



O Futuro do CO₂ – Perspectivas e Oportunidades das Aplicações que Fixam Carbono

Pedro Henrique Thompson Furtado

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Profa. Flávia Chaves Alves, D.Sc.
Pedro Loureiro Durão, Engenheiro Químico**

Dezembro de 2008

O Futuro do CO₂ – Perspectivas e Oportunidades das Aplicações que Fixam Carbono

Pedro Henrique Thompson Furtado

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Suzana Borschiver, Professor D.Sc. – DPO/EQ/UFRJ

Daniel Weingart Barreto, Professor D.Sc. – DPO/EQ/UFRJ

Eduardo Filho, Engenheiro Químico – White Martins

Orientado por:

Flávia Chaves Alves, Professor D.Sc. – DEQ/EQ/UFRJ

Pedro Loureiro Durão, Engenheiro Químico – White Martins

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2008

Furtado, Pedro Henrique Thompson.

O Futuro do CO₂ – Perspectivas e Oportunidades das Aplicações que Fixam Carbono / Pedro Henrique Thompson Furtado, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

vi, 75 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientador: Flávia Chaves Alves, Professor, *D.Sc.* / Pedro Loureiro Durão, Eng. Químico

1. Conversão de CO₂. 2. Efeito Estufa. 3. Síntese de Produtos Químicos. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Flávia Chaves Alves / Pedro Loureiro Durão. I. O Futuro do CO₂; Perspectivas e Oportunidades das Aplicações que Fixam Carbono.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Por ser o fundamento onde toda a minha vida está edificada e o alvo eterno em meu coração. Nenhum sucesso ou conquista poderá jamais ser comparado com o prazer indizível de um relacionamento profundo com Ele.

À minha família,

Por ter me dado as bases morais, éticas e espirituais que me permitiram o sucesso até aqui e que nortearão toda a vida profissional que agora inicio.

À professora Flávia Chaves Alves,

Pelo convívio durante a vida acadêmica, pelo apoio e confiança na orientação deste projeto.

Aos grandes amigos Eduardo Filho e Pedro Durão (White Martins),

Pelo apoio e boa vontade prestados em todo o preparo deste estudo, além das correções necessárias que não hesitaram em salientar.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

O Futuro do CO₂ – Perspectivas e Oportunidades das Aplicações que Fixam Carbono

Pedro Henrique Thompson Furtado

Dezembro, 2008

Orientadores: Profa. Flávia Chaves Alves, D.Sc.
Pedro Loureiro Durão, Eng. Químico

O objetivo deste estudo é observar o CO₂ sob os mais diversos prismas e o seu futuro vislumbrado em termos de aplicações e usos que transformem quimicamente através de reações, fixando-o. Em primeiro lugar, mostra-se a questão do Efeito Estufa, assunto que gera a necessidade deste e de outros estudos relacionados ao tema. Em segundo lugar, mostra-se as principais tendências em relação ao uso e aplicações do CO₂, as diretrizes das pesquisas e o conceito de economia sustentável do carbono. Posteriormente, mostra-se alguns exemplos de aplicações de CO₂ em pesquisa em vários países, onde este reage quimicamente e é fixado. Como base teórica para um estudo de caso, mostra-se um uma revisão sobre como uma empresa pode obter benefícios financeiros de inovações, onde serão definidos conceitos como tecnologia capacitadora e ativos complementares. Por fim, apresenta-se um estudo de caso tomando como exemplo uma empresa comercializadora de gases industriais, entre eles o CO₂: a White Martins Gases Industriais Ltda. Simula-se uma possível entrada desta empresa em um mercado gerado por uma das aplicações estudadas, verificando-se algumas opções tecnológicas para processos de concentração de correntes de CO₂ de fontes de baixa concentração, o que seria um ativo complementar de onde a White Martins e outras empresas similares poderiam obter benefícios financeiros nos futuros processos de conversão de CO₂.

Índice

Introdução	2
1. O Futuro do CO ₂ e o Conceito de Sustentabilidade	6
1.1 O Conceito de Sustentabilidade	6
1.2 O Efeito Estufa e a Sustentabilidade	7
1.3 A Economia Sustentável do Carbono	11
1.3.1 Barreiras para a Economia Sustentável do Carbono	15
1.4 Opções Tecnológicas de Usos para a Conversão e Fixação de Carbono	17
2. Futuras Aplicações de CO ₂	24
2.1 Combustíveis Sintéticos	26
2.1.1 Reforma de CH ₄ pelo uso de CO ₂	26
2.2 Síntese de Substâncias Químicas	28
2.2.1 Uso de CO ₂ na Síntese de DMC	28
2.2.2 CO ₂ como matéria-prima básica para síntese de outros produtos	30
2.3 Uso de CO ₂ como meio reacional para a melhoria de processos	34
2.3.1 Uso de CO ₂ como agente oxidante na síntese de Estireno	34
2.3.2 Uso de CO ₂ na produção de microalgas	37
3. Uma Revisão Sobre Gestão de Inovações	44
3.1 O Papel do Regime de Apropriabilidade	45
3.2 O Papel dos Ativos Complementares	47
3.3 O Resumo: modelo de análise para a gestão de uma inovação	49
4. Estudo de Caso: A White Martins como Agente Mitigador do Efeito Estufa	52
4.1 Contextualização	52
4.2 O Negócio CO ₂	53
4.2.1 Produção	53
4.2.2 Entrega do Produto	59
4.3 Aplicações de CO ₂	60
4.4 Movimentos de Outros Agentes no Mercado de Captura de CO ₂	61
4.5 Simulação Segundo o Modelo de Teece, 1992	65
Conclusão	71
Bibliografia	74

Introdução



O Problema do Aquecimento Global: Por que o CO₂ é uma molécula tão importante?

I – Introdução

Este é o século do aquecimento global. Em qualquer seminário sobre o meio-ambiente ou em discussões que envolvam o tema, o fenômeno Efeito Estufa aparecerá como um personagem nada coadjuvante no cenário climático global do século XXI. Os motivos são bem claros. O 4º Relatório de Avaliação (4th Assessment Report – AR4) do IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) revela dados alarmantes.

A temperatura média da superfície terrestre aumentou $0,74^{\circ}\text{C} \pm 0,18^{\circ}\text{C}$ quando estimada em uma regressão linear do período entre 1906 e 2005. A taxa de aquecimento nos últimos 50 anos desta análise é quase o dobro da observada no período inteiro de 1850 a 2005 ($0,13^{\circ}\text{C} \pm 0,03^{\circ}\text{C}$ contra $0,07^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ por década). O gráfico abaixo mostra este aumento em todo o período de análise.

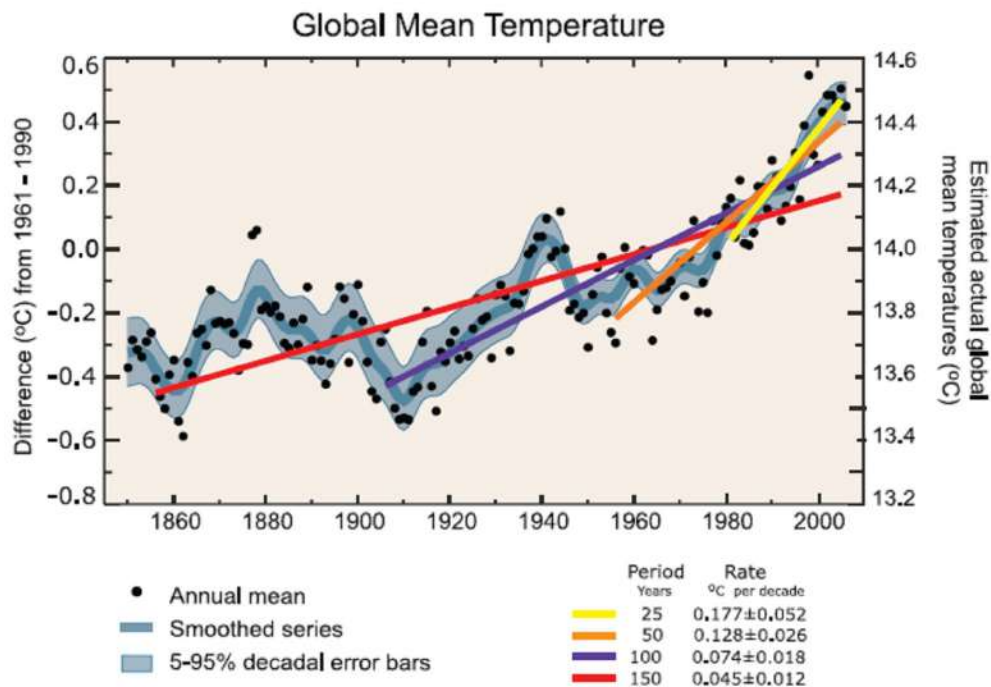


Fig. Introd. 1 – Temperatura média da superfície terrestre ao longo dos anos.
Fonte: 4th Assessment Report – AR4, IPCC, 2007

Os anos de 2005 e 1998 foram os dois anos mais quentes em termos de medidas instrumentais de temperatura global média da superfície desde 1850. O período entre 2002 e 2004 se refere aos 3o, 4o e 5o anos mais quentes da série analisada. Eis uma visualização mais extrema: 11 dos 12 anos compreendidos entre 1995 e 2006 estão entre os 12 anos de recorde da temperatura média global da superfície terrestre desde 1850.

Toda esta tendência de aquecimento global acompanha um aumento na concentração de global de CO₂. Em 1850, essa concentração era de 280 ppm e até 2005 este valor passou para 379 ppm. O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera é um processo natural de milhares de anos. A faixa natural dos últimos 650.000 anos variou de 180 a 300 ppm. O aumento médio de 1960 a 2005 foi de 1,4 ppm/ano e se for considerado no período de 1995 a 2005 esse valor passa para 1,9 ppm/ano. Um outro forte agente neste fenômeno climático é o metano (CH₄), cuja tonelada emitida na atmosfera equivale a 23 toneladas de CO₂ em termos de efeito estufa. Sua concentração global aumentou de 715 ppb para 1732 ppb no mesmo período citado acima. A faixa natural dos últimos 650.000 anos variou de 320 a 790 ppb. O aumento médio é constante desde 1980 (mais de 1/3 de toda a emissão de metano é prioritariamente agrícola).

Estes dados, somados a consequências mais visíveis, como o degelo das calotas polares e regiões de geleiras permanentes, o aumento do nível do mar, o aumento de secas e inundações, as alterações da biodiversidade com a extinção de muitas espécies e as mudanças dos recursos hídricos disponíveis em termos de quantidade, a qualidade, demanda e distribuição temporal e espacial, evidenciam o fenômeno do Efeito Estufa. Neste cenário, o CO₂ pode ser visto como um vilão, um verdadeiro veneno cada vez mais forte para a saúde do planeta. Isso seria verdade, não fosse esta molécula também uma das causas de haver vida na terra e um insumo fundamental em muitos processos industriais.

Este trabalho tem como objetivo observar a o CO₂ sob os mais diversos prismas e o seu futuro vislumbrado em termos de aplicações e usos que transformem quimicamente através de reações, fixando-o. O capítulo I mostra as principais tendências em relação ao uso e aplicações do CO₂, as diretrizes das pesquisas e um comentário sobre a economia sustentável do carbono. O capítulo II mostra alguns exemplos de aplicações de CO₂ em pesquisa em vários países, onde este reage quimicamente e é fixado. O capítulo III mostra um uma revisão sobre como uma empresa pode obter benefícios financeiros de inovações. Neste capítulo serão definidos conceitos como tecnologia capacitadora e ativos complementares, o que servirá como base para uma simulação feita no estudo de caso. O capítulo IV apresentará um estudo de caso tomando como exemplo uma empresa comercializadora de gases industriais, entre eles o CO₂: a White Martins Gases Industriais Ltda. Simula-se uma possível entrada desta empresa em um mercado gerado por uma das aplicações estudadas no capítulo II, verificando algumas opções tecnológicas para processos de concentração de correntes de CO₂ de fontes de baixa concentração, o que seria um ativo complementar de onde a White Martins e outras empresas similares poderiam obter benefícios financeiros nos futuros processos de conversão de CO₂.

Capítulo 1



O Futuro do CO₂ sob o conceito de Sustentabilidade

I – O Futuro do CO₂ sob o Conceito de Sustentabilidade

I. 1 – O Conceito de Sustentabilidade

A palavra “Sustentabilidade” será, sem dúvida alguma, o termo mais usado no mundo inteiro neste século, em meio a discussões tanto de ordem industrial quanto em política, negócios etc. A sustentabilidade deve ser conceituada em seus mais diversos pontos de vista, para enfim ser usada como meio onde as discussões deste capítulo serão feitas.

Em linhas gerais, sustentabilidade é prover o melhor para as pessoas e para o meio-ambiente hoje e garantir o mesmo para as gerações futuras. Segundo o Relatório de Brundtland (1987), sustentabilidade é: "suprir as necessidades da geração presente sem afetar a habilidade das gerações futuras de suprir as suas".

Este termo surgiu originalmente como “desenvolvimento sustentável”, e no relatório citado acima, as diretrizes para o atendimento ao conceito seriam, entre outras:

- Limitação do crescimento populacional;
- Garantia de recursos básicos (água, alimentos, energia) a longo prazo;
- Preservação da biodiversidade e dos ecossistemas;
- Diminuição do consumo de energia e desenvolvimento de tecnologias com uso de fontes energéticas renováveis;
- Aumento da produção industrial nos países não-industrializados com base em tecnologias ecologicamente adaptadas;
- Controle da urbanização desordenada e integração entre campo e cidades menores;
- Atendimento das necessidades básicas (saúde, escola, moradia).

As metas a serem objetivadas a nível internacional seriam:

→ Adoção da estratégia de desenvolvimento sustentável pelas organizações de desenvolvimento (órgãos e instituições internacionais de financiamento);

→ Proteção dos ecossistemas supranacionais como a Antártica, oceanos, etc, pela comunidade internacional;

→ Banimento das guerras;

→ Implantação de um programa de desenvolvimento sustentável pela Organização das Nações Unidas (ONU)

Deve-se garantir que as próximas gerações tenham um planeta e uma sociedade em plenas condições de continuidade e que também mantenham “em moda” a idéia de sustentabilidade. Sendo assim, este conceito deve ser aplicado em todas as atividades humanas, hoje e no futuro.

1.2 – O Efeito Estufa e a Sustentabilidade

Tendo como pano de fundo as metas estipuladas para a garantia de um mundo “habitável” para as próximas gerações, percebe-se claramente que o efeito estufa é uma personagem fundamental, ou melhor, crítica no atendimento ao conceito de desenvolvimento sustentável.

Conforme foi apresentado na introdução, a emissão exagerada de gases do efeito estufa são, em um alto percentual, resultantes do consumo de energia proveniente de combustíveis fósseis, usando sistemas desenhados para tais fontes de energia. A tabela 2.1, retirada do trabalho de Song (2006) mostra a distribuição mundial de energia, população e consumo per capita no século XX.

Worldwide energy use, population and per capita consumption in 20th century

Energy	1900 Use	1900 Distn	2001 Use	2001 Distn
Source	Million tons of oil equivalent ^{a,b}	Percentage (%) or Unit	Million tons of oil equivalent ^{b,c}	Percentage (%) or Unit
Coal	501	55	2395	24
Petroleum	18	2	3913	39
Natural gas	9	1	2328	23
Nuclear	0	0	662	6
Renewables ^d	383	42	750	8
Total	911	100%	10048	100%
Population ^{a,b}	1,762	Million	6153	Million
Per Capita E Use	0.517	TOE ^e	1.633	TOE
Global CO ₂ emission ^{b,c}	534	MMTCE ^e	6607	MMTCE
Per capita CO ₂ emission	0.30	MTCE ^e	1.07	MTCE
Atmospheric CO ₂ ^f	295	ppmv ^e	371	ppmv
Life expectancy ^g	47.3	Years	77.2	Years

^a Source for energy in 1900: C. Flavin and S. Dunn of Worldwatch Institute (State of the World, 1999).

^b Sources: 2001 data from Statistical Abstract of the United States 2003 (The National data Book, US Department of Commerce, 2004); 1900 population and CO₂ data from US Census Bureau-Historical Estimates of World Population from different sources for years up to 1950 (US Bureau of Censors, 1999).

^c Sources for 2001 CO₂ data: International Energy Annual 2002 (Energy Information Administration, 2004).

^d Including hydroelectric power, biomass, geothermal, solar and wind energy.

^e Units: ton of oil equivalent (TOE); million metric tons of carbon equivalent (MMTCE); metric ton of carbon equivalent (MTCE); parts per million by volume (ppmv).

^f Carbon Dioxide Information Analysis Centre (Keeling and Whorf, 2005).

^g Data for the US from National Center for Health Statistics (U.S. Department of Health and Human Services, 2003).

Tabela 2.1 – Distribuição mundial de energia, população e consumo per capita no século XX.

Fonte: SONG, 2006

Song (2006) estima que os maiores desafios para a mitigação do efeito estufa no século XXI e a conseqüente garantia da sustentabilidade são:

→ Suprir a crescente demanda mundial de energia com eletricidade e combustíveis de forma “limpa” e de maneira segura;

→ Eliminar problemas de poluição ambiental e estabilizar as emissões de gases do efeito estufa devidas à utilização de energia;

→ Aumentar a eficiência energética através do desenvolvimento de novos sistemas de energia que ultrapassem as limitações termodinâmicas dos atuais sistemas que desperdiçam energia;

→ Desenvolver de forma segura e sustentável de fontes alternativas de energia;

→ Desenvolver materiais orgânicos envolvendo matéria-prima baseada em carbono de modo sustentável

Baseando-se no atual cenário tecnológico mundial, percebe-se uma urgente necessidade de se quebrar a aparente relação natural entre a utilização de energia e problemas ambientais como emissões de NO_x, SO_x, material

particulado e compostos orgânicos voláteis, além dos resultados da atuação de alguns destes compostos na atmosfera, como o efeito estufa descontrolado.

