia de separação dominante era a de absorção física e, em segundo lugar, a tecnologia de absorção química com uma capacidade de captura bem menor do que a de absorção física. Em 2010, observa-se novamente que a tecnologia de absorção física foi a mais utilizada seguida pela absorção química; contudo, os valores de CO₂ capturados por essa tecnologia foram maiores e surge um pequeno percentual, comparado com as outras duas tecnologias, capturado pela permeação por membranas.

O aumento da tecnologia de permeação por membranas em 2010, se deve ao fato do surgimento e exploração de reservas de gás natural (não convencionais) contendo altos teores de CO₂, como as presentes em águas ultraprofundas na região do Pré-sal brasileiro que exigem novas tecnologias (ARAÚJO E MEDEIROS, 2017).

No período entre 2010 e 2018, conforme citado, houve um aumento expressivo na produção de gás natural *offshore* em águas ultraprofundas, sendo assim a tecnologia de separação por permeação por membranas ganhou destaque, passando a ser a tecnologia mais utilizada até a presente data, seguida pela absorção física e química. Um fator de importância significativa para o aumento da captura de CO₂ foi o incentivo para realização da separação e captura do CO₂ através de EOR e CCS e a prática de crédito de carbono (ARAÚJO E MEDEIROS, 2017). Estes resultados estão de acordo com Al-Mamoor *et al.* (2017), que

afirmam que a tecnologia de separação por absorção é bastante utilizada nas indústrias químicas e de petróleo e gás, sendo a absorção física mais aplicada industrialmente nos processos de pré-combustão e a absorção química nos processos de pós-combustão.

Segundo TURAN (2020), atualmente há 19 instalações (projetos) no mundo que realizam o processo de captura e armazenamento de CO₂ em grande escala. Deste quantitativo, 10 instalações estão relacionadas a plantas de processamento de gás natural e capturam cerca de 20 milhões de toneladas por ano de CO₂. Destaca-se que duas estão diretamente relacionadas ao GNL (Snøhvit, Noruega e Gorgon, Austrália). Ademais, existem projetos emergentes, em expansão, baseados em captura em GNL no Qatar, Austrália e nos E.U.A. Na Malásia a JOGMEG e JX Nippon também assinaram acordos, no início do corrente ano, para a exploração e utilização da captura e armazenamento de CO₂ em campos de produção desta região, que possuem gás natural com elevado teor de CO₂.

A Tabela 4.1 mostra alguns projetos de captura de CO₂ em grande escala aplicados em processamento de gás natural (*onshore* e *offshore*), com informações sobre o tipo de tecnologia utilizada e a destinação do CO₂ capturado.

Tabela 4.1 – Projetos de captura de CO₂ em plantas de processamento de gás natural.

Projeto (País)	Tecnologia de separação	Armazenamento (capacidade)
Shute Creek (U.S.A.)	Separação criogênica	EOR (6-7 Mtpa)
Century Plant (U.S.A.)	Absorção física	EOR (8,4 Mtpa)
Val Verd Plant (U.S.A.)	Absorção física	EOR (1,3Mtpa)
Lost Cabin Gas (U.S.A.)	Absorção física	EOR (0,9 Mtpa)
Sleipner (Noruega) <i>offshore</i>	Absorção química	Deep saline (0,85Mtpa)
In Salah (Argélia)	Absorção química	Deep saline (concluído)
Uthmaniya(Arábia Saudita)	Absorção química	EOR (0,8 Mtpa)
Snøvit (Noruega) <i>offshore</i>	Absorção química	Deep saline (0,7 Mtpa)
Gorgon Carbon Dioxide Injection (Austrália) <i>offshore</i>	Absorção química	EOR (4 Mtpa)
Petrobras – Bacia de Santos (Brasil) <i>offshore</i>	Membranas	EOR (1Mtpa)

Fonte: MIT (2016) ; U. S. ENVIRONMENTAL AGENCY *et al.*, 2017

Observa-se que a tecnologia mais difundida em plantas de processamento de gás natural nos grandes projetos de captura e armazenamento de CO₂ (*onshore* e *offshore* convencionais) é a de absorção química e, em segundo lugar encontra-se a absorção física. Segundo ADU *et al.* (2018), a tecnologia de separação de CO₂ por absorção química é bastante utilizada industrialmente, devido à grande seletividade do solvente químico e, cabe destacar, que nesse sentido vários estudos vem sendo realizados para melhorar o processo absorção/ dessorção das moléculas do solvente (recuperação do solvente). Contudo, para plantas de processamento de gás natural que operam em águas ultraprofundas, como as FPSOs que operam em diversos campos presentes na bacia de Santos, a tecnologia de separação por membranas é a mais adequada devido a fatores já citados anteriormente, tais como: unidades reduzidas, baixo peso e elevados teores de CO₂ nos reservatórios.

Dentro os projetos citados o da Bacia de Santos merece destaque. A bacia de Santos é a maior bacia sedimentar *offshore* do Brasil, com uma área total de mais de 350 mil quilômetros quadrados e que se estende de Cabo Frio (RJ) a Florianópolis (SC). Nessa região há diferentes campos de produção de óleo e gás (com diferentes teores de CO₂), pode-se citar como exemplo o campo petrolífero de Lula. Esse campo de exploração é pertencente a um consórcio de empresas e a Petrobras tem participação majoritária. As FPSOs que operam nesse campo possuem unidades de separação de CO₂ que utilizam a tecnologia de sistemas de separação por membranas. Após a separação, o CO₂ é destinado para reinjeção no poço de petróleo, EOR. Destaca-se que o polígono do Pré-sal está delimitado pelas Bacias de Santos e Campos (PETROBRAS, 2020).

4.2 ASPECTOS ECONÔMICOS DAS TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO₂

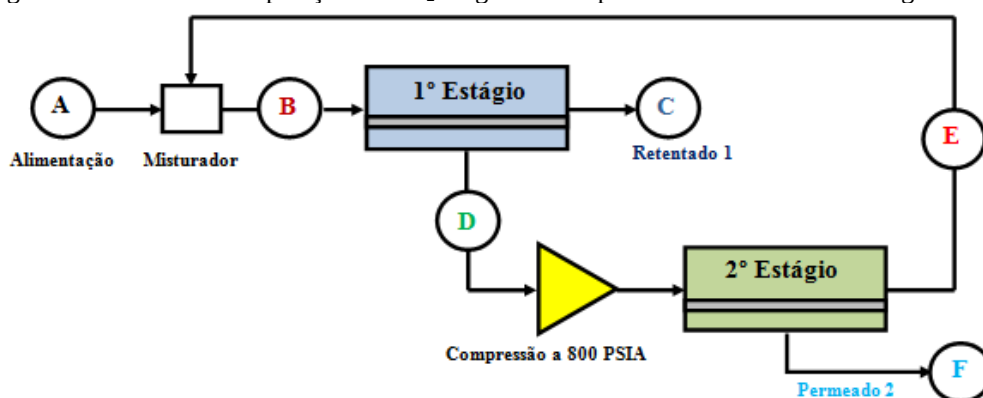
As operações de separação clássicas presentes nos processos químicos industriais consomem uma grande quantidade de energia. Contudo, os processos de separação por membranas podem apresentar uma maior eficiência e podem ser alternativas aos processos de adsorção, absorção e criogenia na separação de CO₂, sob uma avaliação técnico-econômica. Além desta avaliação, devem ser levados em consideração algumas vantagens que os PSMs podem apresentar, tais como: flexibilidade das unidades, facilidade de partida e operação e equipamentos com dimensões reduzidas (HABERT, 2008; MEDEIROS *et al.*, 2019).

