



# **Prospecção tecnológica de sistemas de integração de captura e utilização de dióxido de carbono (ICCU)**

Gustavo de Oliveira Crispim

Projeto final em Engenharia Química

Orientadores:

Suzana Borschiver, *D.Sc.*

Claudio José de Araujo Mota, *D.Sc.*

Maio de 2022

# PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE SISTEMAS DE INTEGRAÇÃO DE CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (ICCU)

*Gustavo de Oliveira Crispim*

Projeto final em Engenharia Química submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:



Prof. Luiz Fernando Leite, D.Sc.



Jéssica Santos Gomes Neto, M.Sc.

Orientado por:



Profª. Suzana Borschiver, D.Sc.

CLAUDIO JOSE DE ARAUJO  
MOTA:7093031734  
734

Assinado de forma digital por CLAUDIO JOSE DE ARAUJO  
MOTA:70930317734  
Dados: 2022.05.31 08:01:52 -03'00'

Prof. Claudio José de Araujo Mota, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2022

Ficha Catalográfica

Crispim, Gustavo de Oliveira.

Prospecção tecnológica de sistemas de integração de captura e utilização de dióxido de carbono (ICCU)/Gustavo de Oliveira Crispim. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

xi, 112 p.; il.

(Projeto final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Suzana Borschiver e Claudio José de Araujo Mota.

1. Prospecção tecnológica. 2. Captura de carbono. 3. Integração de processos. 4. Projeto final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Suzana Borschiver. 6. Claudio José de Araujo Mota.

*“before I learned civility I used to scream ferociously any time I wanted”*

Taylor Swift

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, à minha mãe por me ensinar tudo de bom que eu tenho em mim e ao meu pai, por ter me ensinado a lutar por tudo que eu acredito. Também gostaria de agradecer aos meus avós, em especial, ao meu avô João, que nunca cheguei a conhecer em vida, mas que eu espero que esteja orgulhoso de mim onde quer que esteja.

Em seguida, gostaria de agradecer às minhas amigas do IFRJ, Jasmine, Natália, Sabrina e Taisa, por me darem todo o apoio quando preciso por mais de dez anos. Em especial, gostaria de agradecer à minha amiga Rayssa também pelo apoio que me deu durante todos esses anos e por permanecer minha amiga até hoje, apesar de eu dar todos os motivos para não ser. Aos meus amigos, que apesar dos pesares, ainda são muitos especiais para mim por tudo que vivemos durante meus anos de faculdade, Alice, Anny, Ellen, João e Lissa.

Aos meus dois melhores amigos que fiz na Escola de Química, Juliane e Alisson, por literalmente tudo durante os anos de graduação, desde o café até a paciência por me aguentar chorando por qualquer falha que eu cometesse. Também gostaria de agradecer aos amigos Adryena, Amanda, Sarah e Yuri, por terem conseguido a façanha de serem meus únicos amigos da EQ que eu nunca briguei nesses anos.

Também gostaria de agradecer à Bárbara, Lorena e Thales, por me ensinarem a acreditar nos meus sonhos e também por me fazerem companhia na maior parte dos meus almoços no CT. E aos amigos que eu roubei da Lorena, Carlos, Vitor e Xá, por continuar me apoiando mesmo apesar de todos os meus surtos e também por fazerem em me sentir em *Euphoria* em alguns momentos – no bom sentido.

Gostaria de agradecer às minhas irmãs do *artpocs*, por se tornarem a *família que eu escolhi*, apesar da distância, e por apoiarem cada decisão que eu tomo. Também gostaria de agradecer à Bia e ao Rafael por terem feito meus dias mais leves durante a pandemia, bem como ao Allan, Duda e Raphael por todo o apoio que me deram durante a elaboração deste trabalho.

Ao LARHCO por tudo que me ensinou durante meus anos como aluno de iniciação científica, em especial a Bianca, José Adolfo e Lucas, por, muitas vezes, acreditarem mais no meu potencial que eu mesmo e me darem a energia necessária para sonhar. Aos meus amigos e colegas de trabalho da Radix por fazerem da Engenharia Química algo divertido e prazeroso de se fazer na maior parte dos dias.

Aos meus orientadores, Suzana e Claudio, minha profunda admiração e agradecimento por tudo que me ensinaram, pelo tempo despendido durante a produção do trabalho e também pela paciência. Ainda, minha gratidão a todos os funcionários da UFRJ por manterem esta instituição funcionando, apesar de tudo que vivemos.

Por fim, apesar de todos os meus esforços em não exceder uma página, também gostaria de agradecer a mim, por ter tido coragem de procurar ajuda no final de 2016 e não ter desistido de tudo, no sentido mais literal da expressão. Espero que todos os mencionados saibam que, mesmo que um pouco, contribuíram para que eu tivesse motivos para levantar da minha cama todos os dias e fazer deste mundo um pouco melhor do meu jeitinho.

Resumo do Projeto final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

## **PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE SISTEMAS DE INTEGRAÇÃO DE CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (ICCU)**

Gustavo de Oliveira Crispim  
(gustavocrispim@eq.ufrj.br)

Maio de 2022

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Suzana Borschiver, *D.Sc.*

Prof. Claudio José de Araujo Mota, *D.Sc.*

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o principal gás de efeito estufa (GEE) emitido pelas atividades humanas, correspondendo a cerca de 75% do total das emissões mundiais. Enquanto as emissões deste gás podem vir também de fontes naturais, as emissões relacionadas ao homem são responsáveis pelo aumento que ocorreu na atmosfera desde a revolução industrial, acarretando as mudanças climáticas vivenciadas nos dias de hoje. Apesar dos esforços internacionais para conter o avanço das emissões de dióxido de carbono, tecnologias capazes de diminuir os níveis do gás na atmosfera, como a captura e utilização de CO<sub>2</sub>, ainda possuem diversos desafios a serem superados. Ainda, apesar dos avanços dos dois campos separadamente, a integração de processos de captura e utilização do CO<sub>2</sub> de forma a superar os desafios operacionais impostos ainda não é tão explorada. Para isto, uma busca de artigos científicos e patentes, utilizando a *Scopus* e *Patent Inspiration* como base de dados respectivas, foi realizada a fim de se traçar um panorama das abordagens de integração reportadas. Como resultado, foram analisados 100 artigos, 25 patentes solicitadas e 17 patentes concedidas, no período de 20 a 2021. Os principais países a publicarem foram China e Estados Unidos, que também são responsáveis por mais da metade das emissões mundiais anuais. A utilização do CO<sub>2</sub> na produção de produtos para fins energéticos, como metano e metanol, se destaca em todos os estágios temporais analisados. Ainda, o processo de captura de CO<sub>2</sub> por soluções de aminas se destacou como o mais consolidado industrialmente, bem como a mineralização do gás capturado e inserção em materiais de construção civil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emissões de CO <sub>2</sub> relacionadas à energia nas últimas três décadas. ....	1
Figura 2. Inserção da prospecção tecnológica em um modelo de operação. ....	5
Figura 3. Esquematização das etapas da prospecção tecnológica. ....	7
Figura 4. Composição das emissões mundiais de GEE. ....	10
Figura 5. Evolução da concentração média de CO <sub>2</sub> na atmosfera terrestre durante 2007-2021. ....	12
Figura 6. Mudança na temperatura média global da superfície terrestre. ....	12
Figura 7. Emissões globais por setor. ....	14
Figura 8. Emissões absolutas por país. ....	16
Figura 9. Emissões per capita por país. ....	17
Figura 10. Evolução na intensidade de emissões de CO <sub>2</sub> nos últimos dez anos. ....	18
Figura 11. Caminhos para captura e disposição final de CO <sub>2</sub> . ....	23
Figura 12. Exemplo de processo de síntese de metanol a partir do CO <sub>2</sub> . ....	32
Figura 13. Exemplo de processo de síntese de metano a partir do CO <sub>2</sub> . ....	34
Figura 14. Processo usual de eletroconversão a partir do CO <sub>2</sub> . ....	37
Figura 15. Esquematização das etapas de busca e gestão. ....	41
Figura 16. Evolução temporal da publicação de artigos no período de 2007 a 2021. ....	46
Figura 17. Principais países que publicaram artigos no período de 2007 a 2021. ....	47
Figura 18. Principais instituições a publicarem os artigos relacionados no período de 2007 a 2021. ....	50
Figura 19. Artigos por área do conhecimento no período de 2007 a 2021. ....	51
Figura 20. Análise meso de artigos publicados seguindo as taxonomias propostas no período de 2007 a 2021. ....	52
Figura 21. Análise meso de artigos publicados para as taxonomias de processos no período de 2007 a 2021. ....	55
Figura 22. Análise micro de artigos publicados baseado na taxonomia de produtos no período de 2007 a 2021. ....	57
Figura 23. Análise micro de artigos publicados baseado na taxonomia de catalisadores no período de 2007 a 2021. ....	60
Figura 24. Análise micro de artigos publicados baseado na taxonomia de fonte de carbono no período de 2007 a 2021. ....	62