Conforme visto na introdução deste trabalho, o CO₂ figura como o principal agente causador do efeito estufa. Ele é o principal componente de correntes provenientes da queima de combustíveis fósseis, seja em uma indústria, seja em um automóvel. A figura 2.1, reproduzida do trabalho de Song (2006) apresenta os principais campos de estudo relacionados ao controle e à utilização de gases do efeito estufa e destaca os as principais áreas relacionadas especificamente ao CO₂. O presente trabalho manterá o foco sobre campo de estudo de conversão e uso do CO₂.

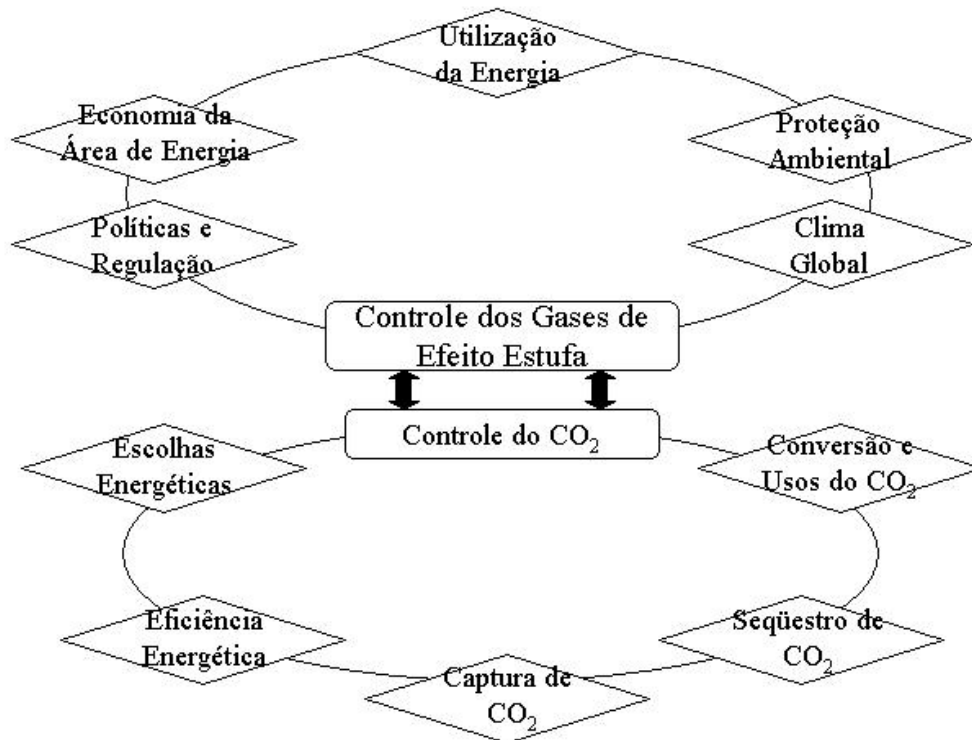


Fig. 1.1 – Principais campos de estudo relacionados ao controle e à utilização de gases do efeito estufa
Fonte: SONG, 2006

Uma estratégia global para o controle das emissões de CO₂ deve envolver estudos e ações que vão além do próprio gás. Escolhas Energéticas se referem, basicamente, à seleção das fontes de energia para novas instalações de sistemas energéticos ou a trocas de fontes entre diferentes formas para sistemas já existentes. A troca de carvão por gás natural, por exemplo, gera menos emissão de CO₂ por BTU produzido. A tabela 2.2, que mostra a razão atômica hidrogênio-carbono de um combustível (H/C), ilustra o fato de que, quanto maior esta razão, menor será a emissão de CO₂.

Combustível	Razão H/C (aproximado)
Gás Natural	4
Petróleo	1,8 - 2,0
Carvão	0,8 - 1,2

Tab. 2.2 – Razão H/C por tipo de combustível.
Fonte: SONG, 2006

Uma alternativa é a utilização cada vez maior de energias renováveis, como hidráulica, solar, eólica e biomassa. O uso de biomassa, por exemplo, não é completamente neutro em termos de emissão de CO₂, pois os meios de transporte da matéria-prima incorreriam em emissão de CO₂ pela queima de combustível. Já a energia solar poderia ser utilizada em alguns processos químicos endotérmicos particularmente, pois isso reduziria a necessidade de calor proveniente da queima de combustíveis e conseqüente emissão, sendo ainda inviável economicamente por certos fatores, como custo de capital, eficiência energética, densidade energética etc.

Eficiência energética se refere a uma importante área de pesquisa que tem um maior impacto na redução das emissões de CO₂. O Departamento Norte-americano de Energia (DOE), em conjunto com a Agência Norte-americana de Proteção Ambiental (EPA), lançou um site na internet dedicado em parte à publicação de avanços na área de eficiência energéticas de alguns sistemas, como motores de automóveis, por exemplo. Neste mesmo site, afirma-

se que a eficiência média dos sistemas de geração de energia elétrica baseados em combustíveis fósseis é em torno de 35%. Nos motores de automóveis este número é ainda menor: 15%. A ineficiência de sistemas como estes leva a um consumo potencialmente desnecessário de combustível e, como resultado, uma emissão de CO₂ também desnecessária. Há um vasto campo de estudo com muita margem para melhorias, portanto.

Os outros termos, captura e seqüestro, se referem a processos de impedimento da liberação de CO₂ na atmosfera, como injeção de correntes de gás em poços de petróleo, aquíferos salinos etc. Quando se fala em conversão de CO₂, trata-se também de processos onde ocorre a captura do gás, além de posteriormente haver a conversão deste em outros produtos.

1.3 – A Economia Sustentável do Carbono

Damm et al. (2008) fazem uma interessante análise e desenho do atual cenário da economia do carbono e apresentam os possíveis cenários para o futuro, dadas as atuais tendências e linhas de pesquisa. Um ponto crítico das discussões e estudos sobre o uso sustentável de energia é a necessidade de transição de um sistema de transporte baseado no uso de petróleo (cujo suprimento é finito) para um baseado em fontes renováveis de energia (ou quase infinitas).

Energia solar e eólica são de fato fontes de energia renováveis e livres de carbono, todavia, elas são também intermitentes, distribuídas (ou não concentradas) e mais efetivamente usadas para a produção de eletricidade, tornando fácil o transporte por longas distâncias, mas não igualmente simples a reserva densa de energia por longos períodos. O mesmo pode ser dito a respeito da energia nuclear que, apesar de livre de carbono, é usada para a produção de eletricidade e não de combustíveis para transporte. Se as densidades das baterias, seus pesos e capacidades de recarga fossem

suficientes, um conceito de “economia do elétron”, conforme mostrado na figura abaixo seria o mais atrativo para um futuro sustentável, pois o número de processos de conversão de energia ineficientes seria minimizado.

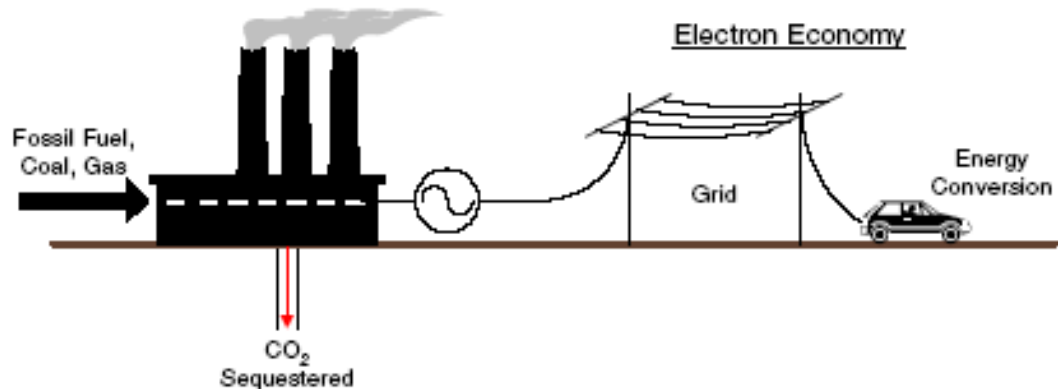


Fig. 1.2 – Economia do Elétron: Veículos movidos à bateria elétrica usam a infraestrutura de produção e distribuição de energia elétrica, centralizando efetivamente as emissões de carbono.
Fonte: DAMM et al., 2008

Já o conceito de “economia do hidrogênio”, da figura abaixo, é uma tentativa de endereçar esses problemas pelo uso de hidrogênio a partir de fontes renováveis como carreador de energia.

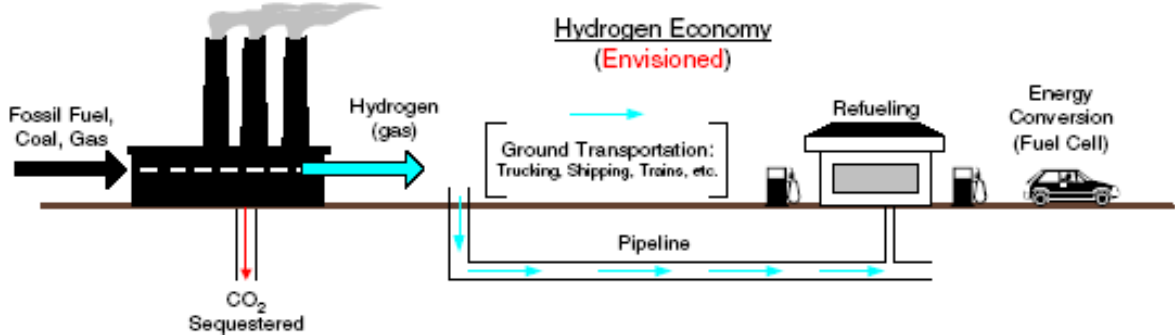


Fig. 1.3 – Economia do Hidrogênio: Infraestrutura necessária para um sistema de transporte baseado em hidrogênio com o CO₂ sendo seqüestrado de forma centralizada na planta de produção de hidrogênio.
Fonte: DAMM et al., 2008

No entanto, múltiplos (e ineficientes) processos de conversão de energia podem reduzir a eficiência global do sistema. Sabe-se também que o hidrogênio

é uma das substâncias mais complexas em termos de transporte e reserva densa devido a sua leveza, seu estado gasoso e propensão a se difundir em meios sólidos (como os cilindros que seriam usados para seu transporte em automóveis, por exemplo).

O que se tem atualmente, portanto, é uma “economia do carbono”, onde a energia é gerada por combustíveis fósseis, liberando CO₂. A figura abaixo mostra a infraestrutura atual.

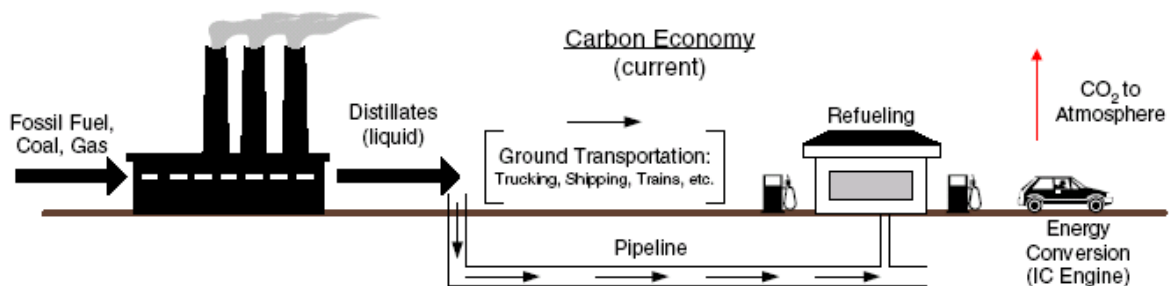


Fig. 1.4 – Economia do Carbono Atual: Infraestrutura atual resulta em múltiplas fontes de emissão de CO₂.
Fonte: DAMM et al., 2008.

Uma tendência para um futuro de curto / médio prazo é a implantação de uma infraestrutura viável de mitigação das emissões na economia do carbono. Se o CO₂ gerado pelo atual sistema puder ser capturado e estocado nos veículos e posteriormente coletado e seqüestrado, esta seria uma solução de médio prazo para o problema das emissões de CO₂ distribuídas, usando muito da atual infraestrutura. A figura abaixo ilustra esta idéia.

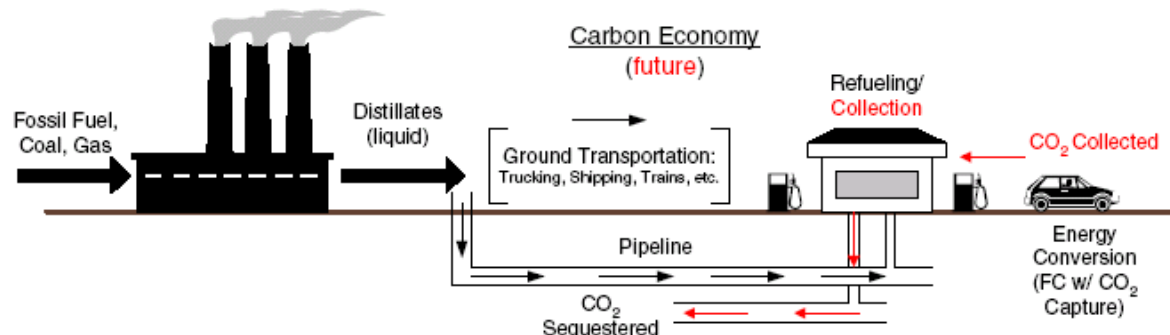


Fig. 1.5 – Economia do Carbono a médio prazo: Infraestrutura proposta resulta em mitigação de parte da emissão de CO₂.
Fonte: DAMM et al., 2008

A grande quebra de paradigma proposta para a economia do carbono, dados os avanços nas tecnologias relacionadas ao CO₂ no futuro, é o da conversão de desta molécula em combustíveis sintéticos e conseqüentemente o reciclo do carbono que seria emitido, resultando na geração de energia para todas as necessidades da sociedade. A figura abaixo mostra o conceito de “economia sustentável do carbono”.

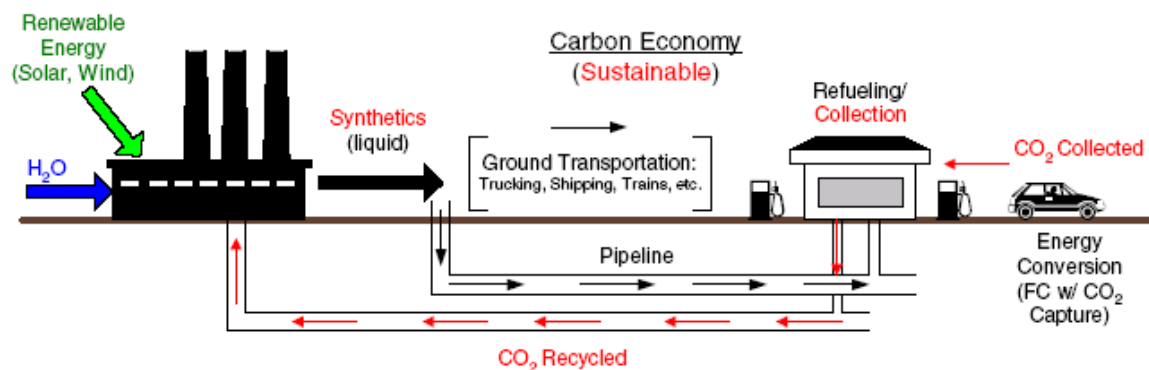


Fig. 1.6 – Economia SUSTENTÁVEL do Carbono: Infraestrutura proposta busca a total mitigação das emissões de CO₂ através da conversão deste em combustíveis sintéticos.
Fonte: DAMM et al., 2008

Este esquema, para ser considerado sustentável, requer a utilização de energia renovável para a produção dos combustíveis sintéticos, caso contrário, haverá uma certa quantidade de CO₂ sendo emitida e o processo, como um todo, não será neutro em carbono.

Este tipo de desenho de cadeia de valor do CO₂ encontra alguns problemas para se tornar viável economicamente. Estes pontos serão discutidos a seguir.

1.3.1 – Barreiras para a Viabilidade de uma Economia Sustentável do Carbono

Damm et al. (2008) continuam o trabalho mostrando os principais problemas de ordem termodinâmica para o ciclo fechado de carbono para a produção de energia para o transporte e outros usos na sociedade.

O ponto de análise inicial é o seqüestro do CO₂ em plantas que produzam energia em larga escala. Este assunto tem recebido considerável atenção nos últimos anos e algumas propostas foram feitas:

- Captura na pós-combustão do processo, onde o CO₂ é absorvido dos gases efluentes (requer enormes equipamentos devido à baixa concentração de CO₂ na corrente);
- Adoção de processo de combustão oxi-combustível, onde O₂ puro é usado como agente oxidante em lugar de ar (requer uma fonte de O₂ puro);
- Descarbonização de combustíveis, onde o carbono é removido do combustível antes de passar pela combustão ou de reagir no dispositivo de conversão de energia (requer um pré-tratamento do combustível).

A primeira opção não seria aplicável ao sistema automotivo, móvel ou qualquer um que seja de pequena escala, em razão do tamanho físico dos sistemas requeridos para a absorção do CO₂ de uma corrente de exaustão diluída. Concentrações típicas da corrente de escapamento em automóveis são de aproximadamente 4%, como resultado do uso do ar (constituído principalmente de nitrogênio) para a oxidação do combustível. Sendo assim, o primeiro e mais crítico requisito para a captura de CO₂ “onboard” é que o motor, ou o dispositivo de conversão de energia, opere sem permitir que o CO₂ formado seja diluído com o ar durante o processo. As outras duas possibilidades são mais adaptáveis e viáveis para aplicações em transportes.

A maioria dos atuais processos de conversão que estocam energia mecânica em um combustível se baseiam na oxidação do hidrogênio e do carbono da estrutura do combustível para liberar a energia contida na suas ligações químicas. O grande desafio para se maximizar esse aproveitamento de energia é usar oxigênio puro em lugar de ar. Grandes avanços têm sido alcançados em tecnologias de produção de oxigênio puro por membranas, incluindo o uso desta opção na geração de energia por combustão e captura de CO₂.