Uma etapa essencial na elaboração de projetos de plantas industriais que envolvem processos de separação, inclusive no processamento do gás natural, é o estudo da viabilidade

econômica e está atrelada a avaliação de um número grande de parâmetros. Contudo, estimativas de custos, que são menos complexas e envolvem um número menor de parâmetros, podem ser realizadas para dar um indicativo sobre a viabilidade do projeto. Nesse sentido, SPILMAN (1995) realizou estudos sobre custos em processos de separação de gases envolvendo membranas e outras tecnologias, onde foram incluídos custos de capital, serviços públicos, mão-de-obra, manutenção e valor de produto perdido na corrente do permeado. Foram realizadas considerações tais como, custos dos equipamentos instalados (compressor a gás \$1000/ HP), eletricidade (\$0,06/kWh), preço do gás natural no reservatório (\$1,50/ MMBtu), preço do gás natural (\$5,00/ MMBtu). As estimativas dos custos foram realizadas de forma semelhante às descritas na metodologia deste trabalho.

Existe um número grande de possibilidades de configurações de membranas para separação de gases em misturas gasosas binárias e multicomponentes. Cada tipo de configuração (números de estágios, reciclagem, etc.) influencia diretamente no processo de separação. SPILMAN (1995), afirma que no processo de separação do CO₂ do gás natural com dois estágios em cascata e com reciclagem (cascata ideal), conforme apresentado na Figura 4.4, apresenta um aumento do percentual de produto recuperado (99,2%) e uma diminuição do custo do processo (11% menor) quando comparado com o sistema em um único estágio (produto recuperado = 91,90%)

Figura 4.4 – Sistema de separação do CO₂ do gás natural por membranas em dois estágios com reciclagem.

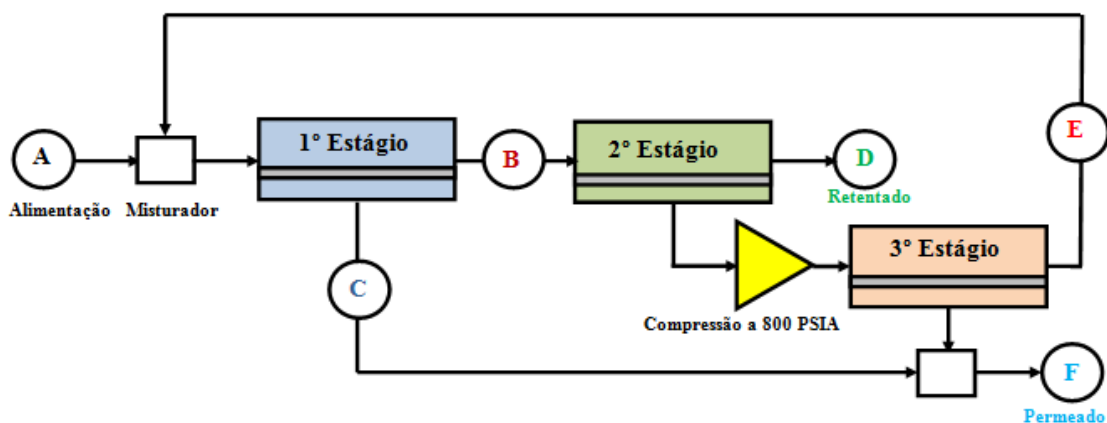


Fonte: Adaptado de SPILMAN, 1995.

As configurações envolvendo multiestágios podem apresentar um aumento na economia do processo, pois membranas com diferentes permeabilidades e seletividades podem ser utilizadas nos diversos estágios. Segundo LEE *et al.* (2018), nos processos

multiestágios o primeiro estágio deve apresentar maior permeabilidade e nos estágios subsequentes maior seletividade, esse arranjo torna o processo mais econômico. SPILMAN (1995) afirma que o processo de separação do CO₂, em altas concentrações, do gás natural com três estágios é mais vantajoso economicamente do que o contendo dois estágios. A Figura 4.5 mostra as configurações realizadas pelo autor para a separação do CO₂, com o teor de 30%, no gás natural.

Figura 4.5 – Sistema de separação por membranas com dois estágios (caso a) e com três estágios (caso b) em cascata para tratamento do gás natural.



Fonte: adaptado de SPILLMAN, 1995.

A função da primeira membrana é a separação de um grande percentual de CO₂ da mistura gasosa antes da cascata de reciclagem em dois estágios. Esse arranjo é utilizado para reduzir os requisitos de compressão do permeado do segundo estágio. Salienta-se que essa configuração é adequada para o tratamento de gás natural em que o teor de CO₂ na alimentação for alto. A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para as correntes envolvidas nas configurações do processo de dois estágios em cascata e com reciclagem (Correntes A, B, D, e F) e de três estágios com reciclagem (correntes A, B, C, D, E e F).

Tabela 4.2 - Diferentes composições de CO₂ e CH₄ nas correntes envolvidas nos processos de duplo estágio e triplo estágio e comparação entre os dois processos.

			A	B	C	D	E	F
Caso A (Dois estágios em cascata com reciclagem)	CH ₄	%	70	70	X	97	70	4
	CO ₂	%	30	30	X	3	30	96
	Taxa	Razão	1	1,17	X	0,71	0,17	0,29
	Pressão	psia	800	800	X		800	15
Caso B (Três estágios com reciclagem)	CH ₄	%	70	85	15,7	97	70	13,3
	CO ₂	%	30	15	84,3	3	30	86,7
	Taxa	Razão	1	0,88	0,24	0,68	0,12	0,32
	Pressão	psia	800	800	15	800	800	15
Comparação entre os processos	HP	Área da membrana	Capital total	Custos operacionais	Custo do processo	Recuperação do produto		
	Caso A	1,0	1,0	1,0	1,0	98,4		
	Caso B	0,41	0,85	0,64	1,02	93,8		

Fonte: adaptado de SPILLMAN, 1995.

Através da Tabela 4.2 observa-se que na configuração de triplo estágio houve redução da energia requerida pelo compressor (~60%), redução da área da membrana para o processo, redução do capital investimento total, redução do custo do processo. Contudo, houve uma perda de produto um pouco maior.

Para fins comparativos, utilizando as considerações apresentadas na metodologia do presente trabalho para a realização das estimativas, foram obtidas as Tabelas 4.3 e 4.4 para o processo de duplo estágio.

Tabela 4.3 – Estimativa dos custos de capital para o processo com dois estágios.

Custo do skid		Custo do compressor		Custo de capital total (MMUS\$ 83,90)
10% de CO ₂	MMUS\$ 42,00	10% de CO ₂	MMUS\$ 15,08	
30% de CO ₂	MMUS\$ 61,20	30% de CO ₂	MMUS\$ 22,70	
45% de CO ₂	MMUS\$ 75,60	45% de CO ₂	MMUS\$ 28,41	

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observa-se que o custo de capital do skid de membranas é aproximadamente 2,7 vezes superior ao do compressor. A Tabela 4.4 apresenta as estimativas dos custos operacionais anuais do processo com dois estágios.

Tabela 4.4 – Estimativa dos custos operacionais anuais para o processo com dois estágios.

	Consumo elétrico (GWh)	Consumo Gás (MMm ³)	
10% de CO ₂	526,13	169,91	
30% de CO ₂		294,52	
45% de CO ₂	1268,62	388,00	

Considerando:
 1 MMBtu de GN = 26,8 m³
 1 MMBtu de GN = US\$ 10,00
 Geração de energia para o compressor (utilização do gás - produto)
(MMUS\$ 109,89)

Membranas - (MMUS\$ 61,20 x 0,20) **(MMUS\$ 12,24)**
 Compressores (MMUS\$ 22,70 x 0,05) **(MMUS\$ 1,14)**

Perda de produto
 Considerando:
 A corrente que sai do processo rica em CO₂ é 0,29 da corrente da alimentação e a corrente possui 4% de CH₄ e 96 % de CO₂
 $= 0,29 \times 6,0 \times 365 \times 0,04$
 $= 25,404 \text{ (MMm}^3/\text{ano)}$
(MMUS\$ 9,48)

Custo operacional total	MMUS\$ 132,75/ ano
--------------------------------	---------------------------

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observa-se que o custo operacional relacionado com o consumo de energia do compressor é o parâmetro de maior contribuição (aproximadamente 83%) dos custos operacionais. Ressalta-se que nesse estudo o consumo energético foi calculado a partir do consumo do gás natural (produto especificado com valor de venda \$/ MMBtu).