Figura 25. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de captura empregadas em processos <i>on-site</i> no período de 2007 a 2021.....	64
Figura 26. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de conversão empregadas em processos <i>on-site</i> no período de 2007 a 2021.....	65
Figura 27. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de captura empregadas em processos <i>in-situ</i> no período de 2007 a 2021.....	66
Figura 28. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de conversão empregadas em processos <i>in-situ</i> no período de 2007 a 2021.....	68
Figura 29. Evolução temporal de patentes solicitadas no período de 2007 a 2021. .	71
Figura 30. Principais países em número de patentes solicitadas no período de 2007 a 2021. ....	73
Figura 31. Principais tipos de instituições a solicitarem proteção patentária entre 2007 a 2021. ....	74
Figura 32. Análise meso de patentes solicitadas seguindo as taxonomias propostas no período de 2007 a 2021. ....	75
Figura 33. Análise meso de patentes solicitadas para as taxonomias de processos no período de 2007 a 2021. ....	76
Figura 34. Análise micro de patentes solicitadas baseada na taxonomia de produtos no período de 2007 a 2021. ....	77
Figura 35. Análise micro de patentes solicitadas baseada na taxonomia de fonte de carbono no período de 2007 a 2021. ....	78
Figura 36. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de captura empregadas em processos <i>on-site</i> no período de 2007 a 2021.....	80
Figura 37. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos <i>on-site</i> no período de 2007 a 2021.....	81
Figura 38. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de captura empregadas em processos <i>in-situ</i> no período de 2007 a 2021.....	82
Figura 39. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos <i>in-situ</i> no período de 2007 a 2021. ....	83
Figura 40. Evolução temporal de patentes concedidas no período de 2007 a 2021.	84
Figura 41. Principais países em número de patentes concedidas no período de 2007 a 2021. ....	85
Figura 42. Principais tipos de instituições a receberem concessão patentária entre 2007 a 2021. ....	86

Figura 43. Análise meso de patentes concedidas seguindo as taxonomias propostas no período de 2007 a 2021. ....	87
Figura 44. Análise meso de patentes concedidas para as taxonomias de processos no período de 2007 a 2021. ....	88
Figura 45. Análise micro de patentes concedidas baseada na taxonomia de produtos no período de 2007 a 2021. ....	89
Figura 46. Análise micro de patentes concedidas baseada na taxonomia de fonte de carbono no período de 2007 a 2021. ....	91
Figura 47. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de captura empregadas em processos <i>on-site</i> no período de 2007 a 2021.....	92
Figura 48. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos <i>on-site</i> no período de 2007 a 2021. ....	93
Figura 49. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de captura empregadas em processos <i>in-situ</i> no período de 2007 a 2021.....	94
Figura 50. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos <i>in-situ</i> no período de 2007 a 2021. ....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. GWP e tempo de vida atmosférico para os principais GEE .....	11
Tabela 2. Reações envolvidas na hidrogenação do CO <sub>2</sub> a metanol .....	32
Tabela 3. Descrição dos operadores lógicos utilizados nas estratégias de busca ....	40
Tabela 4. Arranjo de palavras-chave utilizadas na busca .....	42
Tabela 5. Definição das taxonomias meso.....	44
Tabela 6. Definição das taxonomias micro.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS

CAGR	Taxa anual composta
CCS	Captura e armazenamento de carbono
CCU	Captura e utilização de carbono
CFC-12	Diclorodifluorometano

CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COP	Conferência das Partes
DAC	Captura direta do ar
DEA	Dietanolamina
DFM	Materiais bifuncionalizados
DGA	Diglicolamina
DIPA	Adiisopropanolamina
EPO	Escritório Europeu de Patentes
ERCC	Redução e conversão eletrocatalítica de dióxido de carbono
GEE	Gases do efeito estufa
GISS	Instituto Goddard de Estudos Espaciais
GST	Balanço global
GWP	Potencial de aquecimento global
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
HFC-23	Trifluorometano
ICCU	Captura e utilização de carbono integradas
IEA	Agência Internacional de Energia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
LCA	Análise de ciclo de vida
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MOF	Estruturas metalorgânicas
Mt	Megatonelada
MTO	<i>Methanol-to-olefins</i>
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	Óxido Nitroso
NASA	Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço
NDC	Contribuições Nacionalmente Determinadas
NMP	N-metil-2-pirrolidona

NOAA	Administração Oceânica e Atmosférica Nacional
PD&I	Pesquisa, desenvolvimento e inovação
POP	Polímeros orgânicos porosos
ppm	Partes por milhão
PSA	Adsorção por oscilação de pressão
PTG	<i>Power-to-gas</i>
t/hab ano	Toneladas por habitante por ano
t/USD ano	Toneladas por ano a cada 1000 dólares americanos de PIB
TEA	Trietanolamina
TFA	Análise de tecnologias futuras
TSA	Adsorção por oscilação de temperatura
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.2.1. Objetivo geral.....	3
1.2.2. Objetivos parciais .....	3
1.3. Estrutura do trabalho.....	3
<b>2. MAPEAMENTO TECNOLÓGICO E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA</b> .....	4
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	9
3.1. O CO <sub>2</sub> e a problemática ambiental.....	9
3.2. As emissões de GEE .....	13
3.2.1. Emissões por setor .....	13
3.2.2. Emissões por país .....	15
3.3. Acordos ambientais.....	18
3.4. Caminhos para captura e disposição final do CO <sub>2</sub> .....	20
3.5. Integração de processos de captura e utilização de CO <sub>2</sub> (CCU) .....	24
3.6. Principais tecnologias de captura de CO <sub>2</sub> .....	26
3.6.1. Captura por absorção .....	26
3.6.2. Captura por adsorção .....	28
3.6.3. Captura por membranas.....	29
3.7. Principais vias de transformação do CO <sub>2</sub> .....	30
3.7.1. Termoconversão.....	30
3.7.2. Eletroconversão.....	37
3.7.3. Fotoconversão .....	38
3.7.4. Mineralização.....	39
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	40
4.1. Estratégias de busca.....	40
4.1.1. Estratégia de busca de artigos .....	41
4.1.2. Estratégia de busca de patentes .....	42
4.2. Classificação dos documentos.....	43
<b>5. ANÁLISE DE ARTIGOS</b> .....	46
5.1. Análise macro .....	46
5.2. Análise meso.....	51
5.3. Análise micro.....	57

<b>6. ANÁLISE DE PATENTES</b> .....	70
6.1. Patentes solicitadas .....	70
6.1.1. Análise macro .....	70
6.1.2. Análise meso .....	74
6.1.3. Análise micro .....	76
6.2. Patentes concedidas .....	83
6.2.1. Análise macro .....	83
6.2.2. Análise meso .....	86
6.2.3. Análise micro .....	88
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	96
7.1. Conclusão .....	96
7.2. Sugestões para trabalhos futuros .....	98
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	99

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contextualização

Ao longo dos últimos anos, a correlação entre as emissões de gases da atividade industrial, principalmente o CO<sub>2</sub>, e o efeito estufa preocupa a comunidade científica e chefes de Estado, que vêm buscando controlar seus impactos nas mudanças climáticas globais (CHAGAS *et al.*, 2020). Atentando-se para o crescimento populacional e a forte competitividade do setor industrial, a demanda por energia é um ponto chave na utilização de recursos e seus impactos associados. Isso implica o surgimento de várias questões, principalmente do ponto de vista ambiental, que podem ser vistas simultaneamente como desafios e oportunidades.