Alternativamente, processos de descarbonização sem a necessidade do uso de membranas de oxigênio estão disponíveis. Um exemplo é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, que produz hidrogênio, CO₂, CO, vapor d'água e outros subprodutos em baixas concentrações. Se esta reação ocorresse em um reator-membrana permeável para hidrogênio, não somente o hidrogênio seria separado e purificado, mas a corrente com menos hidrogênio teria uma concentração de CO₂ muito maior e este, portanto, seria mais facilmente capturado.

Assumindo que fosse viável a aplicação de uma tecnologia para a concentração da corrente de efluentes gasosos na geração de energia no motor dos automóveis, outro grande desafio seria o de se guardar o CO₂ a bordo até que se pudesse descarregá-lo em um local que centralizasse todo o volume capturado em todos os outros veículos. Outra opção (e também a mais óbvia) é a liquefação do CO₂. Todavia, problemas de ordem termodinâmica tornam esta opção ainda muito cara e inviável para sistemas de transporte.

1.4 – Opções Tecnológicas de Usos para a Conversão e Fixação de Carbono

Song (2008) faz uma interessante análise dos principais desafios para o uso de CO₂ em aplicações que fixem carbono. As questões energéticas relacionadas ao CO₂ podem ser melhor compreendidas através da comparação com outros gases industriais, como etileno e gás de síntese. Processos de produção de gás de síntese e etileno geralmente consomem muita energia, todavia isto não se traduz em uma forte preocupação tendo em vista o elevado valor agregado e a importância destes produtos para outros processos. O fato do CO₂ não ser por si próprio um produto de tão elevado valor, faz o consumo energético ser visto como desfavorável, inviabilizando muitas tecnologias.

A partir de um panorama geral, as principais barreiras para a conversão e o uso do CO₂ são devidas a algumas “forças” direcionadoras, listadas abaixo:

- Custos de captura, separação, purificação e distribuição do CO₂;
- Requisitos energéticos para a conversão química do CO₂ (além de questões relacionadas a fontes e custos de H₂ e/ou outros reagentes envolvidos);
- Limitações de tamanho de mercado, pouco incentivo de investimento e falta de comprometimento industrial para fabricação de mais produtos a partir de CO₂;
- Falta de forças sócio-econômicas para o incentivo ao uso de produtos baseados em CO₂.

Os objetivos estratégicos para a utilização e conversão de CO₂ devem ser baseados em suas propriedades físico-químicas e podem incluir um ou mais dos alvos definidos abaixo:

- Usar o CO₂ para processamentos físicos e/ou químicos ambientalmente benignos que agreguem valor ao processo;

→ Usar o CO₂ para produzir substâncias industrialmente úteis e materiais que agreguem valor a outros produtos;

→ Usar o CO₂ como um fluido de processamento ou como um meio para recuperação de energia, remoção de contaminantes e redução de emissão;

→ Usar reciclo de CO₂ através de fontes renováveis de energia tais como biomassa e energia solar ou mesmo energia excedente (do inglês “waste energy”) que seria desperdiçada afim de conservar os recursos à base de carbono e ter-se um desenvolvimento sustentável.

Os tipos de processo onde o CO₂ é mais promissor em termos de uso e conversão são apresentados no esquema abaixo.

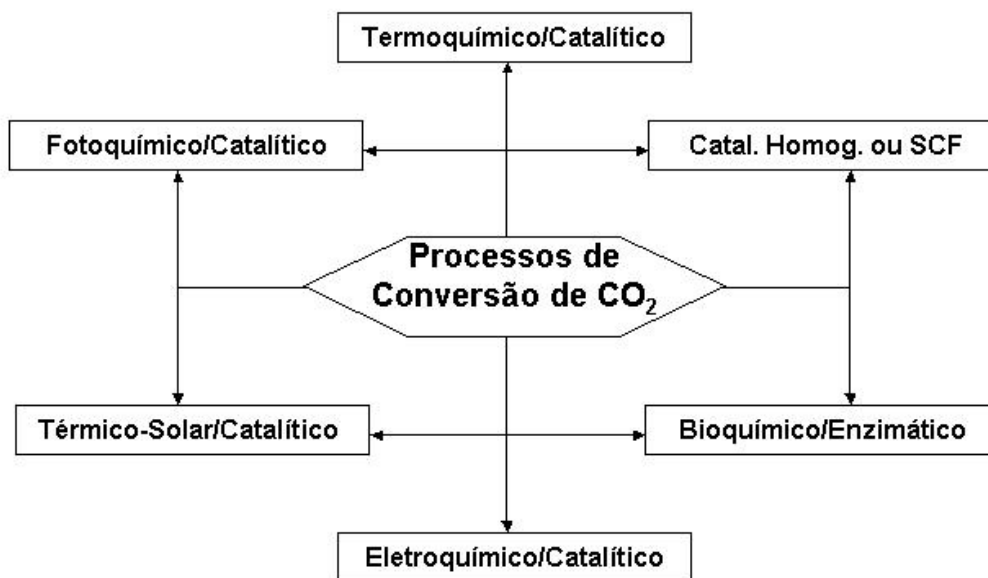


Fig. 1.7 – Escopo geral dos tipos processos para a conversão de CO₂.
Fonte: SONG, 2006.

Algumas diretrizes para o alcance destes alvos estratégicos para o uso e conversão do CO₂ estão listadas abaixo.

→ Selecionar fontes com CO₂ em alta concentração para a sua captura e/ou utilização, se possível conseguindo usos “on-site” ou próximos à fonte (diminuição de custo de distribuição, geralmente alto);

→ Usar o CO₂ em substituição a substâncias perigosas ou pouco efetivas nos processos químicos já existentes que geram produtos em grandes volumes (alto uso de CO₂, possibilitando menores emissões);

→ Usar fontes renováveis de energia ou energia excedente para a conversão e uso do CO₂, sempre que possível (maior aproximação do conceito de emissão “Zero”);

→ Converter o CO₂ em conjunto com outros reagentes em produtos químicos que sejam úteis industrialmente em escala significativa;

→ Fixar o CO₂ em substâncias químicas orgânicas, materiais poliméricos e materiais inorgânicos ambientalmente benignos;

→ Buscar a geração de energia elétrica com a maior eficiência em captura, conversão e utilização de CO₂ possível (obviamente nos casos onde há produção de CO₂);

→ Buscar idéias de alto valor agregado para o uso combinado do conceito de seqüestro de CO₂ e de utilização deste.

O grande agravante dos custos relacionados à conversão do CO₂ em outros produtos é o conceito termodinâmico de energia livre de Gibbs. O potencial de uma reação química ocorrer mais facilmente está relacionado às diferenças entre as energias livres de Gibbs de produtos e reagentes, em certas condições. A equação que define a energia livre de Gibbs é:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Onde:

ΔG → Variação da Energia Livre de Gibbs;

ΔH → Variação da Entalpia;

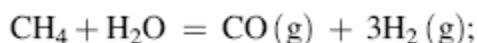
ΔS → Variação de Entropia;

T → Temperatura

Sem dúvida alguma, reações endotérmicas consomem energia. Todavia, reações endotérmicas podem ser viáveis e de fato úteis. A percepção do público

em geral tende a avaliar que as reações de conversão de CO₂ seriam tão endotérmicas que tornariam qualquer dos processos inviável. Na indústria química, há uma série de plantas de produção em larga escala que operam baseadas em reações endotérmicas, como a pirólise (craqueamento térmico) de hidrocarbonetos para a produção de eteno e propeno, a reação de desidrogenação para a produção de substâncias petroquímicas como estireno a partir de etilbenzeno e a reforma a vapor para a produção de gás de síntese e hidrogênio.

Uma simples comparação entre as reformas de CH₄ a vapor e com CO₂ ilustram essa questão.



$$\Delta H^\circ = +206.3 \text{ kJ/mol CO}_2$$



$$\Delta H^\circ = +247.3 \text{ kJ/mol CO}_2$$

A reforma a vapor é usada atualmente em larga escala nas indústrias de gás e de fertilizantes e em outras onde se necessita de hidrogênio em grande quantidade. Ambas são reações endotérmicas e requerem mais que 200 kJ de “input” energético por mol de CH₄, todavia a reação com CO₂ requer 20% a mais energia. As duas reações geram diferentes razões molares H₂/CO; ambas são úteis para certas aplicações.

O diagrama abaixo mostra que as reações onde se usa o CO₂ como o único reagente gera enormes demandas de energia, mas essas reações se tornam termodinamicamente mais fáceis se o CO₂ for usado como um co-reagente aliado a outras substâncias que tenham uma maior energia livre de Gibbs, tais como CH₄, carbono (grafite) e H₂.

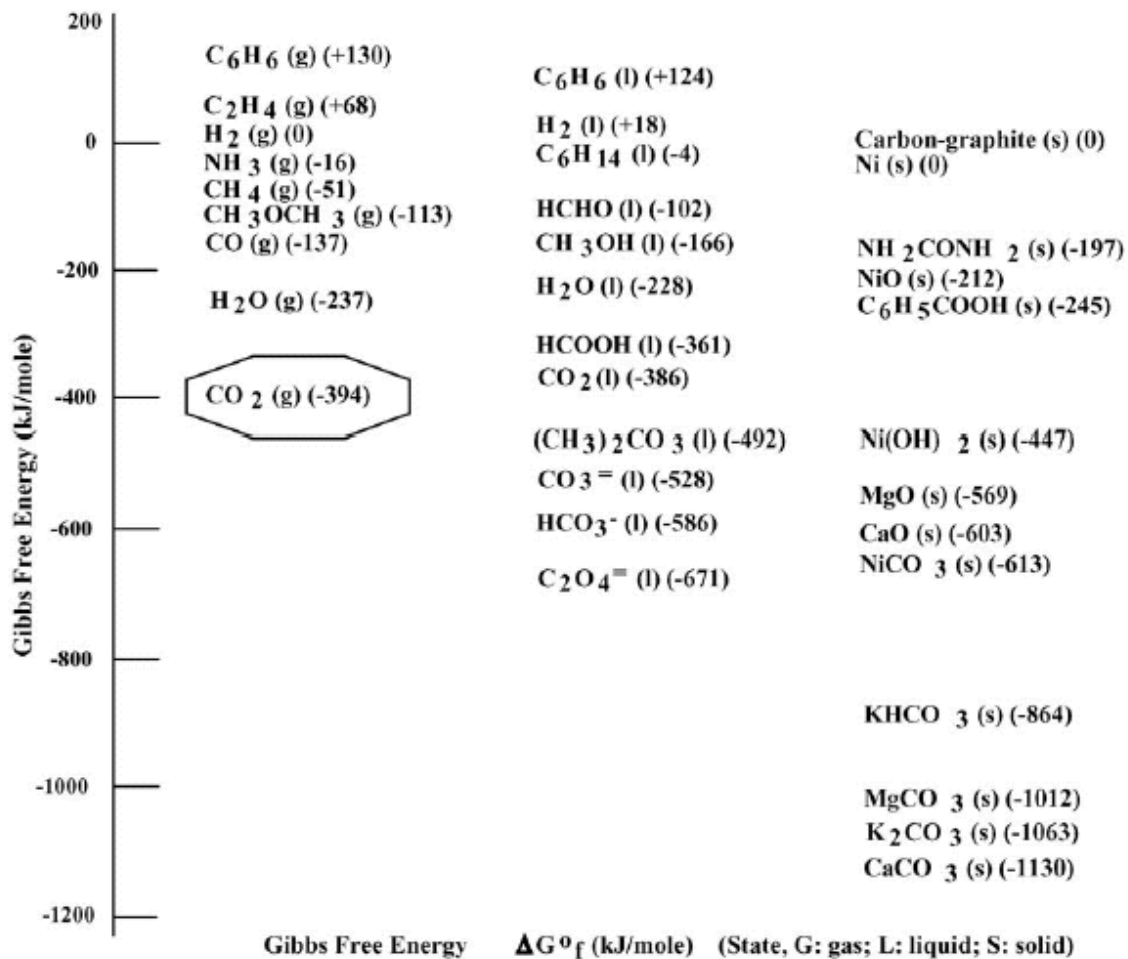
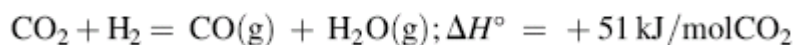
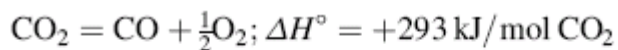


Fig. 1.8 – Escopo geral dos processos químicos para a conversão de CO₂.
 Fonte: SONG, 2006.

Essa tendência pode ser vista pela mudança do calor de reação para reações com CO₂ como único reagente e com CO₂ como um co-reagente.



O CO₂ é, portanto, uma molécula de difícil manipulação química, no sentido de convertê-la em alguns produtos, como combustíveis sintéticos. Isto dificulta a maioria dos processos a serem estudados no próximo capítulo.

Capítulo 2



Futuras Aplicações do CO₂

II – Futuras Aplicações de CO₂

Song (2006) apresenta as principais direções das atuais pesquisas em conversão e uso de CO₂ que envolvem novos conceitos de processo bem como expansões e melhorias de aplicações conhecidas.

Para aplicações que não requeiram CO₂ puro, desenvolver processos efetivos para o uso de correntes concentradas em CO₂ de plantas industriais ou recursos ricos em CO₂, tais como misturas naturais de gases sem separação de CO₂. Para aplicações que requeiram CO₂ puro, desenvolver processos de separação seletiva de CO₂ mais eficientes e menos intensivos em termos de energia, além de evitar o impacto negativo de gases co-existent, como H₂O, O₂ e N₂.

Substituir substâncias perigosas ou pouco efetivas nos processos existentes pelo CO₂ como um meio, solvente ou co-reagente alternativo, ou uma combinação destes.

Fazer uso do CO₂ como fluido supercrítico ou também como solvente / anti-solvente, baseando-se em suas propriedades físicas exclusivas.

Fazer uso do CO₂ para a sua incorporação com alta “eficiência atômica” em reações como carboxilação e síntese de carbonatos, baseando-se em suas propriedades químicas exclusivas. Produzir materiais e substâncias químicas úteis usando CO₂ como um reagente ou matéria-prima.

Usar o CO₂ para recuperação energética e, paralelamente, reduzir sua emissão para atmosfera através de processos de seqüestro. Reciclar CO₂ como fonte de carbono para substâncias químicas e combustíveis usando fontes renováveis de energia. Converter CO₂ em “nova energia fóssil” sob condições bioquímicas ou de formação geológica.

Algumas das direções estratégicas de pesquisa e desenvolvimento serão apresentadas na próxima seção e servirão de base para o estudo de caso do capítulo IV. O esquema abaixo apresenta as principais áreas de aplicação existentes e emergentes no que tange a conversão e uso de CO₂.

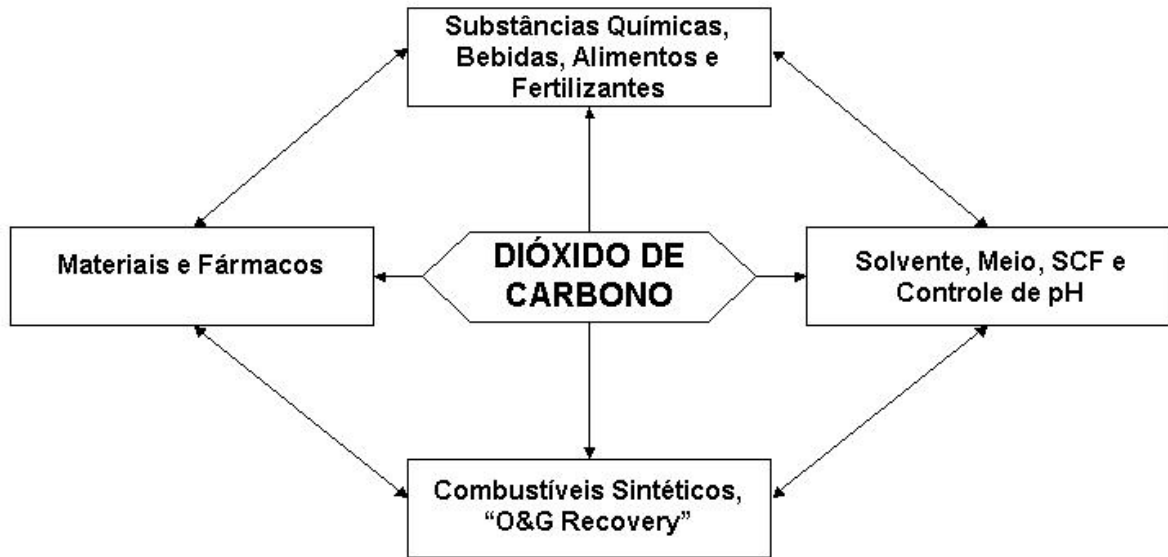


Fig. 2.1 – As áreas de aplicação existentes e emergentes para a conversão e uso de CO₂.
Fonte: SONG, 2006.

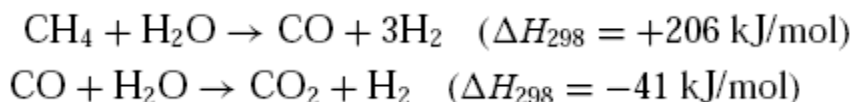
Muitos processos poderiam ser redesenhados para o uso do CO₂, todavia, as substâncias químicas e os materiais que têm grandes mercados consumidores são relativamente limitados. Uma macro-estratégia é o aumento dirigido da demanda de produtos que já tenham o CO₂ como reagente ou matéria-prima. A síntese da uréia, por exemplo, utiliza CO₂. Expansões das aplicações de polímeros baseados em uréia poderiam, portanto, criar maior demanda por CO₂.

II. 1 – Combustíveis Sintéticos

II.1.1 – Reforma de CH₄ pelo uso de CO₂

Conforme um direcionamento anteriormente proposto, para que a diminuição das emissões de CO₂ possa ser mitigada através da conversão dessa molécula em outros produtos, estes devem ter uma elevada demanda, pois somente assim altos volumes de CO₂ serão necessários e representativos. Uma das tecnologias propostas para o futuro é a reforma de CH₄ pelo uso de CO₂. Esta reação tem sido bastante estudada e reportada na literatura, conforme pode ser visto a seguir.