Através dos valores obtidos nas Tabelas 4.3 e 4.4 calculou-se o custo do processo com duplo estágio (caso a). Inicialmente calculou-se o fluxo da corrente de produto, pois este valor será utilizado no cálculo. Considerando que a corrente rica em CH₄ (produto do processo, gás natural especificado) contém 0,71 da corrente de alimentação e possui 97% de CH₄; Então, a corrente de produto possui um fluxo de $0,71 \times 6,0 \text{ (MMm}^3/\text{dia)} \times 365 \text{ (dia/ano)}$ - 1554,9 MMm³/ ano. Sendo assim o custo do processo para o sistema com dois estágios será:

Custo do processo (CP_(dois estágios)) = 216,65 (MMUS\$)/ 1554,9 (MMm³). Desta forma, CP_(dois estágios) = 0,14 (\$/m³).

Posteriormente, as estimativas para os investimentos e dos operacionais anuais para o sistema com triplo estágio foram realizadas. A Tabela 4.5 apresenta os valores para os custos de capital.

Tabela 4.5 – Estimativas dos custos de capital para o processo com três estágios.

Estimativa dos custos de capital		
Custo do Skid	Custo do compressor	Custo do capital total
MMUS\$ 52,02	MMUS\$ 19,30	(MMUS\$ 71,32)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observa-se que para esse sistema o investimento do *skid* de membranas também é superior ao do compressor 2,7 vezes, seguindo a mesma proporção do caso (a). Entretanto, o valor do custo total do capital é menor devido a redução da área de membrana requerida para a realização do processo de separação; conseqüentemente, houve uma redução do custo do capital do *skid* de membranas e do compressor.

A Tabela 4.6 apresenta estimativas dos custos operacionais anuais para o processo de separação estudado com três estágios.

Tabela 4.6 – Estimativa dos custos operacionais anuais para o sistema com três estágios

Estimativa dos custos operacionais	
Consumo de gás (MMm ³) 294,52 x 0,60 = 176,71	Considerações: Redução de 60% da energia elétrica 1 MMBtu de GN = 26,8 m ³ 1 MMBtu de GN = US\$ 10,00 Geração de energia (MMUS\$ 65,94)
Membranas - (MMUS\$ 52,02 x 0,20) Compressores (MMUS\$ 19,30 x 0,05)	(MMUS\$ 10,40) (MMUS\$ 0,97)
Perdas de produto Considerando: A corrente que sai do processo rica em CO ₂ é 0,32 da corrente da alimentação e a corrente possui 13,3% de CH ₄ e 86,7 % de CO ₂	= 0,32 x 6,0 x 365 x 0,133 = 93,2964 (MMm ³ / ano)
	(MMUS\$ 34,78)
Custo operacional total	(MMUS\$ 112,09)/ ano

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observa-se através dos resultados que o operacional anual relativo ao consumo de energia é aproximadamente 60% do custo operacional total anual. Destaca-se que a redução desse consumo energético está associada a primeira membrana (1º estágio) na configuração de três estágios do processo estudado. Já os relacionados a perda de produto (MMUS\$ 34,78) representa aproximadamente 30% do custo operacional anual total. Um valor superior ao

apresentado com sistema de duplo estágio (MMUS\$ 9,48) aproximadamente 7,1 % dos custos operacionais (caso a).

Através dos valores obtidos na tabela 4.4 e 4.5 calculou-se o custo do processo com triplo estágio (caso b):

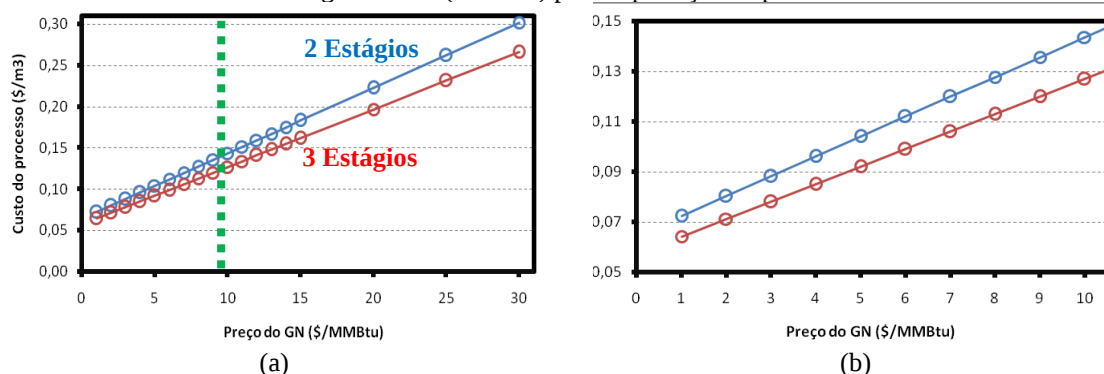
$$CP_{\text{(três estágios)}} = 183,41 \text{ (MMUS\$)} / 1489,2 \text{ (MMm}^3\text{)} = 0,12 \text{ (\$/m}^3\text{)}.$$

Através dos resultados obtidos observou-se que houve uma redução no custo do processo para o sistema de triplo estágio, conforme esperado. Entretanto, o valor da razão (caso B/ caso A) entre as duas configurações ficou um pouco maior (0,86) do que o apresentado na referência (0,85). Destaca-se que as considerações realizadas no presente trabalho, tais como: estimativas dos custos do *skid* de membranas e estimativas dos custos dos compressores podem ter induzido a um pequeno desvio dessa relação. Ademais, os sistemas de separação apresentado na referência estão relacionados a plantas de processamento de gás natural *onshore* e os do presente trabalho *offshore*.

É de conhecimento que o preço do gás natural varia com o tempo em função de uma série de fatores (EIA, 2020). A distância do poço de produção da costa é um dos fatores que influencia no custo do processo e do produto final. Conforme citado, os campos de produção de petróleo e gás presentes na região do Pré-sal brasileiro estão a diferentes distâncias da costa, podendo possuir diferentes características de composição de hidrocarbonetos e contaminantes e etc. Sendo assim, podem levar a diferentes condições de processamento e de preço do produto final.

Nesse sentido, avaliou-se a influência da variação do valor do gás natural no custo do processo *offshore*. Para a realização das estimativas dos custos dos processos arbitrou-se diferentes valores para o gás natural (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,15, 20 e 30 - \$/MMBtu) e realizou-se o mesmo procedimento adotado para os cálculos realizados anteriormente com o valor do gás natural, considerado de \$10/ MMBtu. A Figura 4.6 (a) mostra a variação da estimativa do custo do processo em função do preço do gás natural. Está evidenciado no gráfico (linha tracejada verde) os custos estimados com o preço do GN de \$10/ MMBtu. Na Figura 4.6 (b) apresenta-se uma região com intervalo menor, variando o valor do gás natural entre 1,0 e 10,0 (\$/MMBtu).

Figura 4.6 (a) e (b) – Estimativas do custo dos processos (\$/m³) estudados em função da variação do valor do gás natural (MMBtu) para exportação da plataforma.