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2021), o aumento na demanda global por energia foi estimado em 4,6% em 2021 – liderado principalmente por economias em desenvolvimento, como o Brasil – chegando a níveis acima dos registrados em 2019 para combustíveis como o carvão e o gás natural. Ainda segundo a agência, o aumento nas emissões globais de dióxido de carbono relacionadas à energia em 2021 foi projetado em 1500 Mt anual com relação a 2020. Este é o segundo maior aumento da história, influenciado principalmente pela recuperação na demanda de energia em muitas das principais economias após o declínio causado pela pandemia de Covid-19 em 2020. A Figura 1 ilustra a evolução das emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas à energia nos últimos 30 anos.

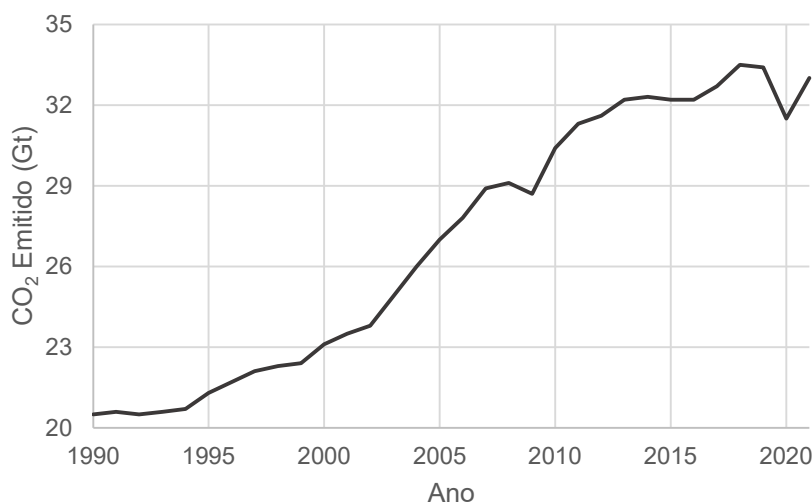


Figura 1. Emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas à energia nas últimas três décadas.

Fonte: IEA (2021).

Diante dessa perspectiva, a necessidade de desenvolver tecnologias viáveis rumo a uma economia de baixo carbono é, portanto, estratégica para cumprir os objetivos estabelecidos em acordos ambientais promovidos por agências internacionais. Uma alternativa com potencial considerável na mitigação das emissões são as tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono. Atualmente, a absorção de CO<sub>2</sub> através de soluções de aminas é a tecnologia de captura mais madura industrialmente, onde o gás capturado é liberado através de um *input* de calor ao sistema (STUARDI *et al.*, 2019).

Quanto ao processo de estocagem (*Carbon Capture and Storage - CCS*), o gás liberado pós-captura é transportado e então armazenado permanentemente através de processos de mineralização ou injeção do CO<sub>2</sub> capturado no solo ou oceano. Contudo, métodos de armazenamento, como a injeção do gás no oceano, têm impactos negativos tanto ecológicos quanto sociais (MAC DOWELL *et al.*, 2017). Por conseguinte, atenção crescente está sendo dada à aplicação do CO<sub>2</sub> capturado como matéria-prima para produzir combustíveis e produtos químicos de interesse industrial (STUARDI *et al.*, 2019).

Ao incorporar o CO<sub>2</sub> capturado na síntese de produtos de maior valor agregado, a captura e utilização de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Utilization - CCU*) pode ser uma alternativa promissora para superar as limitações econômicas associadas aos processos de captura de carbono. Atualmente, existem diversas vias para conversão do CO<sub>2</sub> capturado baseadas na termocatálise, fotocátalise, eletrocátalise etc. (SUN *et al.*, 2021). Entretanto, considerando os altos custos com regeneração, compressão e transporte do gás capturado entre unidades de captura e conversão, o desenvolvimento de processos integrados parece ser o ponto-chave, do ponto de vista operacional, para superar os problemas supracitados e, mais recentemente, são definidos através da terminologia ICCU (*Integrated Carbon Capture and Utilization*) (SABRI *et al.*, 2021).

Neste contexto, estudos de prospecção tecnológica específicos para cenários de integração dos processos de captura e conversão são escassos na literatura e de extrema necessidade no mapeamento de tendências tecnológicas de sistemas de captura e utilização de carbono, principalmente ao levarmos em consideração a



importância que tais tecnologias possuem na mitigação dos efeitos que as emissões de gases de efeito estufa podem ter na humanidade.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um estudo de prospecção tecnológica de sistemas de integração de captura e utilização de CO<sub>2</sub> através da busca de artigos e patentes.

### **1.2.2. Objetivos parciais**

Definir as palavras-chave que melhor representam os sistemas de estudo;

Identificar os principais avanços e tendências na integração de processos de captura e utilização de CO<sub>2</sub>, bem como seus principais produtos e aplicações.

## **1.3. Estrutura do trabalho**

De forma a atender aos objetivos propostos, o presente trabalho está dividido em nove capítulos. Neste primeiro capítulo, uma breve contextualização do tema do trabalho, bem como os objetivos e estrutura são estabelecidos. No segundo capítulo, os principais fundamentos teóricos relacionados às práticas de mapeamento tecnológico e prospecção tecnológica são definidos e, por consequência, elucidam a estrutura geral do trabalho.

O terceiro capítulo apresenta um panorama geral sobre a geração de dióxido de carbono e seus principais impactos, bem como uma breve contextualização do tema no cenário político-econômico mundial, as principais terminologias e os principais processos de captura e utilização.

No quarto capítulo, a metodologia utilizada no trabalho é definida. Nos quinto e sexto capítulos são apresentados os resultados e discussões dos levantamentos para artigos e patentes, respectivamente. O sétimo capítulo apresenta as conclusões e sugestões futuras para o trabalho. Por fim, as referências utilizadas durante o trabalho estão listadas.

## 2. MAPEAMENTO TECNOLÓGICO E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Nas últimas duas décadas, o mundo vem passando por profundas mudanças, principalmente na área tecnológica, o que demonstra cada vez mais uma rápida evolução de conhecimento (INT, 2003). A análise de tecnologias emergentes e os efeitos de suas interações com a sociedade são fundamentais no planejamento estratégico de organizações, que vão desde o nível global (e.g. União Europeia) ao setor privado. No contexto de desenvolvimento de uma economia fortalecida e competitiva é, portanto, essencial à construção de uma perspectiva sobre o momento atual e ao mapeamento de possíveis situações futuras de forma a estabelecer prioridades para esforços de pesquisa e desenvolvimento (PD&I), gerenciamento de riscos em inovação, exploração da propriedade intelectual e do aprimoramento tecnológico (PORTER *et al.*, 2003).