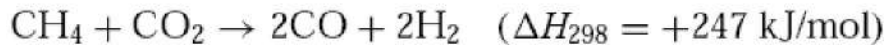
A reforma do CH₄ aplicada atualmente, pelo uso de vapor d'água, é uma tecnologia que visa basicamente dois fins: produção de H₂ e de gás de síntese (mistura H₂ + CO), sendo este último usado para a síntese de hidrocarbonetos líquidos, tecnologia conhecida como GTL (Gas To Liquid). Abaixo encontram-se as reações envolvidas (TOMISHIGE et al., 1994):



Quando o produto desejado é o H₂, a relação H₂/CO da corrente de saída deve ser a mais alta possível e, quando o produto desejado é o gás de síntese, a mesma relação deve ser mais baixa. Sendo assim, a reação entre CO e H₂O (Water-Gas Shift Reaction) deve ser evitada para a produção de gás de síntese. A retirada da H₂O desse sistema evitaria a reação de shift e, conseqüentemente, uma relação H₂/CO maior seria alcançada.

A reforma catalítica do CH₄ pelo uso de CO₂ é uma tecnologia importante, principalmente, pelo fato de, em um sistema reacional, gerar alta mitigação de dois fortes agentes causadores do efeito estufa, o CH₄ em termos de poder de retenção de calor (21 vezes maior que o do CO₂) e o CO₂ em termos de volume emitido nos processos industriais. Outra vantagem é a ausência da H₂O em seu

conceito, sendo o objetivo do processo a produção de gás de síntese e seus derivados GTL (uma tendência mundial). A reação que diferencia a tecnologia é a seguinte:



Outro fato importante é que, em alguns poços com gás natural, está presente grande quantidade de CO_2 que pode, assim, ser bem utilizada economicamente.

A maior parte dos estudos tem focado o desenvolvimento de catalisadores eficientes para um processo economicamente viável. O mais sério problema operacional desta tecnologia é a deposição de carbono e conseqüente desativação dos catalisadores, um problema já presente na rota à vapor, todavia mais intenso na reforma com CO_2 pela menor relação H/C na mistura gasosa reativa.

Outra possibilidade é a reforma tripla (tri-reforming) do CH_4 . Uma das propostas (SONG et al., 2004) se refere ao uso de CO_2 efluente de processos sem tratamento ou separação. Este processo é uma combinação da reforma com CO_2 , à vapor e também a oxidação parcial do CH_4 em um mesmo reator para a produção efetiva de gás de síntese. Experimentos como o da figura 2.2 e simulações computacionais têm mostrado que a reforma tripla pode não apenas produzir gás de síntese com uma relação H/C desejada, mas também evitar a formação de carbono citada anteriormente.

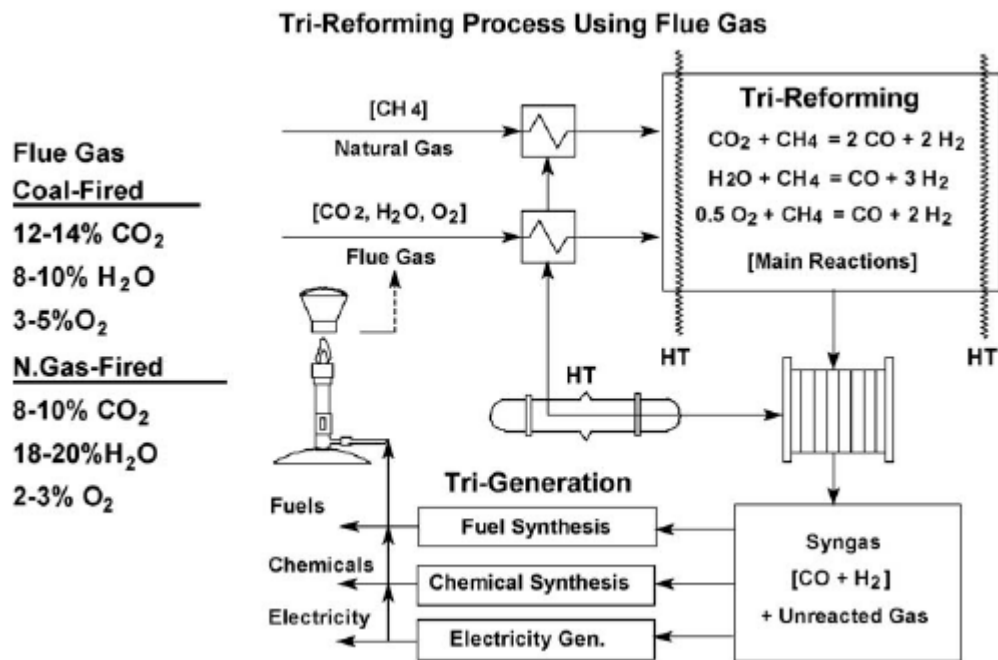


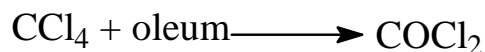
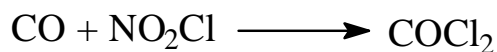
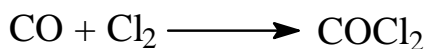
Fig. 2.2 – Esquema experimental da reforma tripla do CH₄.
 Fonte: SONG et al., 2004.

II.2 – Síntese de Substâncias Químicas

II.2.1 – Uso de CO₂ para substituir o Fosgênio na síntese de dimetilcarbonato (DMC)

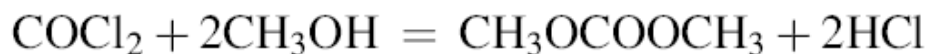
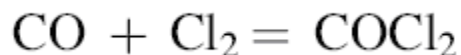
A rota tradicional para a síntese de DMC usa fosgênio (COCl₂) como matéria-prima. O fosgênio, ou cloreto de carbonila, é um gás com ponto de ebulição de 8,2 °C. É transportado normalmente liquefeito sob pressão ou como uma solução em tolueno. Não é irritante imediato mesmo quando em concentrações fatais. Semelhantemente ao cloro, afeta as vias respiratórias provocando constrição do peito, tosse, respiração penosa e irritação dos olhos.

Pode ser obtido pelas seguintes rotas:

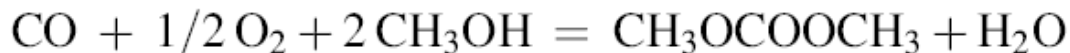


O uso de CO_2 para a síntese de DMC se apresenta como uma aplicação ambientalmente importante e bastante atrativo pelo fato de eliminar do processo duas substâncias tóxicas (fosgênio e cloro). Aresta et al. (1997) discutem os detalhes dos processos de forma mais aprofundada.

A rota convencional para a produção de DMC pelo uso de fosgênio pode ser resumida como:



Duas outras rotas que fazem uso de monóxido de carbono (CO) estão descritas abaixo:



Por fim, abaixo pode ser vista a rota proposta via uso de CO_2 :



Esta última reação deve ser realizada sobre catalisadores heterogêneos (ex.: ZrO_2).

A figura 2.3 mostra os benefícios em termos de impacto ambiental do uso da rota com CO_2 em comparação com os processos via fosgênio e CO.

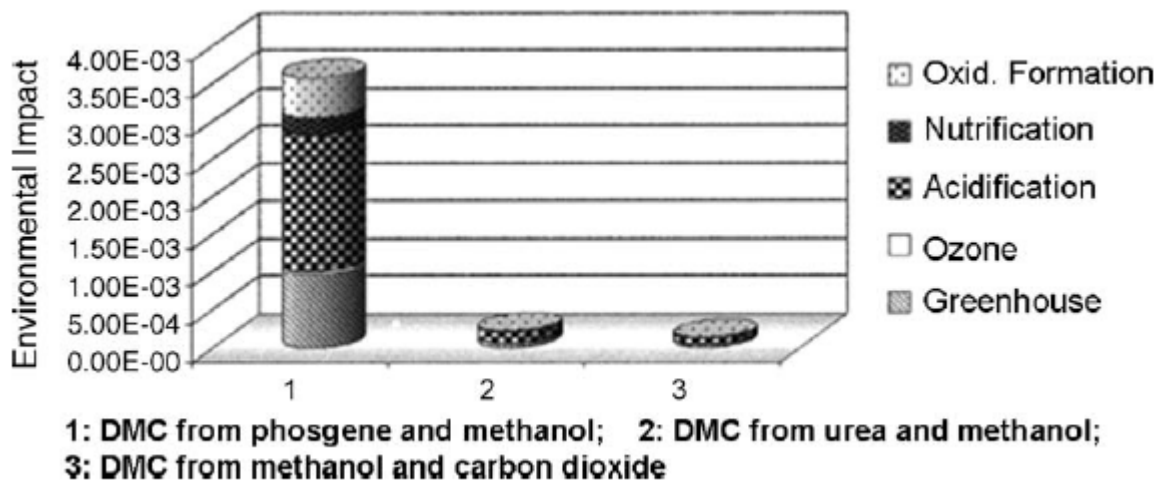


Fig. 2.3 – Benefícios do uso de CO₂ para a síntese de DMC em termos de impacto ambiental.
 Fonte: ARESTA et al., 1997.

Pode-se dizer que esta nova rota proposta é um vetor extremamente estratégico para um bom uso do CO₂ pelo fato de o próprio DMC ser uma molécula especial. Ela pode ser usada para uma série de novas reações importantes para a substituição de processos ambientalmente perigosos. Alguns exemplos podem ser dados.

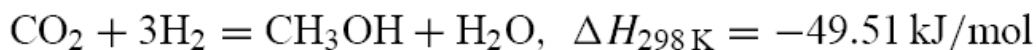
A transesterificação de DMC com fenol, resultando em difenil-carbonato (DPC), pois o DPC é um monômero essencial para a rota de síntese de policarbonatos sem o uso de fosgênio.

A metoxicarbonilação de anilina para síntese de metil-N-fenil-carbamato na presença de um composto de chumbo. Esta reação fornece uma rota que não usa fosgênio para produção de isocianatos. O DMC, como agente de metilação, pode substituir haletos de metila e sulfato de dimetila, substâncias tóxicas e corrosivas.

II.2.2 – CO₂ como matéria-prima básica para síntese de outros produtos químicos

Outras rotas estudadas ainda em pequena escala envolvem a hidrogenação catalítica do CO₂ para síntese de produtos químicos. Esta hidrogenação pode ser homogênea (uso de solventes) ou heterogênea (duas fases: gasosa e sólida). Existe uma série de possibilidades tecnicamente comprovadas, mas a maioria ainda sem viabilidade econômica. Os produtos visados são, principalmente, metanol, ácidos carboxílicos (ex.: ácido fórmico) e hidrocarbonetos.

Apenas como exemplo, o conceito da hidrogenação catalítica do CO₂ para síntese de metanol envolve basicamente 3 reações (GALLUCCI et. al, 2004):



Mignard et al. (2003) fazem um interessante estudo de viabilidade de um processo para a síntese de metanol a partir de um efluente gasoso de uma planta de gaseificação de carvão e na presença de um sistema de energia elétrica renovável. O CO₂ do efluente é visto no processo como um carreador de H₂ (armazenamento de energia). Este H₂ poderia ser produzido via eletrólise de H₂O, usando para tal energia hidroelétrica ou eólica. Um esquema explicativo do conceito geral do processo é apresentado abaixo.

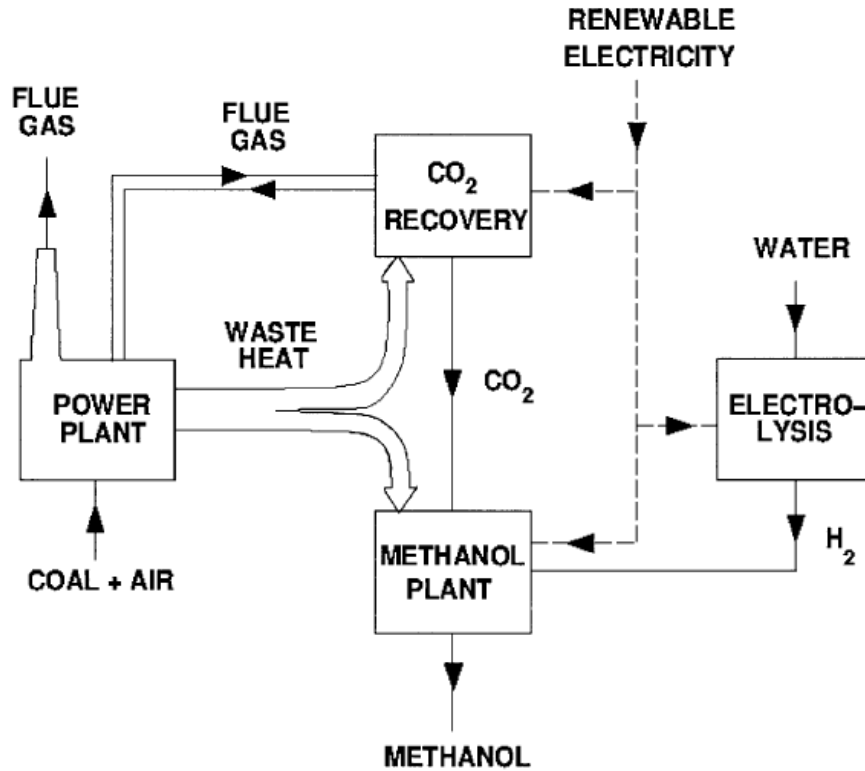


Fig. 2.4 – Conceito geral para síntese de metanol a partir de H₂ de eletrólise de H₂O.
 Fonte: MIGNARD et al., 2003

Neste trabalho e em outros correlatos, há sérios problemas de viabilidade econômica para os processos, principalmente referentes ao custo energético para a recuperação do CO₂ efluente e para a produção do H₂ destinado à síntese. Outros autores se dedicaram aos estudos relacionados aos catalisadores visando fazer o processo ser cada vez mais econômico.

Baseado na produção de metanol a partir do CO₂, Takeuchi et al. (2001) fizeram um esquema para um reciclo global de CO₂, conforme apresentado abaixo.

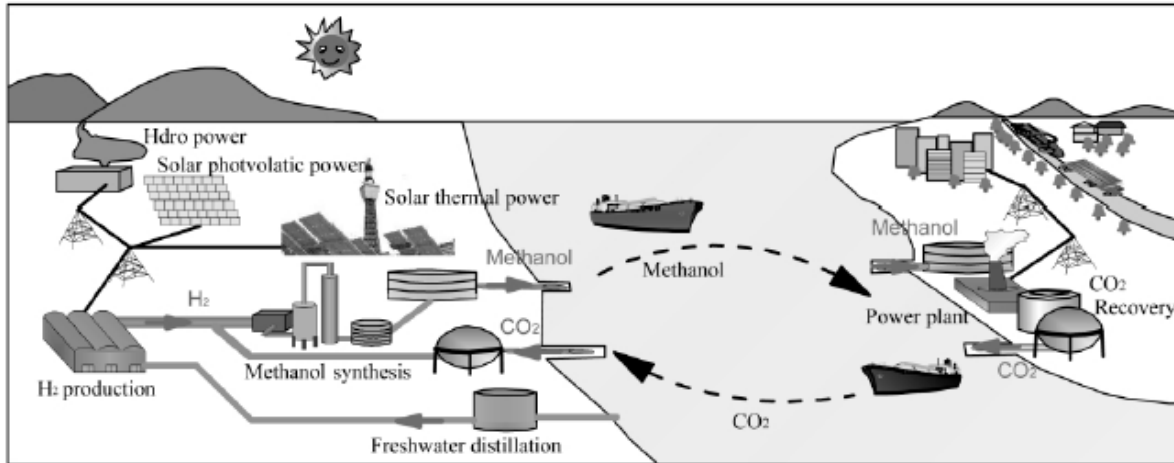


Fig. 2.5 – Esquema de reciclo global de CO₂ de plantas de energia.
 Fonte: TAKEUCHI et al., 2001

Estes autores chegaram à conclusão de que a energia hidroelétrica é a mais viável para o processo como um todo, apesar de a energia solar apresentar maior benefício em termos de locais isolados (restrições geográficas).

Um outro trabalho ainda mais “ousado” é proposto por Martin et. al (2007). Com a marca Green FreedomTM, os autores propõem um conceito de processo para a produção em larga escala de combustíveis e produtos químicos orgânicos que sejam neutros em carbono e livres de enxofre a partir de água e ar atmosférico. Basicamente, consiste em três etapas:

- Captura e recuperação de CO₂ do ar atmosférico;
- Quebra da água em H₂ e O₂;
- Conversão de H₂ e CO₂ em combustíveis sintéticos e produtos químicos orgânicos.

Um esquema conceitual do processo para a produção de gasolina e metanol é apresentado abaixo.

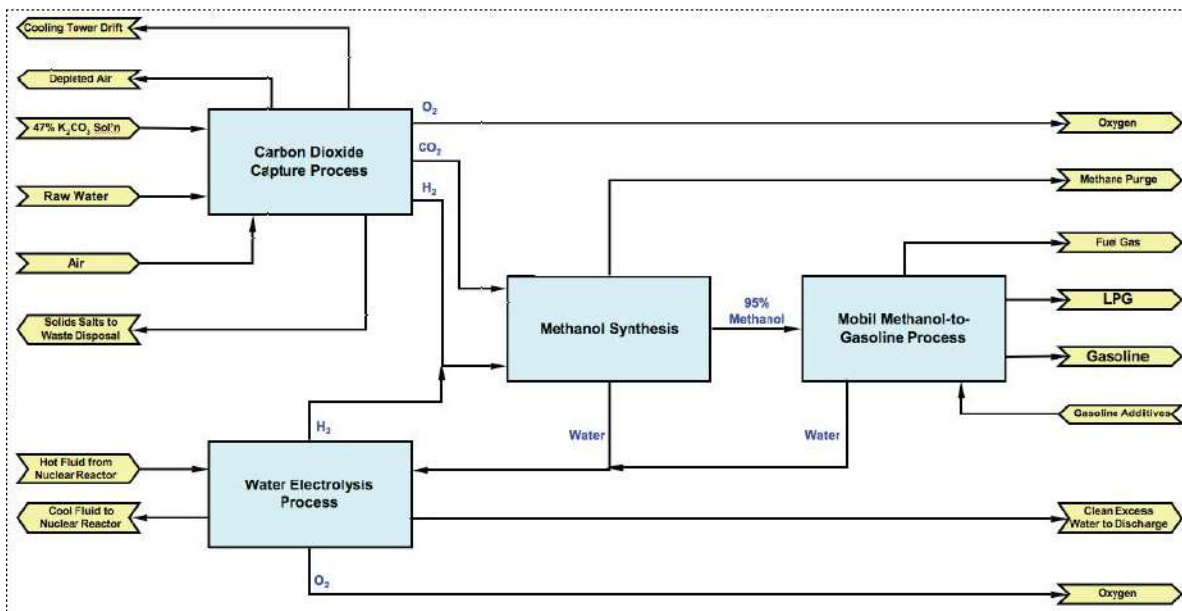


Fig. 2.6 – Conceito do Processo Green Freedom™ para síntese de gasolina e metanol.
Fonte: MARTIN et al., 2007

Os maiores problemas econômicos deste conceito são a baixa concentração de CO₂ no ar atmosférico e o alto custo de capital relacionado à energia nuclear necessária.