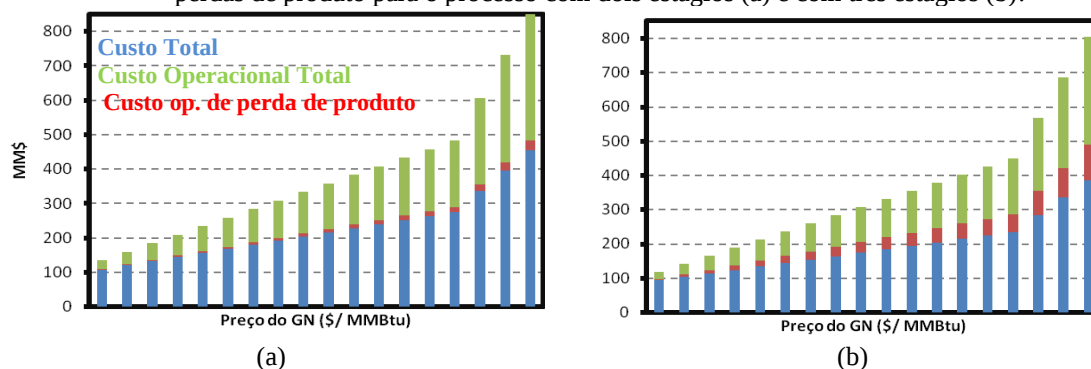


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Através da Figura 4.6 (a) e (b) observa-se o mesmo comportamento para as duas configurações, aumento da estimativa do custo do processo em função do aumento do preço do gás natural. Também é possível afirmar que há uma tendência da relação entre os dois processos, (caso b) / caso a) se manter constante com os valores estudados. Desta forma, o processo com três estágios se mostra mais favorável economicamente em relação ao processo de separação por membranas com dois estágios. Destaca-se que uma diferença muito pequena nos custos dos processos, como por exemplo 0,01 \$/m³ representa uma grande economia por ano (aproximadamente MMUS\$ 22,00 por ano).

A Figura 4.7 mostra a variação das estimativas do custo total (custo de capital e custo operacional total) e dos custos operacional total e de perda de produto.

Figura 4.7 – Avaliação das estimativas do custo total (capital e operacional), custo operacional total e custos de perdas de produto para o processo com dois estágios (a) e com três estágios (b).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Observa-se que há um aumento da estimativa dos custos operacionais relacionados à perda de produto em função do aumento do preço do gás natural e, que o valor desse

parâmetro é maior no processo com triplo estágio do que no de duplo, quando se considera o mesmo o preço do gás natural. Uma outra observação relevante é que à medida que o valor do gás natural varia há um aumento das estimativas dos custos operacionais nos dois processos; Contudo, quando se compara o custo operacional total para um mesmo preço de gás natural, observa-se que esse parâmetro é menor no caso de três estágios do que no de dois estágios. Esse fato pode ser atribuído ao maior consumo de energia do compressor do processo de dois estágios. Já o custo total de capital (caso A - MMUS\$ 83,90 e caso B - MMUS\$ - 71,32) somado as respectivas variações dos custos operacionais nos dois processos, para diferentes preços de gás natural, geram menores custos de processo para o sistema de triplo estágio. As variações dos parâmetros analisados podem ser visualizadas no apêndice I.

Medeiros et al.(2019) realizaram avaliação técnico-econômica com diferentes tecnologias de separação de CO₂ do gás natural produzido *offshore*. O fluxo utilizado no estudo foi de 6 MMm³/ dia e o gás natural continha um teor de 30 % de CO₂. Ressalta-se que são as mesmas condições de fluxo e de teor de CO₂ adotados no presente estudo. A avaliação econômica realizada pelos autores envolveu um número maior de parâmetros e premissas econômicas diferentes para a obtenção dos seus resultados, que foram obtidos através da utilização de software para modelagem (Aspen HYSYS). As tecnologias avaliadas foram o processo de permeação por membranas com um estágio, o processo de absorção química e o processo híbrido membrana/ absorção química. Os resultados obtidos de CAPEX e de OPEX são bem mais precisos do que as estimativas de custos adotadas no presente trabalho.

A Tabela 4.7 apresenta os dados do CAPEX e do OPEX das tecnologias abordadas e mostra uma comparação relativa

Tabela 4.7 – Avaliação do custo do processo de diferentes tecnologias

	Tecnologia de captura		
	Membranas	Absorção química	Membranas + Absorção química
CAPEX (MMUS\$)	262,6	210,2	268,7
OPEX (MMUS\$)	47,7	31,4	48,4
Soma (MMUS\$)	310,3	241,6	317,1
Comparação	1	0,78	1,02

Fonte : Adaptado de MEDEIROS et al., 2019.

Observa-se que o processo de absorção química apresenta maior vantagem econômica com relação as demais tecnologias estudadas. O custo do processo da tecnologia de absorção química foi aproximadamente 22% menor do que o processo de permeação por membranas.

Já o processo contendo dois estágios foi aproximadamente 2% maior do que o de permeação por membranas com um único estágio.

Jawad (2019) afirma que a absorção química fornece o menor custo de separação (entre US \$ 20 e US \$ 42) em comparação com adsorção (entre US \$ 40 e US \$ 63) e separação por membranas (entre US \$ 25 e US \$ 217). Contudo, cabe destacar que o custo do processo de separação depende vários fatores, tais como: teor de CO₂, pressão e fluxo da mistura gasosa na alimentação, da composição do gás bruto, especificações do produto final, se é produzido *onshore* ou *offshore*, neste caso quanto mais afastado da costa maior a tendência de encarecer o custo do processo.

Segundo SPILMMAN (1995) a tecnologia de permeação por membranas pode apresentar vantagens sobre as demais técnicas sobre diversos aspectos, inclusive economicamente, desde que o número e arranjos de estágios das membranas sejam selecionados adequadamente. Desta forma, acredita-se que novas configurações para o processo de permeação por membranas devem ser estudadas. Com a finalidade de reduzir o custo do processo de separação de CO₂ do gás natural produzido *offshore* por esta tecnologia; Pois esta é a mais indicada para ser utilizada nas plantas de processamento presentes nas plataformas (FPSOs) que exploram óleo e gás em águas ultraprofundas presentes na região do Pré-sal brasileiro, pois o teor de CO₂ presente no gás natural é elevado e a tecnologia ocupa uma área pequena *top side* da FPSO.

Destaca-se que também devem ser levados em consideração na seleção da tecnologia de separação de CO₂ do gás natural produzido *offshore* as dimensões (área ocupada) e o peso das mesmas que ficarão sobre o *top side* dos navios (FPSOs).

SPILMMAN (1995), realizou uma comparação entre plantas de separação de CO₂ em gás natural produzido *offshore*. As tecnologias avaliadas foram: permeação em membranas com um estágio, permeação por membranas (1º estágio) combinada com absorção química utilizando DEA como solvente (2º estágio), processo de permeação por membranas de duplo estágio, absorção física (selexol), absorção química utilizando DEA e absorção química utilizando MDEA. A corrente de alimentação possuía um fluxo de 96 MMscfd e um teor de 16,5% de CO₂ com uma pressão de 1000 psia. A Tabela 4.8 mostra um comparativo relacionando custos de capital, custos de operação, espaço e peso total para as diferentes configurações de separação de CO₂ estudadas.

Tabela 4.8 – Comparação entre diferentes processos para o tratamento de gás natural (alimentação - 96 MMscfd, teor de CO₂ de 16,5% e pressão de 1000 psia).