Segundo Canongia e Antunes (2006), a manutenção da competitividade entre organizações depende cada vez mais da inovação tecnológica, tornando a necessidade de estudos prospectivos evidente. Assim, Borschiver e Silva (2016) definem a análise prospectiva como um conjunto de processos sistematizados utilizados para antever o comportamento de variáveis socioeconômicas, políticas, culturais e tecnológicas e que pode variar em complexidade, desde um único produto à análise de todo um setor. Contudo, existe um amplo espectro de incertezas irredutíveis à compreensão das forças que irão conduzir um futuro desconhecido. Dessa forma, é necessário que os estudos de prospecção envolvam a análise de diversos cenários, levando em conta o exame das incertezas inerentes aos métodos aplicados (PORTER *et al.*, 2003).

É válido ressaltar que a prospecção tecnológica está intimamente ligada às análises de prospecção econômica e social, como supracitado na definição de Borschiver e Silva (2016). É a prospecção econômica que guiará os recursos disponíveis pelas organizações para produzir determinada tecnologia, enquanto que se faz necessária a prospecção social de forma a mapear o ambiente social, político e regulatório que determinada tecnologia está ou será inserida (INT, 2003). Dito isto, fica evidente a participação da prospecção no processo decisório de organizações

em busca de uma visão orientada para o futuro. A Figura 2 ilustra a inserção da prospecção tecnológica no modelo de operação de uma organização.

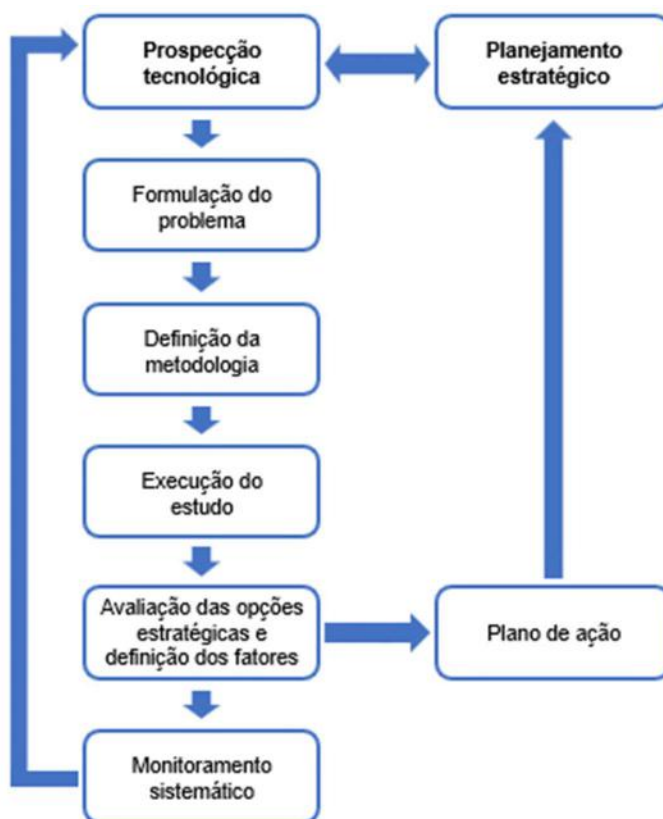


Figura 2. Inserção da prospecção tecnológica em um modelo de operação.

Fonte: Adaptado de INT (2003).

Existem diversos métodos de análise de tendências tecnológicas futuras e suas consequências como, por exemplo, busca de anterioridade, *roadmapping*, *forecasting*, *assessment* e *foresight*. Todas as técnicas citadas fazem parte do campo de *Technology Futures Analysis* (TFA), definido por Porter *et al.* (2003). Dentre as diferentes formas de análise, o presente trabalho adota o método da busca de anterioridade associado à análise de artigos e patentes como estratégia para conduzir os estudos de prospecção tecnológica desenvolvidos.

Segundo Quintella *et al.* (2018), a busca de anterioridade é provavelmente a forma mais simples de prospecção tecnológica existente e consiste no levantamento de informações sobre o estado da arte do objeto de estudo, de forma a mapear a maturidade tecnológica ou verificação dos avanços no desenvolvimento da novidade tecnológica em questão e de tecnologias que sejam muito parecidas, garantindo o

“fator novidade”, essencial em processos de patenteamento, por exemplo. Ainda através da busca de anterioridade, é possível a comparação de diferentes tecnologias já existentes ou propostas relacionadas à solução de um mesmo problema, de forma a avaliar as vantagens do produto desenvolvido sobre os já existentes.

As informações mapeadas são de extrema importância na estruturação e fundamentação do escopo de um projeto de desenvolvimento, muitas vezes direcionando todo o plano de ação. As fontes de informações científicas e tecnológicas utilizadas no desenvolvimento de um estudo de prospecção tecnológica são diversas. No entanto, as informações necessárias comumente são geradas através do uso de bases de dados e plataformas abrangentes de artigos científicos e documentos patentários (QUINTELLA *et al.*, 2018). As análises qualitativa e quantitativa de artigos científicos e patentes, conhecidas respectivamente como bibliometria e patentometria, estão comumente atreladas a três períodos temporais, que indicam o nível de maturidade da tecnologia descrita no documento (BORSCHIVER e SILVA, 2016).

A publicação de artigos em periódicos é a principal forma de disseminação de resultados de pesquisas científicas, comunicando novidades a respeito de determinada área do conhecimento, bem como validando a autoria dos métodos apresentados. Em quase todos os casos, periódicos científicos estão indexados em bases de dados a fim de se potencializar a divulgação da produção científica e também para o controle bibliográfico da publicação (PIZZANI *et al.*, 2008). Na prospecção tecnológica, a análise de artigos científicos, na maioria dos casos, representa documentos com baixo grau de maturidade tecnológica, uma vez que ainda se encontram em fase de estudos acadêmicos e, portanto, estão em um estágio temporal de longo prazo (BORSCHIVER e SILVA, 2016).

Segundo Ahlert e Câmara (2019), as patentes são ferramentas importantes de garantia de desenvolvimento tecnológico, nas quais o depositante apresenta uma invenção útil à sociedade, como processos industriais, equipamentos etc., e o Estado provê direito de exclusividade temporário. A análise dos documentos patentários é considerada uma importante fonte de informações detalhadas sobre

tendências tecnológicas e mercadológicas, uma vez que o inventor se obriga a revelar detalhadamente todo o conteúdo técnico da matéria protegida pela patente (INPI, 2008).

Analogamente à análise de artigos científicos, as análises de patentes solicitadas e concedidas também refletem o grau de maturidade das invenções em questão. As patentes solicitadas são documentos que representam um estágio temporal de médio prazo, isto é, apesar de demonstrarem um grau avançado no desenvolvimento tecnológico, a proteção ainda se encontra sob análise. Por outro lado, patentes concedidas representam o maior grau de maturidade tecnológica dentre os documentos analisados, uma vez que já houve a concessão de exclusividade à invenção, logo o objeto está mais próximo da sua fase comercial (BORSCHIVER e SILVA, 2016).

Para sistematização dos métodos a serem implementados, Borschiver e Silva (2016) caracterizaram a prospecção tecnológica em três etapas: pré-prospectiva, prospectiva e pós-prospectiva. A esquematização gráfica proposta está representada na Figura 3.