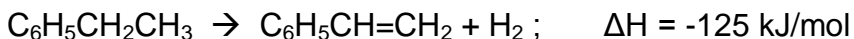
A partir de um ponto de vista geral, vê-se claramente que a produção de H₂ e o custo de produção de CO₂ são os maiores entraves à viabilização econômica de processos como estes.

II.3 – Uso de CO₂ em meios reacionais para melhoria de processos

II.3.1 – Uso de CO₂ como agente oxidante na Desidrogenação Catalítica de Etilbenzeno a Estireno

A dissociação de CO₂ sobre superfícies de catalisadores poderia produzir espécies ativas de oxigênio. Assim, algumas reações heterogêneas poderiam se beneficiar do uso de CO₂ como meio oxidante ou também como uma fonte seletiva de átomos de oxigênio. Um exemplo de certo sucesso foi encontrado por Ikenaga et al. (2000) para a desidrogenação seletiva de etilbenzeno para a síntese de estireno.

Estireno pode ser obtido industrialmente pela desidrogenação catalítica de etilbenzeno.



A reação acima é endotérmica (-125 kJ/mol) e, por isso, é conduzida a 550-650 °C com quantidade em excesso de vapor como diluente e carreador de calor (relação molar vapor/etilbenzeno = 10 a 15). Um catalisador baseado em óxido de ferro-óxido de cromo-carbonato de potássio é usado industrialmente, tendo resultados melhorados pela adição de outros óxidos metálicos, como vanádio, cério, molibdênio e também compostos de magnésio.

O trabalho relativamente recente de Ikenaga et al. (2000) mostra resultados interessantes para a desidrogenação de etilbenzeno na presença de excesso de CO₂ e catalisadores de vários metais suportados em carvão ativado.

As reações foram conduzidas em um pequeno reator tubular convencional de aço inox, operado à pressão atmosférica e uma temperatura dentro da faixa 723 – 953 K, com tempos de experimento variando entre 2 e 5 horas. Após um pré-tratamento do catalisador com corrente de Argônio e posteriormente com corrente de CO₂, o reator foi resfriado até a temperatura de reação também sob uma corrente de CO₂.

O Etilbenzeno foi alimentado ao reator (1,3 mmol/h) através da passagem de uma corrente de CO₂ (30 mL/min) pelo saturador de Etilbenzeno a 316 K. O efluente do reator foi condensado em dois recipientes contendo heptano, resfriados externamente em um banho de gelo e água. A corrente gasosa foi coletada em um recipiente próprio.

Os produtos líquidos foram analisados e os dados referentes a conversões, rendimentos e seletividades da cada experimento estão relacionados abaixo.

run	catalyst ^b	surface area (m ² /g)	EB feed (mmol)	EB convn (mmol)	ST yield (mmol)	EB convn (%)	ST yield (%)	ST select. (%)
1	none		2.60	0.08	0.02	3.2	0.8	23.8
2	AC	950	2.45	0.24	0.18	9.9	7.5	75.9
3	V/AC	760	2.62	0.90	0.71	34.2	27.1	79.4
4	Cr/AC	820	2.59	1.24	1.05	47.9	40.5	84.6
5	Mn/AC	810	2.92	0.87	0.72	29.8	24.8	83.2
6	Fe/AC	830	3.02	1.33	1.02	44.1	33.6	76.3
7	Co/AC	780	2.65	0.76	0.50	28.4	18.7	65.6
8	Ni/AC	790	2.41	0.44	0.25	18.4	10.5	57.3
9	Mo/AC	785	2.96	0.98	0.71	33.2	24.1	72.5
10	Ru/AC	815	2.58	0.52	0.40	20.0	15.3	76.6
11	La/AC	790	2.97	1.24	1.12	41.7	37.7	90.5
12	Ce/AC	820	2.57	1.23	1.01	47.9	39.3	82.1

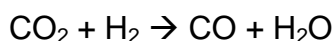
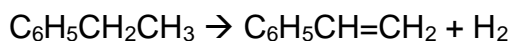
^a 823 K, 2 h, *W/F* = 35 g of catalyst-h/mol, catalyst = 50 mg, CO₂ (Ar) = 30 mL/min. Pretreatment: Ar, 973 K, 10 min; CO₂, 973 K, 10 min. ^b Loading level of metal = 0.5 mmol/g of carbon. Abbreviations: EB, ethylbenzene; ST, styrene.

Fig. 2.7 – Resultados dos experimentos de desidrogenação catalítica de etilbenzeno a estireno com o uso de CO₂.

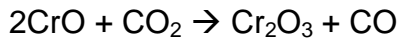
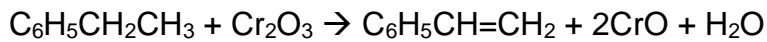
Fonte: IKENAGA et al., 2000

Neste trabalho foi estudado também o papel do CO₂ dentro do mecanismo da desidrogenação catalítica, usando-se os catalisadores Cr/AC e Ce/AC, manipulando-se sobretudo, as concentrações das espécies metálicas sobre o suporte carvão ativado (AC). Correntes de Argônio puro e CO₂ puro também foram variáveis manipuladas. Os resultados mostraram que a conversão de etilbenzeno foi a mesma tanto sob corrente de Argônio quanto sob corrente de CO₂. Entretanto, o rendimento em estireno e a seletividade foram maiores sob a corrente de CO₂, quando utilizado o catalisador Cr/AC. O efeito do CO₂ sobre a reação com o catalisador Ce/AC foi negativa em relação ao rendimento em estireno e à seletividade.

Os autores propuseram, então, dois caminhos reacionais (mecanismos) que explicam a ação do CO₂ sobre os catalisadores com óxido de cromo ou óxido de cério. O primeiro é a simples desidrogenação do etilbenzeno seguida de uma reação de Water-gas Shift reversa. Estas reações possibilitam uma redução da pressão parcial do H₂ e a liberação da limitação termodinâmica de equilíbrio.



O segundo é um processo direto em que o etilbenzeno reduz o óxido de cromo (III) e o CO₂ reoxida o mesmo óxido, regenerando-o.



Houve também efeitos de desativação dos catalisadores causados por deposição de carbono sobre as superfícies catalíticas.

II.3.2 – CO₂ como fonte de carbono na produção de microalgas

Outro muito promissor caminho para a viabilização de fixação de carbono em larga escala é o seu uso como fonte de carbono em bioprocessos industriais para formação de biomassa que posteriormente formará combustíveis.

Em um cenário mundial, pode-se dizer que as microalgas desempenham um papel fundamental, pois são excelentes fontes de biomassa para processos de produção de biocombustíveis. Abaixo se encontram alguns caminhos básicos para o uso de microalgas como fonte de biomassa.

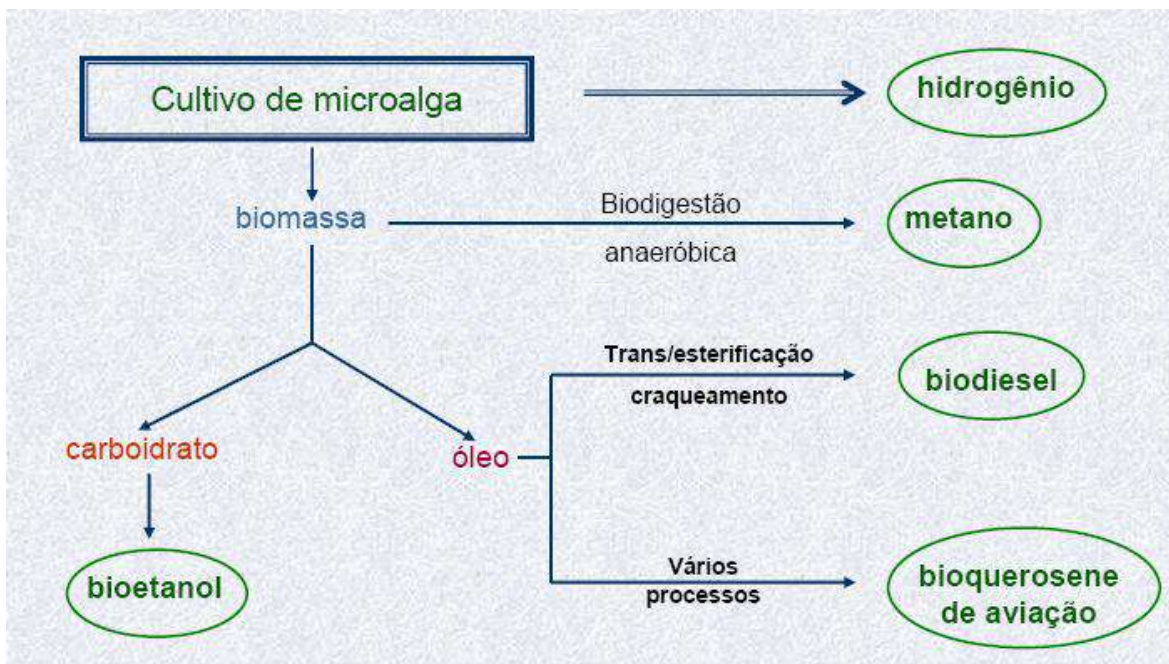


Fig. 2.8 – Caminhos para uso de biomassa de microalgas como matéria-prima para combustíveis.
 Fonte: TEIXEIRA et al., 2008

Tendo um exemplo a nível nacional, as microalgas são possíveis fontes de óleo para transesterificação e produção de biodiesel, substituindo as oleaginosas usadas convencionalmente, pois apresentam vantagens em termos de produtividade em óleo por área usada para o processo produtivo. Segundo dados de vários artigos compilados por Teixeira et al. (2008), a produtividade de algumas microalgas é potencialmente 33 vezes superior à do dendê.

Matéria-prima	Produtividade em Fruto/Grão/Biomassa (t/ha.ano)	Produtividade em óleo (t/ha.ano)	Área para demanda em B3 (ha)
Soja	3	0,6	1.500.000
Girassol	2	0,9	1.000.000
Dendê	20	4,4	204.545
MICROALGA	140 <i>Chlorella</i> : Alemanha	56 <i>Chlorella</i> :	16.071
	255 <i>Dunaliella</i> : Israel	145,3 <i>Dunaliella</i> :	6.194

Fig. 2.9 – Comparativo entre produtividade de microalgas e oleaginosas convencionais.
 Fonte: TEIXEIRA et al., 2008

Outras vantagens são a possibilidade de utilização de áreas com solos degradados, o fato de o meio de cultura pode ser reciclado, o uso de CO₂ residual (ex.: da produção de etanol) e conseqüente possibilidade de obtenção de créditos de carbono, a maior assimilação de CO₂ e capacidade fotossintética quando comparado a vegetais superiores e a produção contínua – não segue regime de safra e a coleta é diária.

Este novo uso de microalgas ainda não tem aplicações comerciais desenvolvidas no Brasil. Todavia, muitos tipos de sistemas para o cultivo de microalgas têm sido desenvolvidos e usados no mundo inteiro, para vários fins, principalmente a produção de suplementos alimentares e extração de compostos de alto valor agregado. Abaixo alguns exemplos de diferentes sistemas.



Fig. 2.10 – Sistema de tanque aberto / Cyanotech (Hawaii) – Grande produtor de Spirulina (350 t/ano) Área 10 ha / volume 41.000 m³.
Fonte: TEIXEIRA et al., 2008.



Fig. 2.11 – Sistema fechado – Fotobioreator / Alemanha – produção comercial de algas (140 t/ano) volume: 700 m³ e área: 1ha
Fonte: TEIXEIRA et al., 2008.



Fig. 2.12 – Sistema aberto – Produção de Algas, Gong Bi Microalgae / Taiwan, 2005
Fonte: TEIXEIRA et al., 2008.



Fig. 2.13 – Sistema de Fotobioreatores tubulares (fechado) para a produção de microalgas.
Fonte: TEIXEIRA et al., 2008

A fonte de CO₂ convencional é o ar atmosférico, ou seja, com baixíssima concentração do gás. Como o consumo de CO₂ é uma variável que impacta consideravelmente o custo operacional de um destes projetos, o que se tenta atualmente é viabilizar o desvio de efluentes gasosos de outras indústrias com certa concentração de CO₂ (produção de etanol, termoeletricas e outros) para processos de produção de microalgas e, assim, gerar uma fixação de carbono. Observando-se a cadeia produtiva como um todo, o que se faria era o reciclo de CO₂, transformando-o indiretamente em combustível via fixação em biomassa. Pode-se dizer que cada kg de biomassa de microalgas produzido fixa 1,8 kg de CO₂.

Em um trabalho sobre as estratégias da Petrobras para seqüestro geológico de carbono (CCGS), Cunha et al. (2008) mostra que um dos projetos em carteira conta com uma captação de parte do CO₂ da unidade de FCC da Petrobras na Baía Potiguar e o seu desvio para a produção de microalgas em tanques.

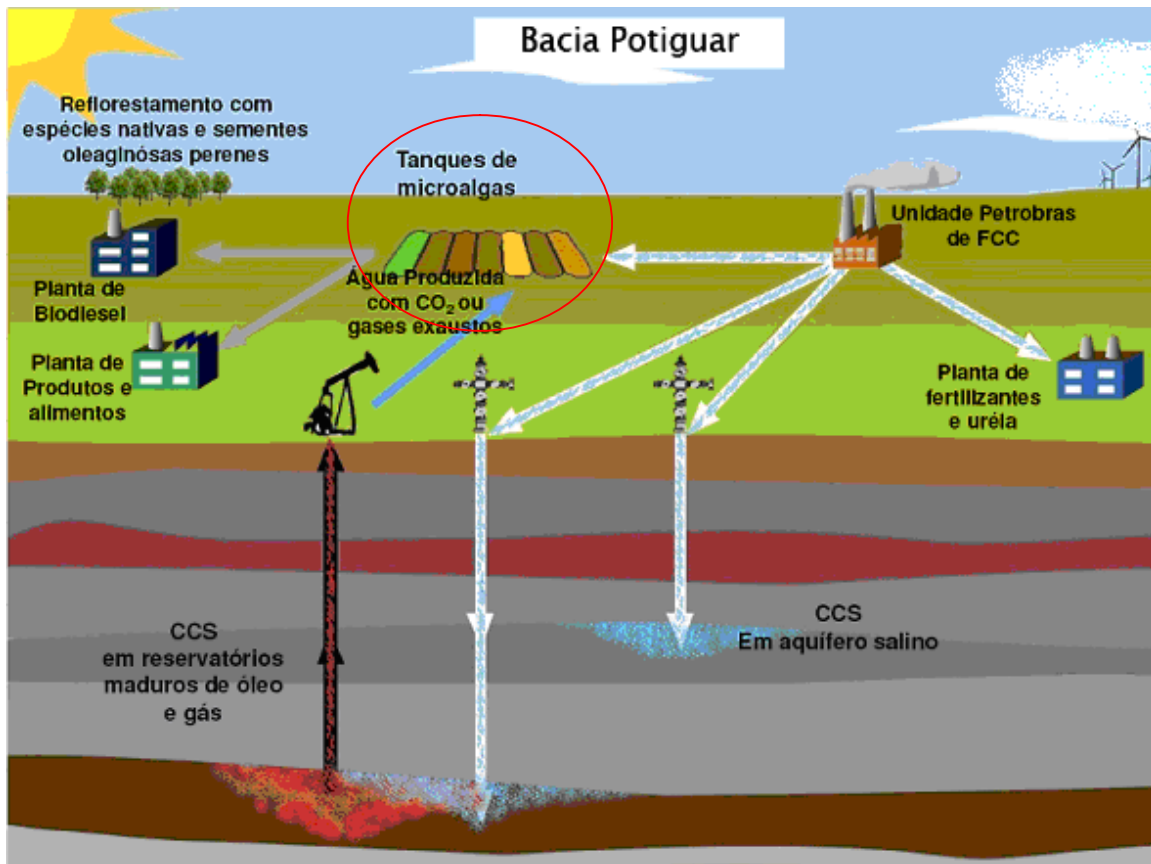


Fig. 2.14 – Um dos projetos em carteira para o projeto institucional da Petrobras conhecido denominado PROCLIMA.
 Fonte: CUNHA et al., 2008.

Estas informações mostram que, dadas as futuras projeções de demanda de biodiesel na matriz energética nacional, o uso de CO₂ efluente em microalgas poderá ser um grandioso potencial para a fixação e conversão de CO₂ no Brasil.

Conforme visto anteriormente, estas possibilidades de uso do CO₂ dependerão fortemente dos custos relacionados ao processo de captura e concentração das correntes de CO₂ de fontes de baixa concentração, como caldeiras, obviamente quando determinada aplicação necessite de altas concentrações de CO₂. Esse fato evidencia um mercado em ascensão relacionado a processos mais baratos de concentração de CO₂, onde muitas empresas podem entrar, dependendo de seus avanços nestes processos.