Opção	Descrição	Custo operacional	Custo de capital	Espaço total	Peso total
1	Membrana (um estágio)	1	1	1	1
2	Membrana + DEA	0,44	4,6	1,19	5,39
3	Membrana (dois estágios + pressão)	0,85	1,43	1,65	1,47
4	Selexol	0,13	6,18	1,74	7,79
5	DEA	0,087	6,36	1,96	8,1
6	MDEA act.	0,068	6,25	1,58	7,91

Fonte: SPILLMAN (1995)

Verifica-se que dentre os processos estudados, as plantas envolvendo a absorção (física e química) apresentam maiores capital de investimento e menores custos operacionais. Contudo, essas plantas ocupam grandes espaços e são mais pesadas do que as demais.

O conceito de *footprint* está relacionado à área ocupada por um equipamento ou planta de processamento. É uma das ferramentas indispensáveis na escolha de tecnologias de separação de CO₂ no processamento do gás natural produzido *offshore*.

Segundo Reis (2017), o *footprint* de *skids* de membranas pode ser calculado através da equação $FP = 0,00296 \times \text{área da membrana}$, afirmando que para uma plataforma com uma alimentação de 6 (MMm³/d) de gás natural com 30% de CO₂ é necessário uma área de membranas de 51000 m². Sendo assim, o *footprint* para o *skid* de membranas para essas condições de alimentação será igual a 151 m². Estima-se que esse valor esteja bem próximo do valor ocupado pelo *skid* de membranas adotado no presente estudo com dois estágios, pois as condições de alimentação são as mesmas. Já para o sistema de 3 estágios espera-se que o *footprint* seja menor, pois teoricamente, utiliza uma área total de membranas menor.

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como intuito avaliar tecnologias de separação do CO₂ presente no gás natural produzido *offshore* no Brasil e que levou as seguintes conclusões:

O gás natural produzido na região do Pré sal brasileiro possui elevados teores de CO₂. Para o gás natural produzido *offshore* ser comercializado é necessário que o teor de CO₂ seja reduzido, ainda na plataforma de exploração e produção, a um valor menor do que 3% por questões ambientais e de produção.

Dentre as tecnologias de separação de CO₂ estudadas cada uma apresenta vantagens e desvantagens e a seleção deve ser baseada através da avaliação de uma série de fatores, tais como, a vazão e teor de CO₂ na alimentação.

Atualmente, existem grandes projetos de captura de CO₂ no mundo, aproximadamente 306 projetos. Dentre os dezenove maiores projetos, dez estão relacionados a plantas de processamento de gás natural e apresentam uma elevada capacidade de captura desse contaminante. As plantas de processamento de gás natural envolvidas nos projetos utilizam diferentes tecnologias de separação de CO₂ de acordo com as especificidades do processo.

Em processos de separação de CO₂ do gás natural onde o teor de CO₂ for bem elevado a técnica de adsorção não se torna adequada, pois pode levar a formação de hidratos. Contudo, as tecnologias de absorção e de permeação por membranas podem ser utilizadas sob a avaliação de outros parâmetros (vazão, espaço físico, etc.).

O processo de absorção (física e química) é o mais utilizado industrialmente, sendo o de absorção física o mais empregado em processos de pré-combustão e o de absorção química no de pós-combustão.

As plataformas que atuam em exploração e produção *offshore* podem operar em diferentes distâncias da costa em profundidades distintas (águas rasas, profundas e ultraprofundas). Este fato leva a características específicas das unidades de separação presentes nas plataformas.

Nas FPSOs que atuam na região do Pré-sal brasileiro, em águas ultraprofundas, todas as plataformas possuem unidades separadoras de CO₂ e a tecnologia utilizada atualmente é a de permeação em membranas, pois se adaptam as condições exigidas do processo (elevados teores de CO₂, flexibilidade modular e unidades compactas).

. Através das configurações estudadas do processo de separação por membranas, observou-se que o processo com três estágios leva a uma economia no custo do processo em relação a de duplo estágio. Quando o preço do gás natural for de \$ 10,00/ MMBtu, no processo de duplo estágio o custo do processo (0,14 \$/m³) representa MMUS\$ 306,8 anuais e no de três estágios (0,12 \$/m³) representa MMUS\$ 262,8 anuais. Sendo assim, o processo de triplo estágio apresenta uma economia de MMUS\$ 44,0 por ano. Este fato indica que novas configurações podem ser realizadas para adaptações a diferentes condições de processo e que tornem o processo mais vantajoso economicamente.

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Realizar um levantamento sobre todas as plantas de processamento de gás natural que existem no mundo. Destacando sua capacidade produtiva, localização, se possui sistema de separação de CO₂ (evidenciando a tecnologia) e a capacidade de captura. No caso de plataformas além dos itens destacados sinalizar se atuam em águas rasas, profundas e ultraprofundas.

Realizar simulações através de softwares de processos com as configurações de permeação em membranas avaliadas nesse estudo. Visando obter informações técnicas e econômicas desses processos.

Avaliar as configurações estudadas com outras vazões e com diferentes teores de CO₂ na alimentação.

Realizar novas configurações de processo de permeação por membranas e avaliar todos *skids* (no utilizados no tratamento do gás) no *top side* da FPSO quanto aos aspectos técnicos e econômicos através de softwares de processos.

Utilizar outras ferramentas para configurar e avaliar o processo como um todo. Softwares que façam modelagem e simulação que possuam interface sob diferentes aspectos. Visando a otimização de diversos parâmetros, tais como: redução de área de membrana, redução de *skids*, redução de consumo energético, redução de *footprint* de equipamentos e da planta como um todo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADU, E.; ZHANG Y.; LIU, D. Current situation of carbon dioxide capture, storage, and enhanced oil recovery in the oil and gas industry. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p.1-29, v.9999, 2018.

ALFAIA, R.G.S.M. **Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ALVES, T.L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 210 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ALBUQUERGUE, D. W. S.; **Síntese e caracterização do material híbrido metal-orgânico, Mg-MOF-74, e sua aplicação em membrana polimérica para a captura de CO₂**. 2015. 145 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2015.

AL-MAMOORI, A.; KRISHNAMURTHY, A.; ROWANAGHI, A. A. RAEZI, F. Carbon Capture and Utilization Updat, **Energy Technology**, 5, p. 834-839, 2017.

AMOOGHIN, A. E.; MASHHADIKAHAN, S.; SANAEEPUR, H.; MOGHADASSI, A.; MATSUURA; RAMAKRISNA, S. Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation. **Progress in Materials Science**, V.102, p.222-295, may 2019.

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia das Membranas**.1ª. Edição, São Paulo, Artliber Editora, 2010, p.199.

ANDRADE, A. M. T. de; VAZ, C. E. M.; RIBEIRO, J. LOPREATO, L. G. R.; NASCIMENTO, R. F. S. do. Offshore Production Units for Pre-Salt Projects. **Offshore Technology Conference**, Houston, Texas - USA, 4-7 May 2015.

ANP (Agência Nacional do Petróleo) – Disponível em: <www.anp.gov.br> Acesso em 03 de Abr. 2020.

ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. Carbon capture and storage Technologies: present scenario and drivers of innovation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, 17, PP. 22-34, 2017.

BACKER, R.W. **Membrane Technology and Application**. 2ª. Ed. Chichester, England, Wiley, 2004. 538 p.

BACKER, R.W; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, n.7, p. 2109–2121. 2008.

BARBOSA, L. C. **Captura de CO₂ e H₂S com soluções aquosas de alcolaminas via destilação reativa**. 2010. 266p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BURNS, E., 2018. (Carbon Capture Projects Map) – Disponível em: <https://www.thirdway.org/graphic/carbon-capture-projects-map>. Acesso em 18/05/2020.

CARVALHO, L. S.; NEVES, S. B.; LIMAL, Y.; DUARTE, I. R. C.; TEIXEIRA, W. D.; SANTANA, M. L.; FERRARI, A. M. A. Estudo da tecnologia de separação de CO₂ de gases industriais por absorção com monoetanolamina-MEA. **4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**. P. 01-08, Out. 2007, Campinas, São Paulo.