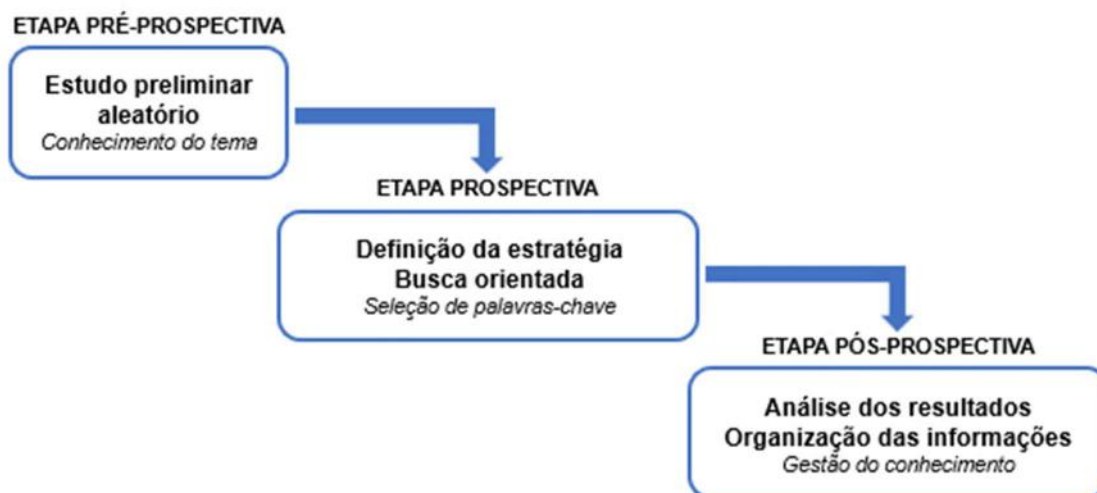


Figura 3. Esquematização das etapas da prospecção tecnológica.

Fonte: Adaptado de Borschiver e Silva (2016).

A primeira etapa do processo, definida como pré-prospectiva, é baseada na busca aleatória pelo assunto e pela elucidação dos aspectos técnicos referentes ao objeto de estudo, definindo as principais taxonomias de interesse para as próximas

etapas (BORSCHIVER e SILVA, 2016). Assim, o próximo capítulo do presente trabalho se refere ao embasamento teórico necessário para que os objetivos estabelecidos inicialmente sejam alcançados da melhor forma e, portanto, está diretamente relacionado à etapa pré-prospectiva do estudo.

A etapa prospectiva, onde as estratégias de busca para realizar o levantamento de informações científicas e tecnológicas nas bases de dados selecionadas são definidas, está aqui representada pelo Capítulo 4, onde, dentre outros aspectos, define as principais palavras-chave, bases de dados, período de abrangência e critérios de busca utilizados durante o desenvolvimento do trabalho.

Por fim, a etapa pós-prospectiva está representada também pelo Capítulo 4, além dos Capítulos 5, 6 e 7. É válido lembrar que a etapa pós-prospectiva está intimamente relacionada com ferramentas de gestão da informação e é considerada de extrema importância para o estudo prospectivo, uma vez que é a partir do tratamento dos dados levantados e interpretação dos resultados que será possível a identificação das principais tendências tecnológicas associadas ao objeto de estudo.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. O CO<sub>2</sub> e a problemática ambiental

O efeito estufa é um processo natural e fundamental para a manutenção da biosfera dentro de uma faixa de temperatura adequada à vida. Este é o resultado de um processo no qual a atmosfera de um planeta retém a radiação solar e aquece a superfície deste (CASSIA *et al.*, 2018). Sem ele, estima-se que a temperatura média na superfície terrestre seria de cerca de -19°C, ao invés da média atual de 15°C (LE TREUT *et al.*, 2007).

O processo ocorre na camada mais baixa da atmosfera terrestre, a troposfera. Enquanto 30% da energia solar que chega ao nosso planeta é refletida de volta ao espaço, aproximadamente 70% passa pela atmosfera e chega à superfície, onde é absorvida pela terra, oceanos e pela própria atmosfera, aquecendo o planeta. Este calor é então irradiado de volta na forma de radiação infravermelha. Enquanto parte dessa radiação continua no espaço, a grande maioria (cerca de 90%) é absorvida por gases atmosféricos, conhecidos como gases do efeito estufa (GEE), e é redirecionada de volta para a Terra, causando mais aquecimento (SCHMIDT *et al.*, 2010).

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC*, 2019), os GEE podem ser definidos como componentes gasosos da atmosfera, de origem natural ou antropogênica, que absorvem e emitem radiação em comprimentos de onda específicos dentro do espectro de radiação térmica do infravermelho. Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa incluem o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e o vapor d'água (que ocorrem natural e sinteticamente), além dos gases fluorados (de origem exclusivamente sintética). A composição das emissões mundiais de GEE em 2020 estão indicadas de acordo com a Figura 4.

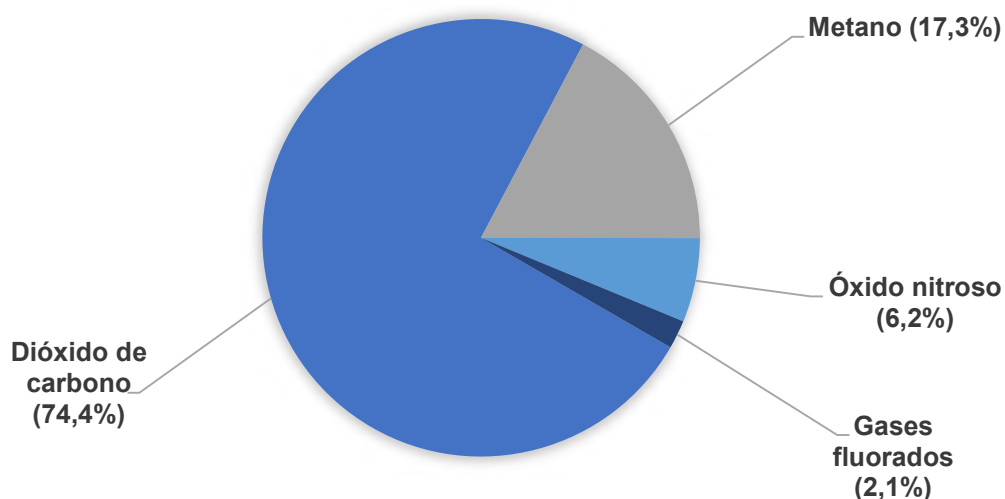


Figura 4. Composição das emissões mundiais de GEE.

Fonte: *Climate Watch* (2020).

Dois características dos gases atmosféricos determinam a força de seu efeito estufa: a sua capacidade de absorver energia e irradiá-la (sua eficiência radiativa) e o tempo de vida, que mede quanto tempo um gás permanece na atmosfera antes que processos naturais o remova. Essas características são incorporadas no Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential - GWP*), uma medida do efeito radiativo de cada unidade de gás durante um período de tempo de 100 anos, expresso em relação ao efeito radiativo do dióxido de carbono (EPA, 2021).

Assim, gases com alto GWP aquecerão a Terra mais do que a mesma quantidade de CO<sub>2</sub> no mesmo período de tempo. Um gás com tempo de vida longo, mas eficiência radiativa relativamente baixa, por exemplo, pode acabar exercendo mais influência no aquecimento do que um gás que deixa a atmosfera mais rápido com uma eficiência radiativa alta. A tabela a seguir apresenta os valores de GWP e tempo de vida atmosférico para os principais gases de efeito estufa.



Tabela 1. GWP e tempo de vida atmosférico para os principais GEE.

<b>Gás</b>	<b>GWP</b>	<b>Tempo de vida (anos)</b>
Dióxido de carbono	1	100
Metano	25	12
Óxido nitroso	265	121
CFC-12	10.200	100
HFC-23	12.400	222

Fonte: IPCC (2019).

Ao longo do último século, com a intensificação dos processos produtivos e agrícolas, bem como a queima de combustíveis fósseis como o carvão e derivados do petróleo, as concentrações dos GEE na atmosfera aumentaram de forma nunca antes vista (LAMB *et al.*, 2021). Apesar do GWP comparativamente baixo do CO<sub>2</sub> dentre os principais gases de efeito estufa, o grande aumento relacionado às atividades humanas supracitadas, associado ao seu longo tempo de vida, levaram-no a se tornar o principal contribuinte do efeito estufa exacerbado que vivenciamos hoje.