Capítulo 3



Uma Revisão sobre Gestão de Inovações

III – Uma Revisão Sobre Gestão de Inovações

Todo o capítulo anterior tratou de inovações esperadas para o uso do CO₂ em um futuro de médio/longo prazo. Quando se discorre sobre inovação, pensa-se logo que tudo envolve riscos. Qualquer nova tecnologia requer investimentos em P&D e marketing para gerar aceitação do novo produto (ou processo), sistemas logísticos sofisticados, com a quantia variando caso a caso. A pergunta que um gestor responsável pela inovação faz a si próprio em todo o tempo é: “como posso obter benefícios financeiros nesta inovação?”.

Este questionamento tem uma razão óbvia: nem sempre é o inovador quem consegue os benefícios financeiros de sua inovação. Situações onde empresas que são as primeiras a comercializar determinado novo produto, processo ou serviço e não participam dos lucros advindos de sua inovação são cada vez mais comuns. O passado mostra muitos casos interessantes. Um típico exemplo citado na literatura é o da empresa britânica Electrical Musical Industries (EMI) com sua inovadora tomografia computadorizada. Depois do seu sucesso inicial no desenvolvimento do sistema CAT (Computerized Axial Tomography), o maior avanço em radiologia clínica desde a descoberta do raio-X, mais precisamente 6 anos após a entrada deste produto nos Estados Unidos em 1973, a empresa perdeu sua liderança no mercado que ela mesmo abriu e, 2 anos mais tarde, já havia se retirado do negócio de CAT (TEECE, 1992).

Da mesma forma que há inovadores que perdem, há certamente seguidores e/ou imitadores que levam a vantagem. A pergunta que permanece é: como um investidor em novas tecnologias pode estar certo (ou quase certo) de que seu capital não será tão somente uma “mola propulsora” para o sucesso de outros “players” do mercado? Este capítulo trata sobre uma abordagem analítica proposta por TEECE (1992) que os inovadores podem usar para analisar novas oportunidades de mercado. Este modelo envolve novos e antigos conceitos, incluindo regime de apropriabilidade, fase do desenvolvimento de um

projeto/tecnologia, ativos complementares e estratégias de integração versus contratação.

III.1 – O Papel do Regime de Apropriabilidade

Um dos principais motivos que levam uma empresa inovadora a fracassar na abertura de um novo mercado através de uma nova tecnologia é o fato de estar trabalhando em um ambiente onde seu know-how dificilmente poderá ser considerado protegido. Isso leva esta empresa a perder a capacidade de se apropriar do benefício financeiro de sua inovação. Os mais importantes fatores do ambiente que condicionam o regime de apropriabilidade são a eficácia dos mecanismos de proteção legal e a natureza da nova tecnologia.

Inovações geralmente surgem a partir do uso de itens físicos, como máquinas, além de habilidades humanas no contexto da empresa inovadora. Os itens físicos podem ser facilmente protegidos através de mecanismos legais de propriedade intelectual, como direito de cópia, patentes, etc. O mesmo não pode ser dito das habilidades humanas indiretamente incorporadas à tecnologia, pois o conhecimento não pode ser legalmente “preso”, a não ser que estejam diretamente relacionados a um dos mecanismos de proteção citados acima. Ainda que existam sistemas de proteção de propriedade intelectual, estes não conferem total ou perfeita apropriabilidade. Um engenheiro, por exemplo, no desenvolvimento de um novo processo em uma empresa, apesar de não poder copiar diretamente em outra empresa o processo por ele desenvolvido caso este tenha sido patenteado pela primeira, poderá, contudo, utilizar o conhecimento e habilidade adquiridos para o desenvolvimento de um outro processo que substitua o primeiro. Deste modo, apesar da tecnologia em si estar protegida, a base de seu surgimento (o conhecimento e a habilidade do engenheiro), jamais será totalmente protegido por métodos legais.

O grau em que determinado conhecimento sobre uma inovação é tácito, ou facilmente codificado, também afeta a facilidade ou não de se fazer uma imitação. Conhecimento tácito é, por definição, difícil de articular e, assim, também difícil de se imitar ou transmitir, a menos que o possuidor do conhecimento consciente e voluntariamente o demonstre a outros. Conhecimento codificado é fácil de ser transmitido e recebido, o que o torna mais exposto a imitações e espionagem industrial.

Sendo assim, pode-se classificar o regime de apropriabilidade em dois tipos: fraco e forte. Diz-se que um regime de apropriabilidade de uma inovação é fraco quando esta é dificilmente protegida em razão de ser facilmente codificada e quando os mecanismos legais de proteção de propriedade intelectual são ineficientes. Analogamente, um regime de apropriabilidade de uma inovação é forte quando o conhecimento a ela relacionado é tácito e/ou facilmente protegido por mecanismos legais. O regime de apropriabilidade é, na maioria dos casos, fraco. Logo, os inovadores devem adotar estratégias de entrada eficazes para evitar que imitadores se apropriem dos ganhos financeiros da inovação.

A melhor estratégia de entrada em um mercado para inovadores depende não apenas do regime de apropriabilidade, mas também de onde a indústria se encontra no seu ciclo de desenvolvimento. Neste contexto, entra em cena o conceito de tecnologia capacitadora. Tecnologia capacitadora é uma denominação dada por Utterback (1978), em seu modelo da dinâmica de inovação, para o projeto de uma inovação de processo que se estabelece em um mercado como “a mais usada” ou “a mais difundida”. Para se ter um exemplo, no caso de teclados de computadores pessoais, já se tem uma tecnologia capacitadora, onde a ordem ou arrumação dos caracteres não muda com o tempo, ou seja, já está estabelecido o projeto básico de qualquer teclado para PC's a ser produzido.

Um critério de decisão sobre qual postura tomar em uma determinada inovação é a localização temporal da nova tecnologia: antes ou depois do estabelecimento da tecnologia capacitadora. Assim, segundo o modelo de TEECE (1992), quando uma empresa decidir entrar com uma inovação em um mercado antes da definição da tecnologia capacitadora, esta deve verificar se seu regime de apropriabilidade é forte ou fraco. Se este regime for forte, o inovador terá tempo para acertar a tecnologia capacitadora mesmo que erre inicialmente. O inovador poderá se concentrar em pensar sua estratégia para vencer após o aparecimento da Tecnologia capacitadora. Todavia, se este regime for fraco, o inovador deverá deixar o design “flutuar” (não deverá realizar grandes investimentos, em razão da possível irreversibilidade destes). Deverá também aproximar-se dos mercados para considerar adequadamente as necessidades dos usuários e/ou futuros compradores da nova tecnologia. A probabilidade de que o inovador em um mercado de fraca apropriabilidade entre exatamente com o que virá a ser a tecnologia capacitadora é baixa. Esta probabilidade aumenta quanto menores forem os custos de criação de protótipos (relação com a tecnologia) e quanto maior a ligação da empresa com o mercado (relação com as escolhas gerenciais).

III.2 – O Papel dos Ativos Complementares

Se a empresa decidir investir em uma inovação depois da definição da tecnologia capacitadora, surge o importante conceito de ativos complementares. Os ativos complementares representam tudo o que é necessário, além do know-how tecnológico central, para viabilizar uma determinada inovação. Compreende a fabricação, distribuição, os serviços, as tecnologias complementares, o marketing, etc. A complementaridade pode ser compreendida de dois diferentes ângulos: do lado da demanda e do lado da oferta.

Sob o ponto de vista da demanda, a complementaridade tem relação com os componentes complementares de um produto. O produto deve ser visto como

um todo, e não apenas como um determinado item que fica logo em evidência. Um computador, por exemplo, não terá muita serventia sem bons softwares que garantam a boa utilização do hardware. Neste sentido, as firmas inovadoras correm o risco de subestimar as complementaridades que devem acompanhar um produto para o sucesso da sua comercialização.

Sob o ponto de vista da oferta, os ativos complementares são outros componentes da “cadeia de valor” que o inovador deve reunir ou acessar para assegurar a produção e entrega do produto ao consumidor, por exemplo, modos de fabricação, distribuição, assistência pós-venda, etc.

Há um desdobramento do conceito de ativos complementares, conhecido como ativos complementares específicos, que são aqueles atrelados à história da empresa inovadora, possuindo assim atributos exclusivos desta. Sendo assim, são mais dificilmente copiados ou reproduzidos por concorrentes, gerando então uma vantagem competitiva sustentável.

As empresas podem se comportar de diferentes formas em relação aos ativos complementares. Aquelas que já estão estabelecidas em determinado mercado, ou, como na linguagem popular “já estão no negócio”, terão construído ou adquirido muitos dos ativos complementares específicos, a menos que a inovação seja muito radical que os torne sem valor. A Microsoft, por exemplo, já tem a maioria dos ativos complementares relacionados a qualquer possível inovação em termos de sistemas de computação a serem usados em empresas (pacotes de softwares, sistemas operacionais, etc.). Isso porque já se encontra neste negócio há bastante tempo, ou melhor, tempo suficiente para que esteja estabelecida como confiável em relação a estes ativos.

Empresas entrantes, ou seja, novas em determinado mercado, devem considerar diferentes opções para acesso aos ativos complementares: integração, contratação ou acordos e alianças estratégicas. A integração com

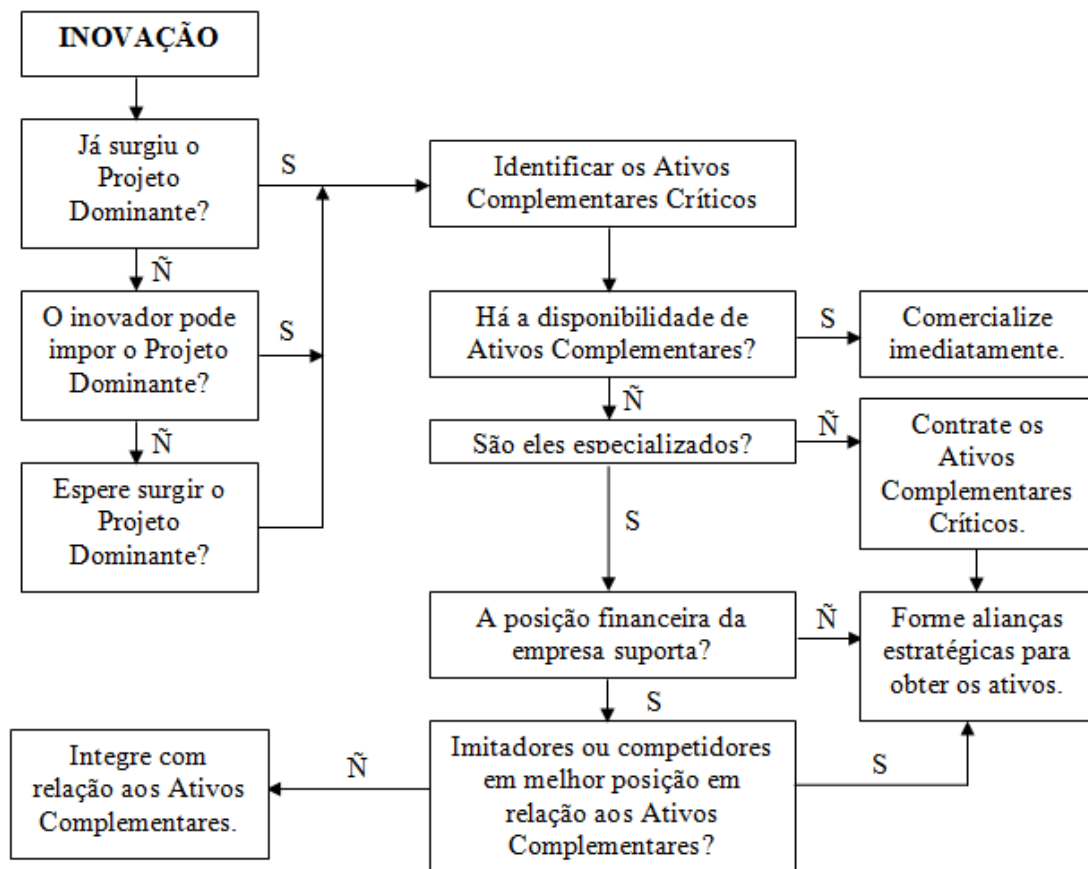
agentes já existentes no mercado oferece a vantagem de se ter maior controle e maior acesso à informação, além da internalização do aprendizado. Todavia, é limitada por problemas na aquisição que, provavelmente, ocorrerão antes que fique clara a importância estratégica dos ativos para a inovação. A contratação oferece a vantagem da redução do investimento e, conseqüentemente, redução dos riscos do capital. No entanto, há a perda de oportunidades de aprendizado, o contrato pode não gerar o resultado esperado pelo contratante e, em uma hipótese ainda pior, o contratado pode adquirir competências e se tornar um novo competidor. Tendo em vista estas duas posturas, uma solução que tem se tornado cada vez mais promissora é a formação de acordos e alianças, o que se define como uma estratégia híbrida. É uma relação bilateral caracterizada pelo comprometimento de duas ou mais firmas parceiras para atingir um objetivo comum, envolvendo a interação de ativos específicos e capacidades de ambas. Essa estratégia tem se tornado cada vez mais comum, principalmente em mercados de alta tecnologia.

III.3 – O Resumo: modelo de análise para a gestão de uma inovação

Resumindo o que foi discutido acima, a melhor estratégia de entrada após o estabelecimento de uma tecnologia capacitadora depende de:

- Proteção da propriedade intelectual (forte ou fraca);
- Interdependência entre o inovador (ou imitador) e os possuidores dos ativos complementares;
- Posição do inovador em relação aos imitadores no que diz respeito ao acesso aos ativos complementares.

O fluxograma abaixo pode guiar, de forma mais sistemática, o inovador para a previsão da melhor estratégia frente à possibilidade de investimento em uma inovação. O termo “Projeto Dominante” é um equivalente à tecnologia capacitadora em termos de inovação de produto.



Fonte: Adaptado de Teece, 1992.

Capítulo 4

Estudo de Caso: A White Martins Gases Industriais Ltda como Agente Mitigador do Efeito Estufa

IV – Estudo de Caso: A White Martins Gases Industriais Ltda como Agente Mitigador do Efeito Estufa

IV.1 – Contextualização

“A White Martins é a maior empresa de gases industriais e medicinais da América do Sul, presente em nove países do continente. Líder no fornecimento de soluções que exibem inovação, tecnologia e resultados para seus clientes. Sua linha de produtos e serviços é das mais completas do mercado: inclui gases atmosféricos (oxigênio, nitrogênio e argônio), gases de processo (gás carbônico, acetileno, hidrogênio, misturas para soldagem), além de gases especiais e medicinais. A empresa apresenta forte presença em setores que são os pilares da economia nacional, responsáveis por atender grande demanda interna e exportadora: setor metal-mecânico, gás natural, de alimentos, bebidas, meio ambiente e segmento de clientes de pequeno consumo; além de ser fornecedora de todos os pólos petroquímicos, uma das maiores parceiras da indústria siderúrgica brasileira e líder no setor médico-hospitalar.”



(retirado do portal da White Martins:
www.whitemartins.com.br)

A White Martins é controlada a nível global pela Praxair Inc. sendo a responsável pelas operações desta na América do Sul.

O principal negócio da companhia é a comercialização de gases industriais, sendo os principais Oxigênio, Nitrogênio, Argônio, Acetileno e CO₂. O estudo de caso se refere ao negócio de CO₂.

IV.2 – O Negócio CO₂

O negócio CO₂ representa em média 10 % do faturamento da companhia a nível Brasil. Como qualquer produto, ele pode ser analisado sob o ponto de vista de uma cadeia de valor.

IV.2.1 – Produção

Esta cadeia começa na fonte do CO₂. Comercialmente, as duas formas de produção de CO₂ são as seguintes: plantas de combustão e plantas “by-product”. O conceito das plantas de combustão é a queima de óleo ou gás natural para a obtenção e concentração de CO₂. Todavia, por questões econômicas, a tendência natural é o abandono das plantas de combustão e operar apenas plantas “by-product”, onde o CO₂ é captado e concentrado a partir de outros processos industriais que o tenham como subproduto (ex.: produção de hidrogênio, amônia, processos de fermentação, poços naturais etc).

Sendo assim, nas plantas de CO₂ que captam o gás gerado por outras empresas que o geram como subproduto, são realizadas a concentração e a liquefação da corrente de CO₂ até que se atinja chamado “Ingredient Grade”. Este grau é necessário para atender o mercado de alimentos e principalmente a carbonatação de bebidas, onde a pureza é um fator crítico.

A tabela abaixo mostra as especificações do CO₂ que sai de uma planta de concentração e liquefação da White Martins diretamente para um cliente.

	INGREDIENT GRADE	STANDARD GRADE
Minimum Assay	99.90 %	99.80 %
Total Sulfur	0.1 ppm	0.5 ppm
Carbonyl sulfide	0.1 ppm	0.5 ppm
Carbon Monoxide	10 ppm	10 ppm
Hydrogen sulfide	0.1 ppm	0.5 ppm
Sulfur Dioxide	1.0 ppm	5.0 ppm
C1-C4 Mercaptans, Sulfides, Disulfides	0.3 ppm	
Total Hydrocarbons	20.0 ppm	50.0 ppm
Unsaturated Hydrocarbons	5.0 ppm	
Benzene	20.0 ppb	
Nitrogen Dioxide & Nitric Oxide	1.0 ppm	2.5/2.5 ppm
Hydrogen	30.0 ppm	
Nitrogen	60.0 ppm	
Other Inerts (Ar,He)	30.0 ppm	
Phosphine	0.3 ppm	
Vinyl Chloride	ND	
Ethylene Glycol	10.0 ppm	
Ethanol	10.0 ppm	
Methanol	10.0 ppm	
Acetaldehyde	0.2 ppm	
Ethylene Oxide	ND	
Hydrogen Cyanide	ND	
Non-Volatile organic residue	5.0 ppm	10.0 ppm
Other Volatile Oxygenates	1.0 ppm	

Tab. 4.1 – Especificações do CO₂ da White Martins, “Standard Grade” e “Ingredient Grade”.
Fonte: Apresentações internas da White Martins

O processo primário de purificação de CO₂ na planta do fornecedor é feito hoje através de um método clássico de absorção da corrente gasosa impura em Mono-etanol-amina (MEA). Um fluxograma do processo de absorção em MEA acoplado a processos de geração de H₂ é apresentado a seguir.