CRANK, J., PARK, G.S., **Diffusion in Polymers**, Academic Press, London and New York, 1968.

CRIVELLARI, G.P. **Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para separação de CO₂ de gás natural**. - 2016. 177p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química/ Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

CTCN, 2016 (Climate technology centre & network) – Disponível em: <https://www.ctcn.org/>. Acesso em: 19/05/2020.

DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. 2009. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/ CT, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

DECHNIK, J.; GASCON, J.; DOONAN, C. J.; JANIAC, C.; SUMBY, C. J. Mixed-Matrix Membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, V. 56, p.9292-9310, 2017.

EIA, 2020 - U.S. Energy Information Administration (EIA) – Disponível em <https://www.eia.gov>. Acesso em: 19/05/2020.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (Ministério de Minas e Energia). **INFORME – Custos de gás natural no Pré-sal brasileiro**, 16 f., abr. 2019.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (Ministério de Minas e Energia). Mudanças climáticas e desdobramentos sobre os estudos de planejamento energético: Considerações iniciais. Rio de Janeiro, **documento de apoio ao PNE 2050**, 18 f., dez. 2018.

FERREIRA, G.F. **A química das redes metal-orgânicas e seu potencial em questões ambientais**. 2018. 29 f. Monografia de TCC (Bacharelado em Química).- Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei, 2018.

IOREZEL, M.; HEDLUND, K.F.S; GRAEPIN, C.; SILVA, T.C.N.; AZEVEDO, F.C.G.; KERIMICH, P.D.C. Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. **Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, n. 10, p.2251-2265. Jan-abr, 2013.

FREITAS, L.F.L.; SANTOS,R.J.O.; SANTOS, M.R.O.; Processos de tratamento do gás natural. II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. 1, 2016, Natal. **Anais II CONEPETRO**, 2016.

GUO, F.; SU,D.; LIU, Y.; WANG, X.; CHEN, J.; CHEN, S. High acid resistant SiOC ceramic membranes for waste water treatment. **Ceramics International**. V. 44, n. 11, p. 13444-13448. Aug. 2018.

HABERT, A.C.;BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**, 1ª. Edição, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2006, p.180.

HAN, N.; ZHANG, C.; TAN, X.; ZHIGANG, T.; KAWI, S.; IU, S. Re-evaluation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation after long-term storage of five and ten years. **Journal of Membrane Science**, V. 587, n.1, p 117-180. Oct. 2019.

IPCC-2018 Disponível em: <[www..ipcc.ch/reports](http://www.ipcc.ch/reports)> Acesso em 12 de Nov,. 2019.

Zeinab Abbas Jawad JAWAD, Z. A. **Membrane Technology for CO₂ Sequestration and Separation**. CRC Press. NW, 2019

JIANG, L.Y.; LI, N. **Membrane-based Separations in Metallurgy: Principles and Applications**. Elsevier. 2017. P. 402.

JOSE, A.J.; KAPPEN, J., ALAGAR, M. Cap. 2 – Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms, **Fundamental Biomaterials: Polymers, Woodhead Publishing Series in Biomaterials**, 2018, Pages 21-35.

LABORATÓRIO VIRTUAL DE ENGENHARIA QUÍMICA. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206. Acesso em 15 de out. 2019.

LEE, S.; BINNS, M.; KIM, Jin-Kuk, Automated process design and optimization of membrane-based CO₂ capture for a coal-based power plant, **Journal of Membrane Science**, v. 563, p. 820-834, 2018.
<https://www.eia.gov/naturalgas/>

LIU, G.; HUNG, W.; SHEN, J.; LI, Q.; HUANG, Y.; JIN, W.; LEE, K. L. LAI, J., Mixed matrix membranes with molecular-interaction driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery, **Journal of Materials Chemistry A**, p. 1-10, 2015.

LIU, Z.; LI, K.;ZHAO, H.; SWIERCZEK, K. High-performance oxygen permeation membranes: Cobalt-free $\text{Ba}_{0.975}\text{La}_{0.025}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. **Journal of Materiomics**, V. 5, n. 2, p. 264-272, jun 2019.

LEUNG, D. Y.; CARAMANNA, G.; MARATO-VALER, M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage Technologies, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V.39, P. 426-433, 2014.

MARCHETTI, A.; CHEN, J.; PANG, Z.; LI, S.; LING, D.; DENG, F.; KONG, X. Understanding Surface and Interfacial Chemistry in Functional Nanomaterials via Solid-State NMR. **Advanced Materials**, V.1, n.60, p. 58-95, 2017.

MAU, H.; LI, S-H; ZANG, A-S; XU, L-H; LU, J-J; ZAO, P-P. Novel MOF-capped halloysite nanotubes/PDMS mixed matrix membranes for enhanced *n*-butanol permselective pervaporation. **Journal of Membrane Science**, out. 2019.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, Q.F.A.; VERSIANE, B.M. **Modelagem e simulação de processos de purificação de gás natural com tecnologias combinadas de membranas**. Julho de 2008. Apostila.

MEDEIROS, J. L.; ARINELLI, L. O.; TEIXEIRA, A. M.; ARAÚJO, O. Q. F. **Offshore Processing of CO₂-Rich Natural Gas with Supersonic Separator**. Springer Nature Switzerland 2019, 347 P.

MEDEIROS, K.M.; ARAÚJO, E.M; LIRA, H.L; LIMA, D.F.; LIMA, C.A.P. Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas **Revista Matéria**, V. 22, n. 2, p.01-13, out. 2016.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Estudo sobre o aproveitamento do gás natural do pré-sal**. Brasília, 36 f., mar. 2020.

MIRANDA, J. L.; MOURA, L.C.; FERREIRA, H.P.B.; ABREU, T.P. O antropoceno e o CO₂: Processos de captura e conversão. **Revista Virtual de Química**, v.10, n. 6, p. 1915-1946, jan. 2019.

MIT, 2016 (Carbon capture & sequestration Technologies) – Disponível em: <https://sequestration.mit.edu>. Acesso em: 19/05/2020.

MOKHATAB, S.; POE, W.A.; **Processamento e transmissão de gás natural**. 1ª. Edição, Rio de Janeiro, Elsevier Editora, 2014, p.840.

MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSNEY, P. Progress and trends in CO₂ capture/separation Technologies: A review. **Energy**, V. 46, p. 431-441, aug. 2012.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**, Second Edition, London, Kluwer Academic Publishers, 1996, p.576.

NASCIMENTO, J. T. **Avaliação técnico-econômica de ultracentrifugação a gás para remoção de CO₂ em poços do Pré-sal**. 2012. 124f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Ceará, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. 256p.

NS ENERGY, 2019. Disponível em: <https://www.nsenergybusiness.com/features/top-carbon-capture-storage-projects/>. Acesso em 19/05/2020.

PARAENSE, M. O. **Permeação de gases através de membrana composta por grafeno e poli(dimetilsiloxano)**. 2017. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/ UFMG. 2017.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O.; **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th ed., New York ,McGraw-Hill, 1997.

PETROBRAS, 2020. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-santos.htm>. Acesso em 19/05/ 2020.

PORCÍUCULA, C.B. **Simulação fluidodinâmica computacional de processos de separação por membranas**. 2007. 165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

RAJAK, D.K.; PAGAR, D.D; KUMAR, R. PRUNCU, C.L. Recent progress reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. **Journal of Materials Research and Technology**, xxxxx (2019)

RATHMANN, R. Opções transversais para mitigação de emissões de gases de efeito estufa. **Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. ONU Meio Ambiente**, 318p., Brasília, 2017.