Segundo a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (*National Oceanic and Atmospheric Administration* - NOAA), uma divisão da NASA, em dezembro de 2021 a concentração média de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre era de 418 ppm, um aumento de 49% em relação ao período pré-industrial (280 ppm). Ainda segundo a NOAA, é esperado que o nível de CO<sub>2</sub> ultrapasse 550 ppm até 2050. A Figura 5, mostra a evolução da concentração desse gás na atmosfera nos últimos 15 anos.

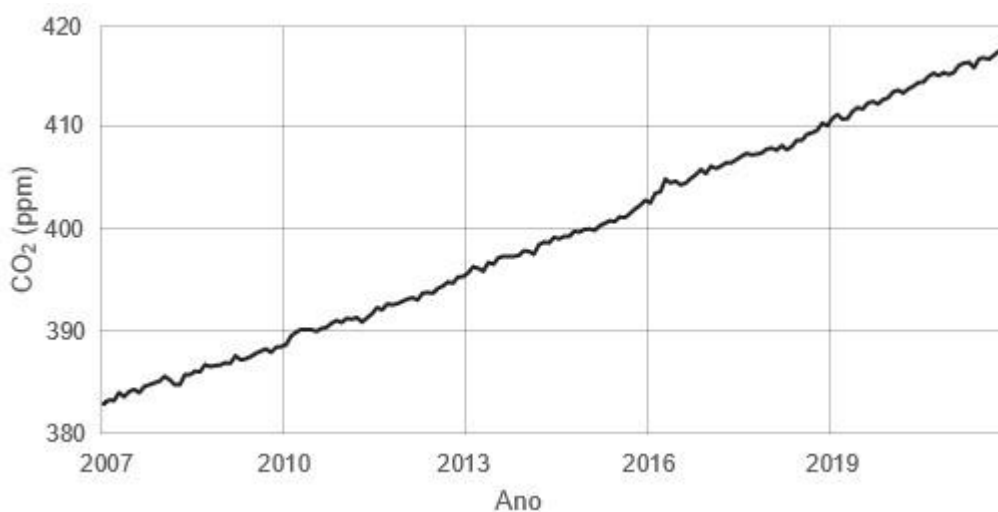


Figura 5. Evolução da concentração média de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre durante 2007-2021.  
Fonte: NOAA (2021).

Assim, fica evidente o impacto que o excesso de gases de efeito estufa na atmosfera exerce sobre as mudanças climáticas nos dias de hoje. Isso, por sua vez, eleva as temperaturas ao redor do planeta. Segundo o Instituto Goddard de Estudos Espaciais (*Goddard Institute for Space Studies - GISS*), também da NASA, a temperatura média global da superfície terrestre em 2021 era 1,02°C superior à média do período entre 1951 e 1980, conforme ilustra a Figura 6.



Figura 6. Mudança na temperatura média global da superfície terrestre.  
Fonte: GISS (2021).

O aumento das temperaturas devido ao efeito estufa causado pelas emissões de CO<sub>2</sub> pelo homem afeta sistemas em todo o planeta de várias maneiras. Os principais impactos incluem o aumento do nível do mar, o colapso de ecossistemas e condições climáticas cada vez mais severas.

Por exemplo, com o aquecimento das regiões polares e dos oceanos, ocorre o derretimento da cobertura de gelo nos polos, provocando o aumento do nível do mar. A mudança climática também afeta habitats oceânicos, diminuindo o oxigênio dissolvido e, por consequência, diminui o fitoplâncton (base das cadeias alimentares marinhas) e destrói os recifes de coral. Outra forte consequência do aquecimento da atmosfera é a alteração dos padrões climáticos, causando tempestades e secas mais frequentes e severas em muitas regiões do mundo. Temperaturas mais altas estão afetando a duração das estações e, em alguns lugares, já estão ultrapassando níveis seguros para ecossistemas e humanos, tornando essas regiões menos habitáveis (NATURE CONSERVACY, 2018).

### **3.2. As emissões de GEE**

Para que seja possível evitar consequências mais severas decorrentes das emissões de gases do efeito estufa, é preciso reduzir rapidamente seus níveis atuais. Assim, para que os impactos anteriormente citados sejam contidos de uma forma mais eficaz com as tecnologias atuais, primeiro, faz-se necessário entender a origem de tais emissões.

#### **3.2.1. Emissões por setor**

A Figura 7 mostra o detalhamento das emissões globais de GEE no mundo por setor, em equivalentes de CO<sub>2</sub>, de acordo com a *Climate Watch* (2017).

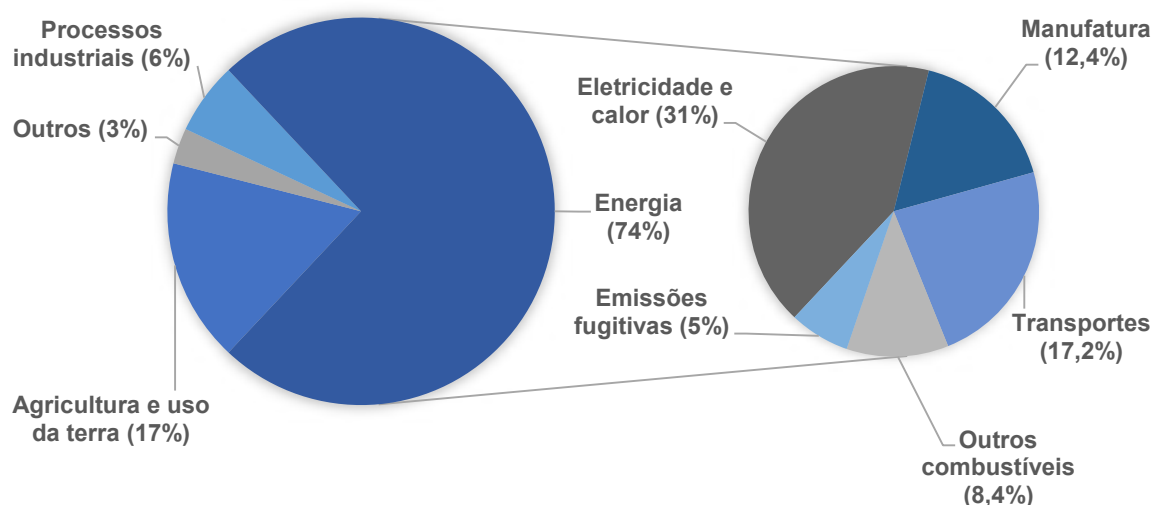


Figura 7. Emissões globais por setor.

Fonte: *Climate Watch* (2017).

O cenário global mostra que cerca de três quartos das emissões vêm do uso de energia; seguido da agricultura e uso da terra e processos industriais. Dado as múltiplas origens desses gases, fica evidente que uma série de processos contribuem para as emissões globais. Isso implica que não existe uma solução única ou simples para enfrentar seus impactos, ou seja, concentrar-se apenas na eletricidade, transporte, alimentos ou desmatamento é insuficiente.

Responsável por 74% das emissões, o uso de energia é um dos mais diversificados internamente. A produção de eletricidade e calor são os maiores contribuintes para as emissões globais, correspondendo a 31% do total das emissões mundiais. Segundo a IEA, em 2021, o setor de produção de eletricidade e calor foi o principal responsável pelo aumento nas emissões mundiais, saltando mais de 900 Mt de CO<sub>2</sub> ao ano, com relação a 2020. O número elevado representa cerca de 46% do aumento anual, justificado pelo aumento do uso de combustíveis fósseis para atender ao crescimento da demanda por eletricidade. Em números absolutos, as emissões de CO<sub>2</sub> do setor aproximaram-se de 14.600 Mt ao ano, nível mais alto já registrado e cerca de 500 Mt anuais acima dos números pré-pandemia, em 2019.