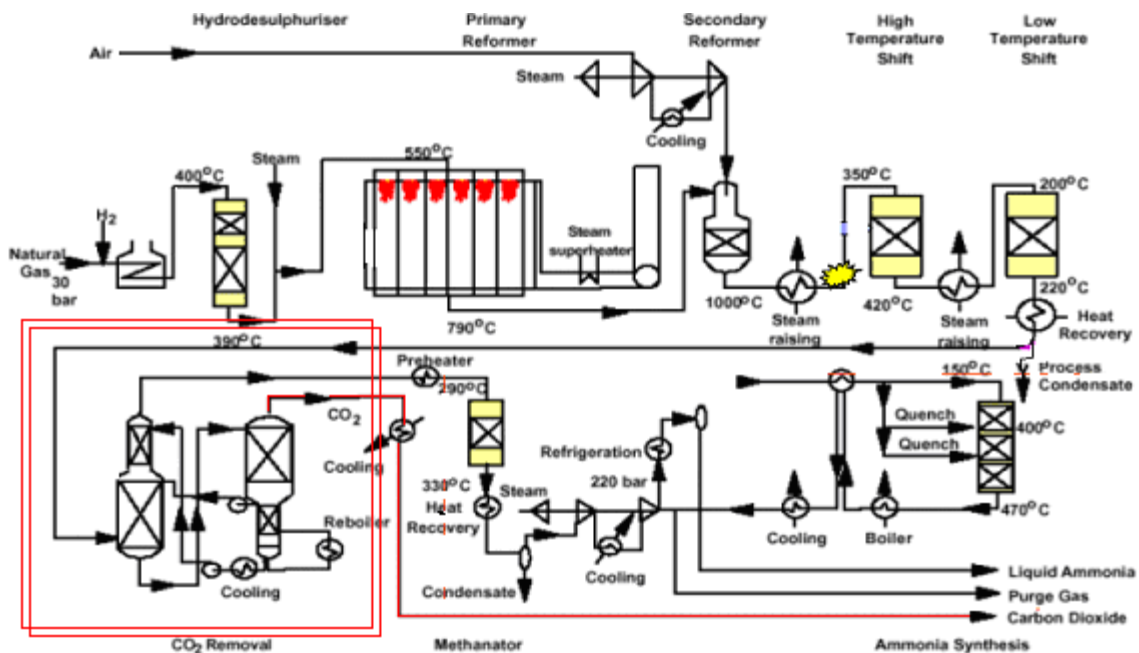


Fig. 4.1 – Fluxograma do processo de obtenção de H₂ pela reforma à vapor do CH₄, com absorção de CO₂ em MEA.
 Fonte: Barreto, 2008.

Em plantas de produção de H₂ por reforma a vapor, CH₄ é reagido com vapor d'água superaquecido em reator catalítico, onde ocorre formação de H₂ (aproximadamente 72%), CO (aproximadamente 17%), CO₂ (aproximadamente 6%) e uma pequena sobra de CH₄ (aproximadamente 4%). A corrente passa então por um reator de Water Gas Shift (WGS), onde ocorre a reação de CO e H₂O para aumento da concentração de H₂ (passa a aproximadamente 77%) e, conseqüentemente, gera-se mais CO₂ (passa a aproximadamente 18%). A foto abaixo mostra uma planta de reforma a vapor.



Fig. 4.2 – Foto de uma unidade de reforma a vapor da Natco.
Fonte: Barreto, 2008.

A partir daí segue-se à absorção do CO_2 da corrente em MEA, com o objetivo de purificar a corrente de H_2 . A MEA absorve quimicamente o CO_2 na primeira coluna e, com o aumento de temperatura na segunda coluna, ocorre o desprendimento do CO_2 gerando uma corrente de aproximadamente 98%. Essa corrente é então transportada via gasoduto para uma planta de purificação da White Martins, onde ocorre a lavagem do gás, compressão, secagem, purificação e destilação com sub-resfriamento do CO_2 em alta pureza. O fluxograma abaixo mostra como a White Martins realiza a purificação das correntes de CO_2 “by-product”, como a do processo de produção de H_2 apresentado anteriormente. O CO_2 estocado tem as características apresentadas na tabela 4.1.

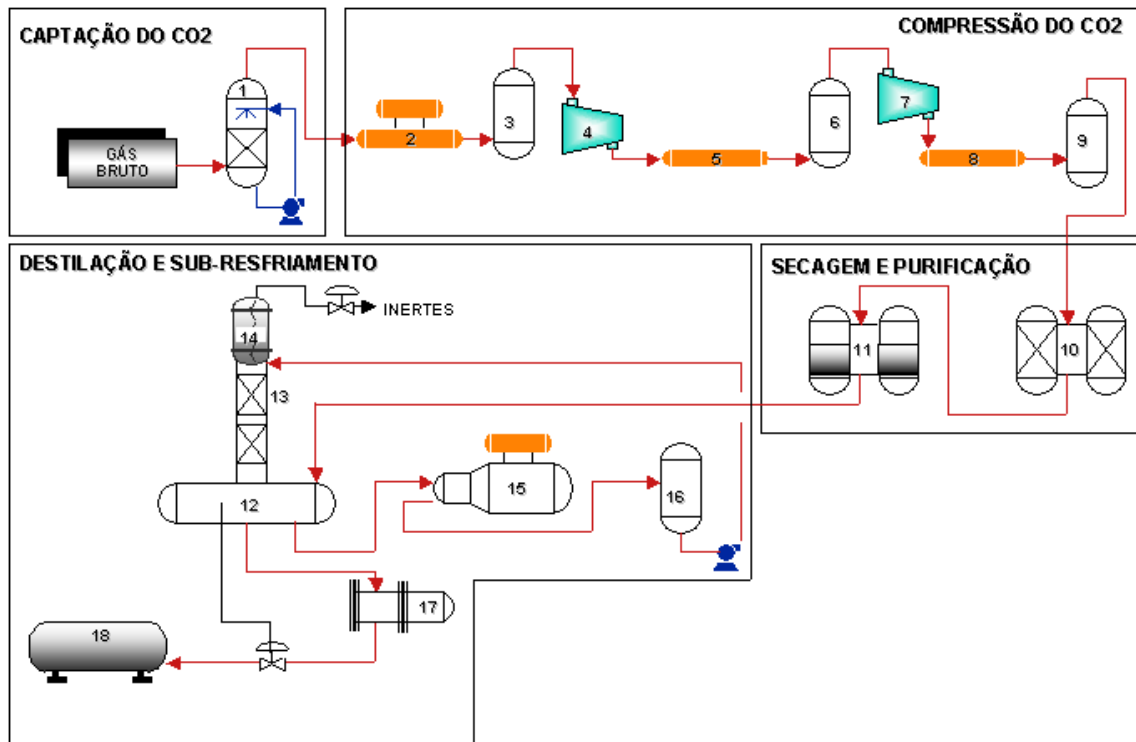


Fig .4.3 – Fluxograma típico de uma unidade de purificação de CO2 de corrente “by-product”;
 LEGENDA: 1 – Torre Lavadora, 2 – Vaso Resfriador, 3 – Vaso Separador de Água, 4 – 1º Stg. Compressão, 5 – Vaso Resfriador, 6 – Vaso Separador de Água, 7 – 2º Stg. Compressão, 8 – Vaso Resfriador, 9 – Vaso Separador de Água, 10 – Secadores, 11 – Torre de Carvão, 12 – Reboiler, 13 – Stripper, 14 – Vent Condenser, 15 – Condensador, 16 – Vaso Acumulador de CO2, 17 – Sub- Resfriador, 18 – Estocagem
 Fonte: Apresentações internas da White Martins



Fig. 4.4 – Foto de uma unidade de purificação e liquefação de CO2, evidenciando o tanque de estocagem de CO2 líquido.
 Fonte: Apresentações internas da White Martins

A outra opção para a produção de CO₂ (ainda pouco utilizada por problemas de rendimento) é a tecnologia de VPSA's (Vaccum Pressure Swing Adsorption). Essa tecnologia é usada atualmente pela White Martins na produção de O₂ em sites de clientes que necessitem de um alto volume a um baixo preço. Ela se baseia na propriedade que alguns materiais sólidos (ex.: zeolita) têm de absorverem seletivamente um gás sob pressão e de o liberarem quando à pressão atmosférica. O vácuo aplicado (responsável pelo "Vaccum" no início do nome) serve para aumentar ainda mais o rendimento do processo. Um fluxograma característico deste tipo de unidade é mostrado abaixo.

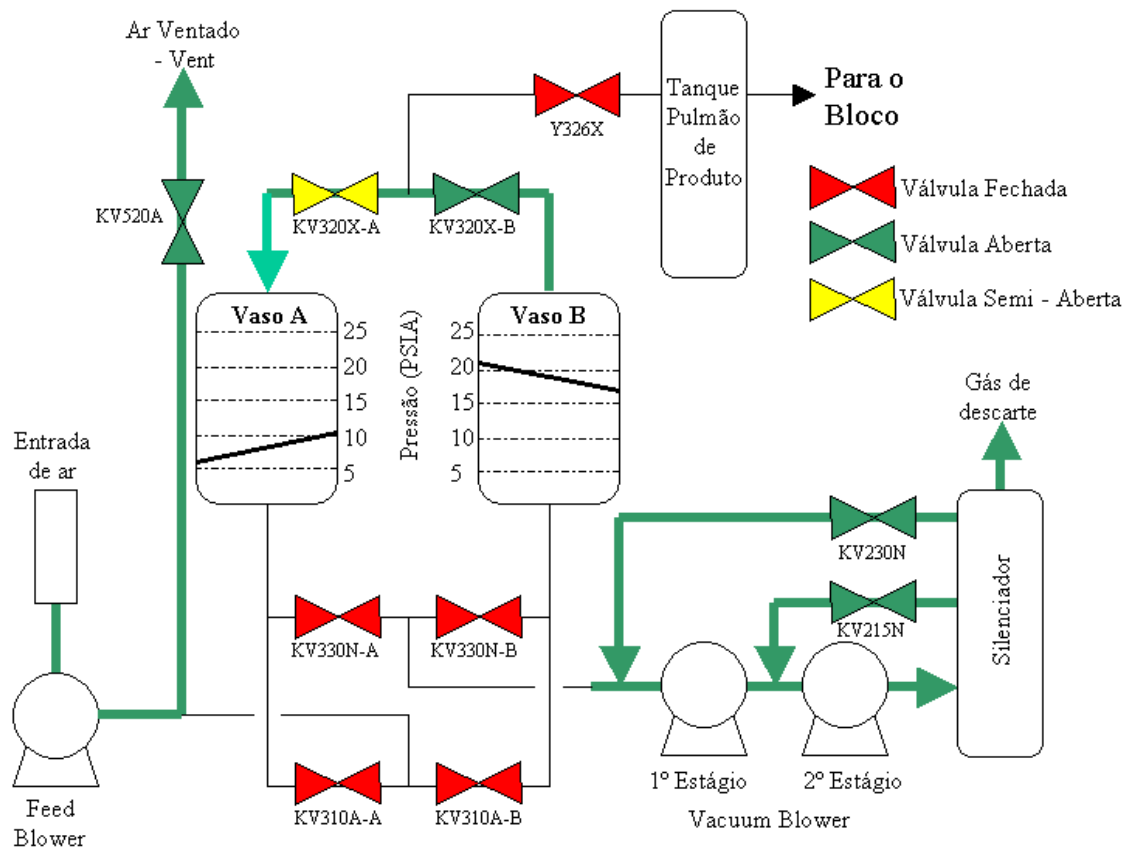


Fig. 2.1 – Fluxograma típico de uma unidade de VPSA.
Fonte: Apresentações internas da White Martins

O processo funciona de forma contínua através do revezamento entre os vasos A e B. Quando um está sob pressão adsorvendo no suporte o gás de interesse, o suporte do outro vaso está sendo regenerado e liberando o gás para

o consumo do cliente em uma vazão contínua. A foto abaixo ilustra vasos para a adsorção seletiva do CO₂.



Fig. 4.5 – Foto de uma unidade de processo VPSA para CO₂ no Canadá.
Fonte: Apresentações internas da White Martins

Há também tecnologias sendo estudadas, como por exemplo, membranas seletivas a CO₂, todavia não serão abordadas neste trabalho.

IV.2.2 – Entrega do Produto

Um ponto de grande influência no preço final do CO₂ é o custo de distribuição, pois diferentemente dos gases como oxigênio e nitrogênio, esse produto não pode ser obtido a partir da compressão do ar atmosférico em qualquer local. Sendo assim, a distância entre a fonte do CO₂ e o cliente influenciará o preço final do produto e, em alguns casos, pode inviabilizar uma determinada aplicação. A distribuição é feita na forma líquida em carretas criogênicas (normalmente com capacidade de 20 ton). O produto líquido, ao ser entregue em um cliente, é depositado em tanques criogênicos estacionários,

sendo estes de variadas capacidades, dependendo do perfil de consumo deste cliente.

IV.3 – Aplicações de CO₂

Existem muitas aplicações industriais onde o CO₂ é usado atualmente. São apresentas na figura 4.6 as aplicações atuais (onde se comercializa o CO₂ líquido) que fixam quimicamente o carbono.

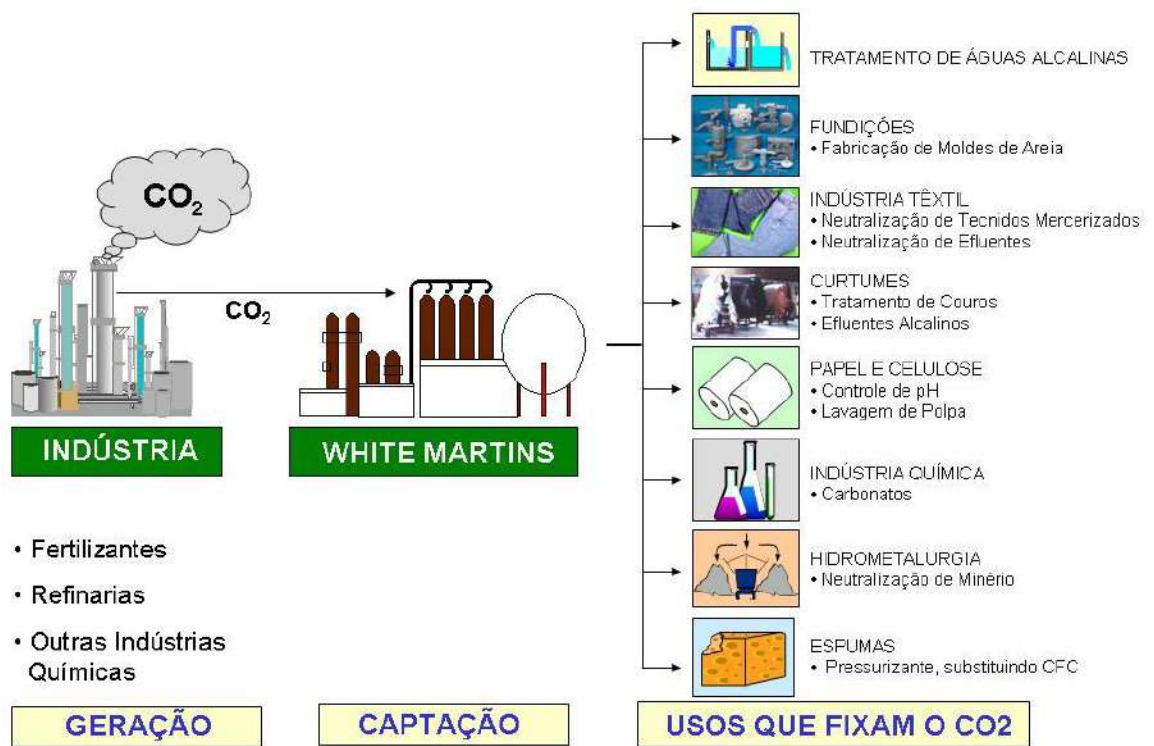


Fig. 4.6 – Aplicações que fixam carbono.
Fonte: Apresentações internas da White Martins

Vê-se, portanto que a White Martins, em algumas de suas aplicações de CO₂, já é responsável por certa fixação de carbono, pois ela capta o gás que seria emitido para atmosfera proveniente de alguns processos e, após concentração, o comercializa em algumas aplicações onde CO₂ é reagido quimicamente.

Todavia, para muitas das aplicações estudadas ao longo deste trabalho, a quantidade de CO₂ necessária para suprir os processos são muito grandes, o que inviabilizaria a instalação de tanques estacionários nos potenciais clientes. Para estes mercados é necessário o desenvolvimento cada vez mais intenso de processos onde a captação de CO₂ e seu uso possam ser feitos na própria planta do cliente. Para isso, processos como VPSA's e similares podem ser potenciais boas opções para o futuro.

IV.4 – Movimentos de outros agentes no mercado para captura de CO₂

Alguns agentes têm participado ativamente do mercado de CO₂ no que tange sua captura e concentração de formas mais viáveis economicamente para usos em alguns processos. Pesquisando-se bases de dados de patentes, é possível observar alguns dados interessantes.