REIS, A.. C. **Remoção de CO₂ de gás natural em plataforma offshore via otimização de trens de permeação em membranas, absorção química, absorção física e híbridos**. 2017. 160p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

REZENDE, C.G.F. **Sorção de propano e propeno em membrana de poliuretano contendo nanopáticulas de prata**. 2016. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

RIBEIRO, J.S.; COSTA, E.S.; HATIMONDI, S.A.; MIRANDA, J.L. MIL-101: Adsorção de CO₂ em diferentes temperaturas. **Revista Virtual de Química**, v.6, n. 5, p. 1172-1184, ago. 2014.

ROBESON, L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 22, p.165-185. 1991.

ROBESON, L.M. The upperboundrevisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p.390-400. 2008.

ROCHA, C. C.M. **Análise Termodinâmica da captura e reinjeção de CO₂ no processamento de gás natural em uma instalação de produção de petróleo offshore**, 2015. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2015.

SABERI, M.; ROUHI, P.; TEIMOORI, M. Estimation of dual mo desorption parameters for CO₂ in the glassy polymer susinggr contribution approach, **Journal of Membrane Science**, Vol. 595, n. 1,FEB, 2020.

SANTOS, D.S. **Análise comparativa de tecnologias de separação de CO₂ no processamento de gás natural**. 2014. 116 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SANTOS, T.C.; RONCONI, C.M. Captura de CO₂ em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112-130, jan./ fev. 2014.

SCHEIBLER, J.R. **Síntese de Membranas Zeolíticas (ZSM-5/ γ -Alumina e ZSM5/ α -Alumina) por Pore-Plugging para Permeação de Gás N₂**. 2015. 95 f Disstertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

SCHLUMBERGER, 2020 - Disponível em: <<https://www.slb.com/-/media/files/osf/product-sheet/apura-membrane-ps.ashx>>. Acesso em 23/06/2020.

SEADER, J. D.; HENLEY, J. E. **Separation Process Principles**. John Wiley & Sons, Inc. 2006, USA.

SILVA, R.O.; MALZBENDER, F.; KUPPERS, S.;BAUMANN, S. KRUGER, M.; GUILLON, O. Creep behaviour of dense and porous SrTi_{0.75}Fe_{0.25}O_{3- δ} for oxygen transport membranes and substrates. **Journal of theEuropean Ceramic Society**, Vol. 38, n. 15, p. 5067-5073, dec, 2018.

SOARES, E. M. S. R. **Desafios da produção de petróleo e gás natural no Pré-sal: O caso do CO₂**. 2018, 72 p.Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Petróleo) – Escola de Engenharia/ Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

SOURGAS, 2020. Disponível em: <https://sourgas.wordpress.com/tag/gas-purification-gas-sweetening-sour-gas/>. Acesso em : 23/06/2020.

SPILMANN, ROBERT. **Membrane separation technology, principles and application**. Elsevier, USA, 1995.

TAN, X.M.; RODRIGUES, D. A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (VinylideneFluoride). **Polymers**, v. 11, n. 1160, p. 01-39, jul. 2019

TAYT-SOHN, F.C.O. **Avaliação dos impactos das mudanças climáticas na aptidão para o cultivo da cana-de-açúcar na região da bacia hidrográfica do Parnaíba**. 2014. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – PPE/ COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

UOP SEPARATEX™ MEMBRANE SYSTEMS. Disponível em: <[HTTP:www.uop.com](http://www.uop.com)>. Acesso em 16 de abr. 2020.

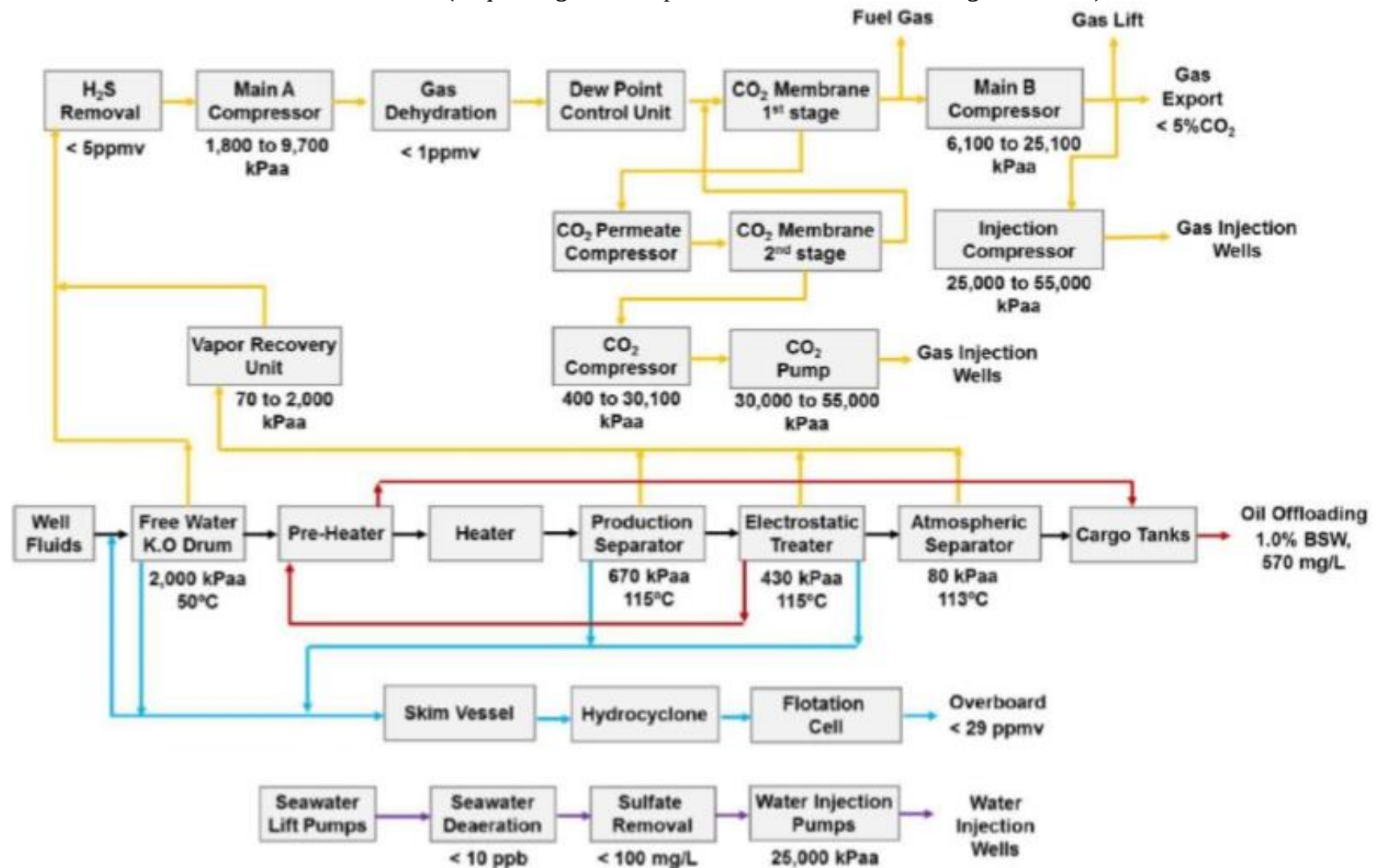
VAITSIS, C.; SOURKOUNIN, G.; ARGIRUSIS. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, V. 52, , P. 106-119, april 2019.

VITAL, M.H.F. Aquecimento Global: Acordos internacionais, emissões de CO₂ e o surgimento dos mercados de carbono no mundo. **BNDES**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 48, p.167-244, set. 2018.

TURAN, G. CCS: Applications and Opportunities for the Oil and Gas Industry, **Global CCS Institute**, May 2020, p. 1-5.