Outro setor englobado pelo uso de energia, as emissões de carbono procedentes do uso de meios de transporte representam 17,2% das emissões globais. A queima de combustíveis fósseis por transportes rodoviários (e.g. carros,

caminhões, motocicletas e ônibus) representam quase 12% das emissões, com a porcentagem restante dividida entre o transporte marítimo, aviação, entre outros (CLIMATE WATCH, 2017). Ainda de acordo com a IEA (2021), o setor de transportes foi o único em que as emissões globais de CO<sub>2</sub> permaneceram abaixo dos níveis de 2019, reflexo do impacto das vendas recorde de carros elétricos em 2021 (MARKETPLACE, 2022). Ainda, o aumento de

A manufatura de materiais é a quinta maior responsável pelas emissões de carbono, com 12,4%, liderada principalmente por indústrias energo-intensivas como a de ferro e aço, cimento, química, petroquímica etc. Completando o setor energético, emissões relacionadas à produção de energia a partir de outros combustíveis, incluindo biomassa, nuclear e hidrelétricas correspondem a 8,4% de todas as emissões mundiais, enquanto que as emissões fugitivas correspondem a 5% do total de emissões de carbono (CLIMATE WATCH, 2017).

Fora do uso de energia, o setor da agricultura e uso da terra é o quarto maior setor responsável por emissões de GEE, correspondendo a cerca de 17% do total e, apesar da maior parte das atividades agrícolas não serem responsáveis diretas por emissões de CO<sub>2</sub> (e.g. emissão de óxido nitroso pelo manuseio de fertilizantes nitrogenados e emissão de metano através da atividade de ruminantes), o uso da terra corresponde a quase 7% em emissões de dióxido de carbono, através de processos de queimadas e desflorestamento (CLIMATE WATCH, 2017).

Por fim, processos industriais nos quais emissões de dióxido de carbono são inerentes à atividade em si, como a produção de cimento, representam cerca de 6% das emissões totais de GEE (CLIMATE WATCH, 2017). É importante mencionar que a quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na produção de energia dessas indústrias foi computada anteriormente, sendo a quantidade aqui mencionada proveniente exclusivamente do processo produtivo.

### **3.2.2. Emissões por país**

A distribuição geográfica também é um importante fator a ser levado em conta nas análises das emissões mundiais. A Figura 8 mostra a contribuição percentual

anual entre os sete territórios que mais emitiram CO<sub>2</sub> em 2021; juntos, representam pouco mais de dois terços das emissões absolutas no mundo.

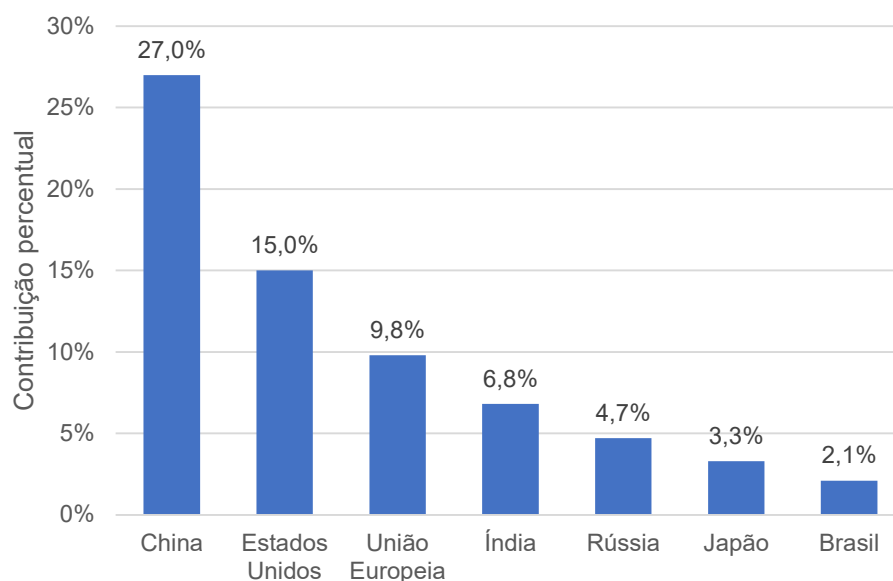


Figura 8. Emissões absolutas por país.

Fonte: IEA (2021).

A Ásia é o principal continente quando se fala de emissões de CO<sub>2</sub>, respondendo por 53% do quantitativo global, sendo pouco mais da metade vindo da China, cerca de 27%. Segundo a IEA (2021), as emissões em território chinês aumentaram cerca de 750 Mt em dois anos, entre 2019 e 2021. O aumento das emissões no país mais do que compensou o declínio agregado no resto do mundo, de 570 Mt, também em dois anos, entre 2019 e 2021. Ainda, é válido ressaltar que a China foi a única grande economia a experimentar crescimento econômico entre 2020 e 2021.

Os Estados Unidos, segundo maior território em emissões absolutas de CO<sub>2</sub>, conseguiram diminuir seus níveis em cerca de 4% em 2021, ao compararmos com os níveis pré-pandemia, em 2019. Na União Europeia, a redução foi de 2,4%, na mesma faixa de comparação (IEA, 2021). Apesar disso, em 2021 a geração de eletricidade a carvão foi fortemente alavancada pelos preços recordes do gás natural, principalmente nos territórios mencionados, onde a concorrência entre o gás e o carvão é maior. Assim, ambos experimentam forte aumento anual nas emissões em usinas a carvão, 17% nos EUA e 16% na União Europeia, em relação a 2020.

Contudo, tais valores não foram capazes de superar os mesmos em 2019 (S&P GLOBAL, 2021).

Enquanto isso, países como a Índia e o Brasil experimentaram um aumento anual de mais de 10% em 2021, reflexo do aumento no uso do carvão na geração de energia elétrica, atingindo níveis recordes nos dois países. No Japão, as emissões anuais caíram cerca de 3,7% em 2020 e mantiveram uma queda de 1% em 2021 (IEA, 2021).

Em uma base per capita, os Estados Unidos são o principal território emissor, atingindo uma média de mais de 14 toneladas de CO<sub>2</sub> por habitante por ano. Além disso, a IEA estima que em 2021 a China atingiu o valor de 8,4 toneladas por habitante anuais, ultrapassando a média das economias desenvolvidas, de 8,2 t CO<sub>2</sub>/hab ano. No entanto, é válido mencionar que a média geral das economias avançadas esconde diferenças significativas, como entre os EUA e a União Europeia, conforme ilustra a Figura 9.

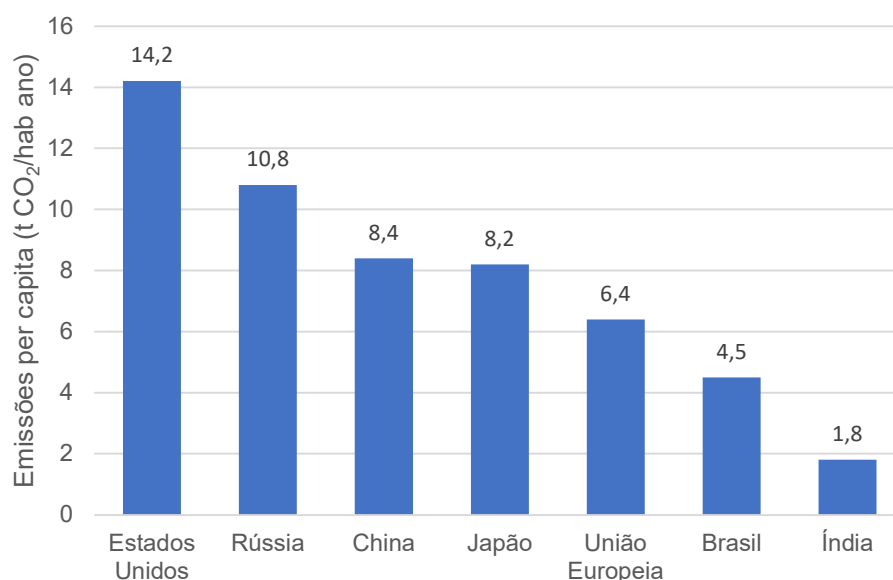


Figura 9. Emissões per capita por país.