Base do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI)

Pesquisa: títulos que contenham todas as palavras → “recuperação de dióxido de carbono”

Resultados: 13 processos encontrados

Processo	Depósito	Título
PI0800145-6	21/01/2008	METODO PARA REMOÇÃO DE UM PRIMEIRO CONTAMINANTE SELECIONADO DE OXIGENIO E MONOXIDO DE CARBONO DE DIOXIDO DE CARBONO LIQUIDO IMPURO E METODO PARA RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO DE GAS DE DIOXIDO DE CARBONO CONTAMINADO
PI0516571-7	01/06/2005	PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO DE UM GAS
PI0407248-0	04/02/2004	METODO E APARELHO PARA A SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO
PI0208815-0	22/03/2002	PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO A PARTIR DE GAS DE REJEITO OU FUMOS PRODUZIDOS POR COMBUSTAO OXIDATIVA
PI0106171-2	20/12/2001	PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO
PI0002614-0	09/06/2000	PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO
PI0002612-3	09/06/2000	PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO DE UMA ALIMENTAÇÃO POBRE APARELHAGEM PARA RECUPERAR ABSORVIDO DE UMA ALIMENTAÇÃO CONTENDO OXIGENIO E PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE ABSORVIDO DE UMA ALIMENTAÇÃO CONTENDO OXIGENIO
PI0002613-1	09/06/2000	PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO APARELHAGEM PARA RECUPERAÇÃO DE ABSORVIDO DE UMA MISTURA DE ALIMENTAÇÃO CONTENDO OXIGENIO E PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE ABSORVIDO
PI0002293-4	05/05/2000	PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO DE UMA CORRENTE GASOSA E APARELHAGEM PARA LIMPEZA DE DIOXIDO DE CARBONO
PI9901138-7	30/04/1999	PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE CO2 DE UMA CORRENTE GASOSA DE ALIMENTAÇÃO DE ENTRADA CONTENDO UMA BAIXA CONCENTRAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO
PI8907421-1	24/04/1989	PROCESSO CONTINUO PARA RECUPERAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO A PARTIR DE UMA CORRENTE GASOSA RICA EM DIOXIDO DE CARBONO
PI8900671-2	15/02/1989	PROCESSOS PARA A SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CLORO DE UMA MISTURA GASOSA COMPREENDENDO CLORO DIOXIDO DE CARBONO E GAS NAO CONDENSAVEL E PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE CLORO DE UMA MISTURA GASOSA COMPREENDENDO GAS CLORO E GAS DIOXIDO DE CARBONO
PI8703394-1	03/07/1987	PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE LIQUIDOS DE GAS NATURAL DE UMA CORRENTE DE GAS COMBUSTIVEL COM ALTO TEOR DE HIDROGENIO E DE DIOXIDO DE CARBONO

Os 2 últimos resultados da busca não se aplicam, pois a recuperação se refere a outros compostos e não ao CO₂ especificamente. O primeiro título é um processo da Air Products, concorrente da Praxair.

Analisando-se cada resultado separadamente, percebe-se que a maioria é de propriedade da Praxair Inc., o que traz um aparente conforto para a White Martins, pois o processo de recuperação de CO₂ parece estar protegido legalmente. Todavia, todos os títulos desta pesquisa dizem respeito a processos de absorção, o que provavelmente significa algumas poucas mudanças dentro do processo convencional. Conforme visto anteriormente, estes processos envolvem o uso de solventes onde o CO₂ é absorvido quimicamente e depois liberado via aumento de temperatura. Eles envolvem altos investimentos em grandes equipamentos.

Como visto nos capítulos anteriores, é necessário viabilizar-se processos de recuperação de CO₂ de fontes de baixa concentração, como caldeiras e outros pontos de combustão e que se faça isso a baixos custos operacionais e,

se possível, também baixos custos de equipamentos. Plantas do tipo VPSA ou similares (ou com o mesmo conceito) para recuperação de CO₂ de correntes de baixa pureza parecem ser futuras soluções que tornariam o processo mais flexível (equipamentos menores) à implantação em alguns pontos de liberação de CO₂ no próprio cliente.

Para fins de pesquisa, fez-se a análise a nível internacional (U.S. Patent Office) de patentes relacionadas a processos de captura de CO₂. O que se percebe é que muitos agentes, incluindo concorrentes diretos da Praxair, têm investido em P&D para processos passíveis de aplicação em fontes de baixa pureza.

Base do Instituto de Propriedade Intelectual Americano (USPTO)

Pesquisa: títulos que contenham todas as palavras → “carbon dioxide adsorption”

Resultados: 4 processos encontrados

PAT. NO.	Title
1 7,452,406	Device and method for removing water and carbon dioxide from a gas mixture using pressure swing adsorption
2 7,402,198	Carbon dioxide adsorption-desorption material and adsorption-desorption apparatus
3 6,787,041	Carbon dioxide enhanced complex-adsorption process for metal or metalloid removal from water
4 5,917,136	Carbon dioxide pressure swing adsorption process using modified alumina adsorbents

O primeiro resultado (7,452,406), refere-se a um pedido de direito de patente de 2005, com direito concedido em 2008. É um processo tipo PSA para purificação de correntes de CO₂ com algum teor de umidade, composto por dois suportes para adsorção: o primeiro (amina sólida) para retirada de água e o segundo (por exemplo uma matriz de poliestireno de alta porosidade com grupamentos amino ligados à estrutura porosa da resina). A patente é de propriedade da MMR Technologies, Inc., uma empresa que desenvolve e comercializa tecnologias de micro refrigeração.

O segundo resultado (7,402,198), com direito de patente concedido em 2008, diz respeito a materiais e equipamentos para adsorção – dessorção de CO₂, não necessariamente um processo para captação do gás em baixa pureza. O terceiro resultado não se aplica à esta análise.

O quarto e último resultado (5,917,136), com direito de patente concedido em 1999 diz respeito a um processo tipo PSA usando-se alumina como sólido adsorvente e é de propriedade da concorrente Air Products and Chemicals, Inc.

Ainda na base americana, fazendo-se uma análise de patentes que tenham o termo “carbon dioxide” no título e o nome dos concorrentes da Praxair a nível mundial como proprietários, é possível verificar os movimentos específicos da concorrência relacionados ao CO₂.

Air Products

Há 32 patentes relacionadas. Tomando-se a primeira da lista como exemplo (7,416,716), com o título “Purification of Carbon Dioxide” e direito de patente concedido em 2008, pode-se ver que este concorrente têm se movido na direção de processos específicos para a purificação de correntes com CO₂, pois este processo diz respeito à correntes de gás de fornos de oxidcombustão (por exemplo, estações de geração de energia por queima de carvão). Vê-se também outros processos relacionados à adsorventes para CO₂, de variadas composições.

Linde

Patentes muito antigas (década de 80) e não focadas no processo proposto.

Air Liquide

Processos que dizem respeito a aplicações de CO₂ e não à sua purificação.

Uma análise com “Praxair” como proprietário mostra que os processos de purificação de correntes de CO₂ dizem respeito à sistemas de absorção em solventes.

Um agente que não é necessariamente um concorrente, mas um produtor de tecnologia, é o Departamento de Energia norte-americano (DOE). Uma análise com o termo “Department of Energy” como proprietário, mostra que alguns processos relacionados à purificação de correntes de CO₂ têm sido estudados, mas a maioria diz respeito a sistemas de absorção, seja em solventes líquidos, seja em sólidos impregnados com solventes líquidos. Este é, portanto, um importante agente independente (não concorrente) no desenvolvimento de pesquisas com o foco dado por este trabalho.

IV.5 – Simulação de um cenário onde a White Martins entraria com o fornecimento de processos para a captura de CO₂ com base no modelo de Teece, 1992

Tendo como base a discussão do capítulo III, a respeito do modelo de Teece (1992), é feita nesta seção uma simulação da entrada da White Martins no futuro mercado de CO₂, verificando-se as possíveis estratégias da empresa para a garantia de obtenção de ganhos financeiros gerados pelas novas tecnologias de conversão e uso deste gás.

Para tal análise, toma-se como exemplo o uso de CO₂ de fontes de baixa pureza como fonte de carbono para a produção de microalgas (a inovação). As algas apresentam certa tendência de se posicionarem entre as principais fontes de óleo para a produção de biodiesel no Brasil.

Sabe-se que o processo com o uso de CO₂ de fontes de baixa concentração para a produção de microalgas que serão usadas na posterior produção de biodiesel não apresenta, por enquanto, viabilidade comercial. Portanto, ainda não se tem uma tecnologia capacitadora definida. Muitas pesquisas estão em andamento.

Questão: O inovador pode impor a Tecnologia Capacitadora?

Resposta: Não. A White Martins, com o foco no negócio de gases industriais, não entraria em um negócio como produção de algas.

- Esperar surgir a Tecnologia Capacitadora e identificar os Ativos Complementares Críticos.

Questão 1: Há disponibilidade de Ativos Complementares?

Resposta: Entre estes Ativos Complementares estaria o processo de captação de CO₂. Imagine-se um cenário onde este Ativo Complementar ainda não está disponível de forma economicamente viável.

Questão 2: Estes Ativos são especializados?

Resposta: Teoricamente sim, pois dependendo da concentração em CO₂ necessária, envolveriam grande investimento em P&D, como visto anteriormente. A concentração de CO₂, caso necessária, não será o foco da empresa produtora de microalgas, por exemplo. A empresa provavelmente passará esta parte do processo para um fornecedor de tecnologia especializado.

Questão 3: A posição financeira da empresa suporta?

Resposta: Supondo-se aqui um cenário onde a White Martins, por si própria ou através da Praxair, poderia suportar financeiramente o desenvolvimento e implantação de um Ativo Complementar do tipo “Processo de Captura de CO₂”.

- Verificar a concorrência / imitadores quanto ao posicionamento em relação ao Ativo Complementar de interesse.

Aqui se faz a decisão entre formar alianças estratégicas com concorrentes ou integrar com relação aos Ativos Complementares.

Sendo assim, dois cenários podem ser descritos. O primeiro, onde os concorrentes e/ou imitadores não estejam bem posicionados em relação à captura e purificação de correntes de baixa concentração em CO₂. Neste caso, a White Martins teria uma forte oportunidade neste novo mercado, fornecendo ao produtor de microalgas a tecnologia de purificação de correntes de CO₂ de baixa concentração, como de caldeiras, etc. Este negócio, a médio prazo, poderia se tornar uma oportunidade para ganho de créditos de carbono, por ambas as empresas, White Martins e produtor de microalgas. O segundo cenário, porém, seria o de concorrentes e/ou imitadores estando melhor posicionados quanto a este tipo de Ativo Complementar. Isso atrapalharia a White Martins na participação no mercado estudado (como “desenhado” neste trabalho).

É importante frisar que, apesar de na modelagem de Teece parecer fácil o estabelecimento de alianças estratégicas entre empresas, no caso aqui estudado isto seria bastante improvável em se tratando de empresas concorrentes. O fato de não se ter uma boa posição em relação ao Ativo Complementar aqui estudado coloca a White Martins em uma situação um pouco desconfortável, pois a concorrência possivelmente conquistaria o novo mercado de microalgas.

Afim de se ilustrar a magnitude deste possível novo mercado, faz-se então uma breve estimativa do consumo de CO₂ que se esperaria ter no Brasil hoje, caso 100% da produção de biodiesel viesse de microalgas.

Capacidade de Produção de Biodiesel Autorizada pela ANP (dados do site da ANP em dezembro de 2008): aproximadamente 3.750 Mm³ / ano

Usando-se um aproveitamento médio de óleo necessário para a produção de Biodiesel de 80% → 1Mm³ de óleo para cada 0,80 Mm³ de Biodiesel

Óleo necessário para atual capacidade produtiva:

$$(1/0,80)*3.750 = 4.688 \text{ Mm}^3 \text{ de óleo / ano}$$

Supondo densidade do óleo próxima de 0,8 ton/m³:

$$4.688 \text{ Mm}^3 \text{ de óleo / ano} \rightarrow 3.750 \text{ ton de óleo / ano}$$

Considerando, com base em alguns dados de Teixeira et al. (2008), um teor de óleo em microalga (ex.: *Dunaliella tertiolecta*) de 65% \rightarrow 3.750 ton de óleo / 0,65 = 5.770 ton de microalgas / ano

Segundo os dados apresentados no capítulo II, 1 kg de microalgas precisa em média de 1,8 kg de CO₂.

Estes cálculos levam a um consumo de CO₂ de 10.385 ton de CO₂ / ano, o que representa um interessante mercado potencial para a companhia, segundo as suposições desta simulação. Em termos de créditos de carbono, um assunto ainda muito incerto e complexo devido a burocracia para a comprovação da fixação de carbono e, conseqüentemente, para a obtenção dos créditos, considerando um valor estimado de 20 US\$ / ton de CO₂ fixado (o valor pode variar muito), ter-se-ia um ganho potencial no Brasil de 207.700 US\$ / ano em créditos de carbono, além da receita da venda do gás, apenas em uma aplicação e nas condições aqui estudadas. Além disso, a demanda por Biodiesel tende a aumentar no Brasil nos próximos anos, o que implicaria em um aumento no potencial desta aplicação para a fixação de carbono. Obviamente o cenário onde 100% da produção de biodiesel venha de microalgas é um idealismo que é compensado, porém, pela consideração da capacidade produtiva de biodiesel atual.

Percebe-se, portanto, a necessidade de uma empresa interessada em obter retorno financeiro de aplicações como esta em microalgas direcionar suas pesquisas no sentido do desenvolvimento de processos mais baratos e flexíveis para a concentração de correntes de CO₂ em fontes de baixa concentração, pois isto significa a possibilidade de entrada em futuros mercados onde seja necessária a concentração (total ou parcial) de correntes de CO₂ para viabilizar processos.

Conclusão



Direcionamento para Próximos Trabalhos

Conclusão

O estudo de novas aplicações onde ocorra a fixação química de CO₂ e de suma importância, tendo em vista os dados referentes ao efeito estufa e a necessidade de se emitir menos CO₂ na atmosfera. O que se espera, neste caso, é a implantação contínua de uma “economia do carbono”, com as emissões sendo reduzidas através de muitos métodos, como uso mais eficiente de energia, uso de fontes renováveis de energia e, como foco deste trabalho, aplicações de conversão de CO₂ em outros produtos. Estas aplicações devem ser direcionadas para produtos de demanda elevada, para que mais CO₂ possa ser fixado.

As aplicações onde o CO₂ é convertido em outros produtos apresentam dificuldades quanto às características termodinâmicas desta molécula. Processos catalíticos são soluções para isso e estão em constante e intensa pesquisa, no mundo inteiro. Outro problema se refere ao custo de captação de correntes pouco concentradas em CO₂ e posterior concentração. Cada aplicação terá uma determinada concentração de entrada de CO₂ necessária. São então necessários processos de concentração cada vez mais baratos e flexíveis para a implantação em pontos de liberação de CO₂ (caldeiras etc) próximos aos clientes.

A White Martins, como empresa comercializadora de gases industriais, entre eles o CO₂, já é responsável pela fixação de certa quantidade de carbono, que seria emitida para a atmosfera, em algumas aplicações. Todavia, os mercados de CO₂ das aplicações apresentadas neste trabalho demandarão volumes de uma magnitude tal que serão necessários processos de captação e concentração do gás em pontos bem próximos aos clientes. O transporte de CO₂ liquefeito para estas aplicações seria inviável economicamente. Sendo assim, empresas como a White Martins, caso intentem entrar em mercados como os aqui estudados, deverão direcionar suas pesquisas para processos de captação

e concentração de CO₂ de forma mais barata e para altos volumes. Plantas do tipo VPSA (Vaccum Pressure Swing Adsorption) ou similares parecem ser futuras opções.

Próximos trabalhos poderão ser dedicados ao estudo de novos materiais para captação de CO₂, bem como outras opções diferentes de VPSA's e absorção em aminas. Pode-se também estudar a viabilidade econômica de processos de conversão de CO₂, verificando-se as concentrações mínimas necessárias para cada aplicação e, por fim, os custos relacionados aos processos de captação e concentração das correntes em vários pontos do processo onde exista a emissão de CO₂.

Bibliografia



Bibliografia

- Aresta M., Quaranta E. Carbon dioxide: a substitute for phosgene, Chemtech. 27 (3) (1997) 32 – 40
- Barreto, D., Aula 4 da disciplina “Processos Orgânicos” em 2008, consultada no site da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em dezembro de 2008.
- Cunha P., Murce T., Carvalho R., Lampreia J., Pinheiro D., Cunha F., Palestra proferida no Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP): Uma visão estratégica do Seqüestro de Carbono como tecnologia para Mitigação das Mudanças Climáticas, CENPES / PETROBRAS, Rio de Janeiro, setembro de 2008.
- Damm D.L., Fedorov A.G., Conceptual study of distributed CO₂ capture and the sustainable carbon economy, Energy Conversion and Management 49 (2008) 1674-1683
- Gallucci F., Paturzo L., Basile A., An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor. Chem. Eng. And Proc. 43 (2004) 1029 – 1036
- Ikenaga N., Tsuruda T., Senma K., Yamaguchi T., Sakurai Y., Suzuki T. Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide Using Activated Carbon-Supported Catalysts. Ind. Eng. Chem. 39 (2000) 1228 – 1234
- IPCC Fourth Assessment Report (AR4), 2007, disponível no site <http://www.ipcc.ch/>.
- Martin F.J., Kubic W.L., Green FreedomTM: A concept for producing carbon-neutral synthetic fuels and chemicals. Los Alamos National Laboratory, 2007 – Public release
- Mignard D., Sahibzada M., Duthie J.M., Whittington H.W., Methanol synthesis from flue-gas CO₂ and renewable electricity: a feasibility study. Hydrogen Energy. 28 (2003) 455 – 464
- Relatório de Brundtland, Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, Transmitted to the General Assembly as an Annex to document A/42/427 - Development and International Co-operation: Environment. , 1987.

- Song C., Pan W., Srimat S.T., Zheng J., Li Y., Wang Y.H., Xu B.Q., Zhu Q.M., Tri-reforming of methane over Ni catalysts for CO₂ conversion to syngas with desired H₂/CO ratios using flue gas of power plants without CO₂ separation, Stud. Surf. Sci. Catal. 153 (2004) 315
- Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, Catal. Today 115 (2006) 2-32
- Takeuchi M., Sakamoto Y., Niwa S., Study on CO₂ global recycling system. The Science of the Total Environment. 227 (2001) 15 – 19
- Teece, D. J.. Strategies for capturing the financial benefits from technological innovation. In: ROSENBERG, N., LANDAU, R. e MOWERY, D.. Technology and the wealth of nations. Stanford: Stanford University Press, 1992.
- Teixeira C., Teixeira P., Rocha H., Palestra proferida no Clube de Engenharia: Cultivos de Microalgas para Produção de Biocombustíveis: Desafios e Novas Perspectivas, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Novembro de 2008.
- Tomishige K., Chen Y., Fujimoto K. Studies on Carbon Deposition in CO₂ Reforming of CH₄ over Nickel–Magnesia Solid Solution Catalysts, Journal of Catalysis 181, 91–103 (1999)