U. S. ENVIROMENTAL AGENCY. Brief for amici curiae carbon capture and storage scientists in support of respondents, 2017.

ANEXO I (Esquema geral do *topside* da FPSO Cidade de Angra dos Reis)

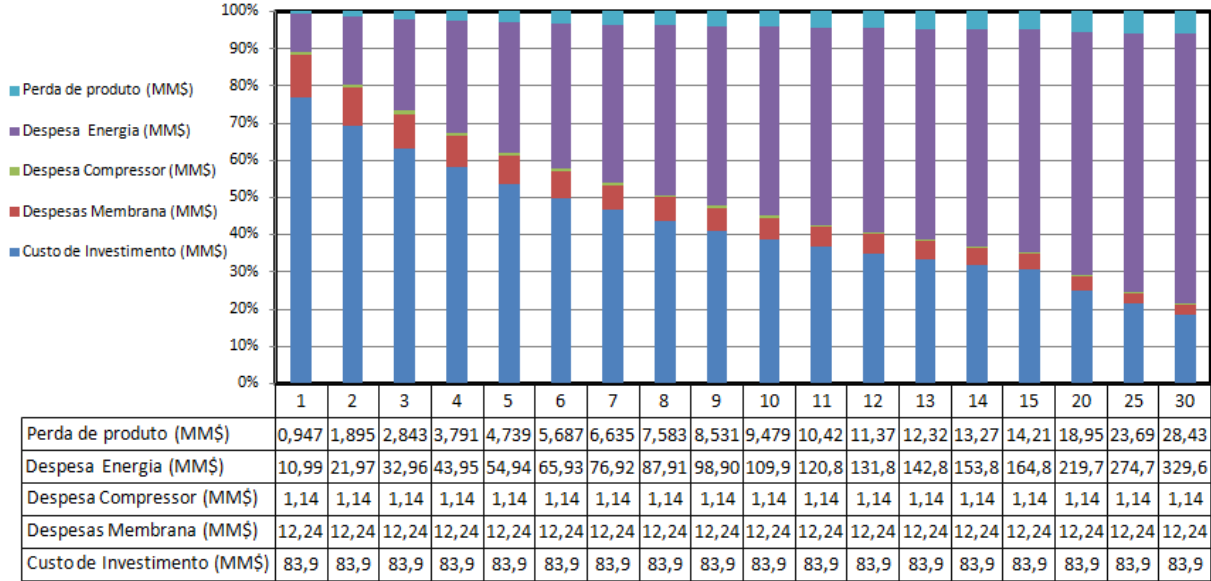


Fonte: ANDRADE *et al.*, 2015

APÊNDICE I (variação dos parâmetros estimados)

Sistema de duplo estágio

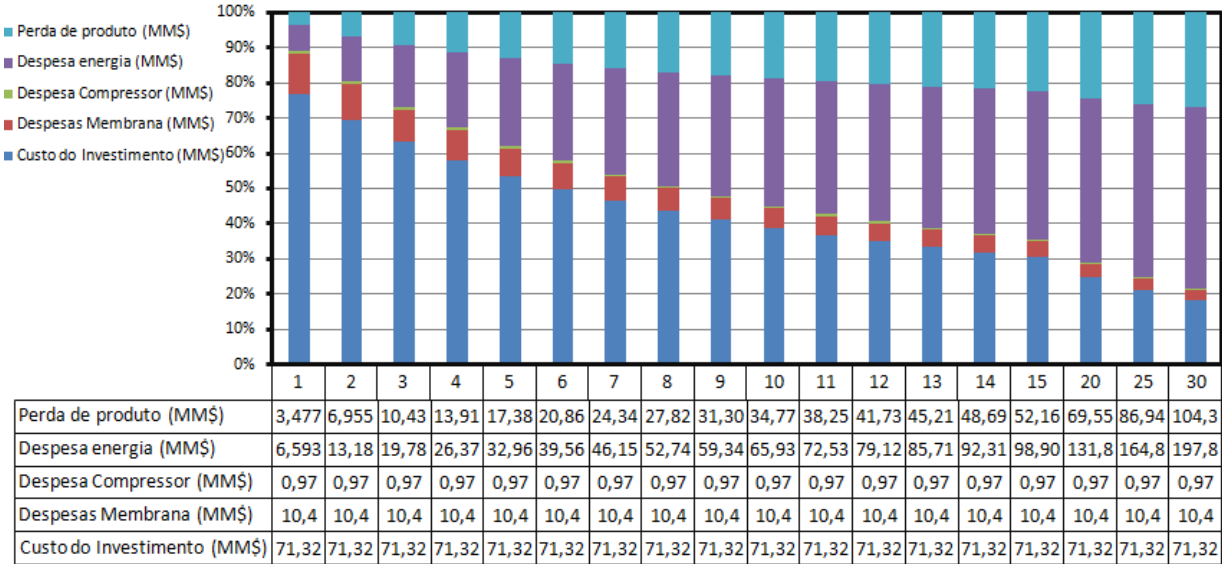
Variação dos parâmetros avaliados (MM\$) em função do preço do gás natural (\$/ MMBtu)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Sistema de triplo estágio

Variação dos parâmetros avaliados (MM\$) em função do preço do gás natural (\$/ MMBtu)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Datas e horários baseados no fuso horário (GMT -3:00) em Brasília, Brasil
Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON)
Certificado de assinatura gerado em 10/07/2020 às 15:54:33 (GMT -3:00)

TCC final -JEFFERSON CAPITANEO (último arquivo)-convertido.pdf

 ID única do documento: #2f09e66f-dcf4-4270-93ee-cf4edb60ff1f

Hash do documento original (SHA256): cb2b8a88641af24017a538a8f6b87c9d9dd27158b365bb9435d70c55d48b13f2

Este Log é exclusivo ao documento número #2f09e66f-dcf4-4270-93ee-cf4edb60ff1f e deve ser considerado parte do mesmo, com os efeitos prescritos nos Termos de Uso.

Assinaturas (5)

- ✓ **Alex Vazzoler (Participante)**
Assinou em 11/07/2020 às 00:37:11 (GMT -3:00)
- ✓ **José Roberto S. Junior (Participante)**
Assinou em 13/07/2020 às 08:03:46 (GMT -3:00)
- ✓ **Leticia Quinello Pereira (Participante)**
Assinou em 10/07/2020 às 15:56:00 (GMT -3:00)
- ✓ **Marta Cristina Picardo (Participante)**
Assinou em 10/07/2020 às 16:33:54 (GMT -3:00)
- ✓ **Mauro Cresta de Barros Dolinsky (Participante)**
Assinou em 10/07/2020 às 17:50:19 (GMT -3:00)

Histórico completo

Data e hora

10/07/2020 às 15:54:34
(GMT -3:00)

10/07/2020 às 15:56:00
(GMT -3:00)

Evento

Jefferson Leixas capitaneo solicitou as assinaturas.

Leticia Quinello Pereira E-mail lquinello@cetiqt.senai.br, IP:
187.67.223.240 assinou.



Data e hora

Evento

10/07/2020 às 16:33:54
(GMT -3:00)

Marta Cristina Picardo E-mail mcpicardo@cetiqt.senai.br, IP:
201.17.95.233 assinou.

10/07/2020 às 17:50:19
(GMT -3:00)

Mauro Cresta de Barros Dolinsky E-mail mauro.dolinsky@ucp.br, IP:
189.3.196.19 assinou.

11/07/2020 às 00:37:11
(GMT -3:00)

Alex Vazzoler E-mail vazzoleralex@gmail.com, IP: 179.109.53.111
assinou.

13/07/2020 às 08:03:46
(GMT -3:00)

José Roberto S. Junior E-mail JRjunior@cetiqt.senai.br, IP:
190.108.114.107 assinou.