Fonte: IEA (2021).

Ainda, com as atividades econômicas em territórios como os EUA e União Europeia voltando aos níveis pré-pandemia, a análise da intensidade de emissões também é um indicador que merece atenção. Apesar da volta do crescimento

econômico, as emissões de CO<sub>2</sub> pareceram não acompanhar o mesmo aumento, sinalizando uma trajetória mais permanente de declínio estrutural nas emissões nesses territórios, conforme indica a Figura 10. No geral, em todas as economias avançadas, mudanças estruturais, como o aumento da matriz energética renovável e melhorias na eficiência energética evitaram cerca de 100 Mt anuais adicionais de emissões de CO<sub>2</sub> em 2021, em comparação com 2020 (IEA, 2021).

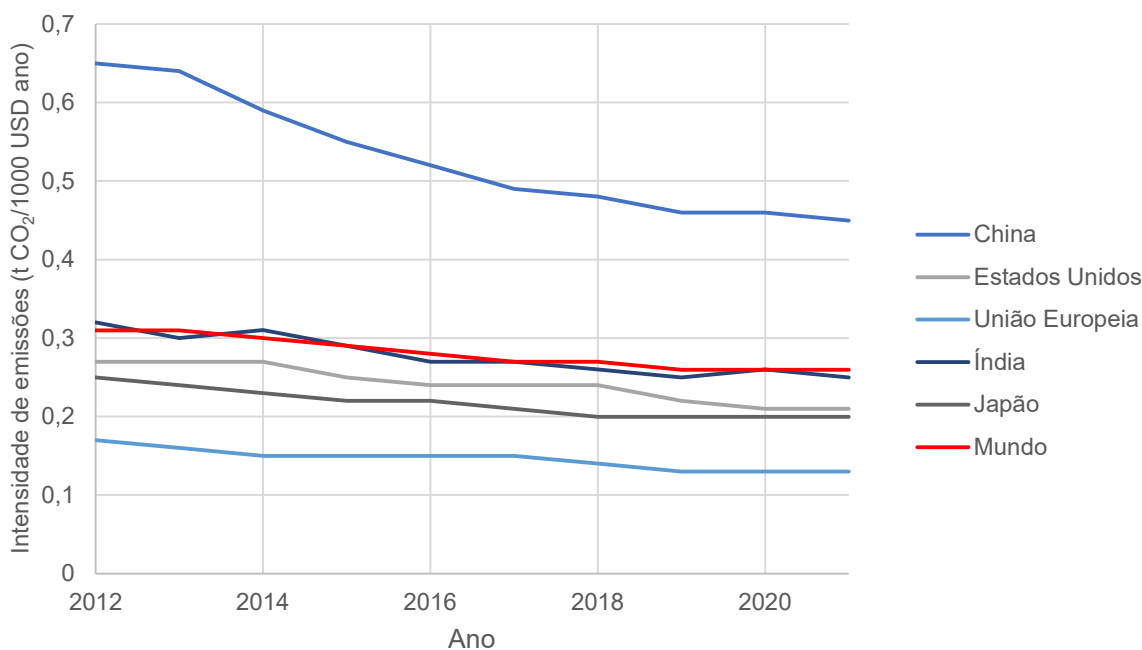


Figura 10. Evolução na intensidade de emissões de CO<sub>2</sub> nos últimos dez anos.

Fonte: IEA (2021).

### 3.3. Acordos ambientais

Nas últimas décadas, governos de todo o mundo se comprometeram coletivamente a desacelerar os efeitos do aquecimento global. Contudo, apesar da diplomacia intensificada, o mundo já enfrenta as consequências das mudanças climáticas. Por meio de acordos internacionais, diversos países concordaram em reduzir as emissões de gases de efeito estufa, mas a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera continua aumentando.

Ratificado por 197 países em 1992, a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (*United Nations Framework Convention on Climate Change* - UNFCCC) foi o primeiro tratado global a abordar explicitamente as



mudanças climáticas. Estabeleceu um fórum anual, conhecido como Conferência das Partes (COP), para discussões internacionais destinadas a estabilizar a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. Essas reuniões anuais produziram o Protocolo de Kyoto e o Acordo de Paris (UNFCCC, 2021).

O Protocolo de Kyoto, adotado em 1997 e entrando em vigor em 2005, foi o primeiro tratado climático juridicamente vinculativo. Exigia que os países desenvolvidos reduzissem as emissões em uma média de 5% abaixo dos níveis da década de 1990 e estabeleceu um sistema para monitorar o progresso dos territórios participantes. Porém, o tratado não obrigava países em desenvolvimento a agirem, apesar de que países como a China e a Índia, juntos, corresponderem a mais de um terço das emissões globais de CO<sub>2</sub>. Os Estados Unidos, segundo maior responsável em emissões absolutas, assinaram o acordo em 1998, mas nunca o ratificaram, retirando sua assinatura anos depois (DINIZ, 2007).

Considerado o acordo climático internacional mais significativo até hoje, o Acordo de Paris exige que todos os países signatários estabeleçam compromissos de redução de emissões em seus territórios (UNFCCC, 2021). Os governos são responsáveis por estabelecerem compromissos e metas, registradas como Contribuições Nacionalmente Determinadas (*Nationally Determined Contribution - NDC*), com o principal objetivo de evitar que a temperatura média global suba 2°C acima dos níveis pré-industriais, bem como buscar esforços para mantê-la abaixo de 1,5°C (MMA, 2015).

A cada cinco anos, os países devem avaliar seu progresso na implementação do acordo por meio de um processo conhecido como balanço global (*Global Stocktake - GST*). O processo é uma característica essencial do Acordo de Paris para realizar uma avaliação periódica do progresso mundial em direção aos objetivos de longo prazo estabelecidos no tratado. A COP26, realizada em 2021, marcou o início do primeiro processo de GST, que se estenderá pelos próximos dois anos (CLIMATEWORKS, 2021).

Antes da COP26, dezenas de países apresentaram promessas mais ousadas do que as previstas em suas primeiras NDCs. Por exemplo, o presidente Joe Biden

anunciou em abril de 2021 que os Estados Unidos terão como objetivo reduzir as emissões entre 50% e 52% abaixo do nível de 2005 até 2030, dobrando o compromisso originalmente estabelecido (WASHINGTON POST, 2021). Além disso, com o acordo final da COP26, o Pacto Climático de Glasgow, os países serão obrigados a apresentar novas NDCs, mais ambiciosas, até o final de 2022, em vez de esperar mais cinco anos (UNFCCC, 2021).

Além de definir o limite de anomalia de temperatura a ser evitado nas próximas décadas, o Acordo de Paris também visa zerar as emissões líquidas de CO<sub>2</sub>, onde a quantidade emitida é igual à quantidade removida da atmosfera, a partir da segunda metade do século XXI (UNFCCC, 2021). Um caminho essencial para que os objetivos estabelecidos sejam atingidos e um futuro de energia sustentável seja possível é o desenvolvimento e otimização dos processos de captura, utilização e armazenamento de dióxido de carbono.

O desenvolvimento de processos de captura e destinação de CO<sub>2</sub> é de natureza multidisciplinar; são diversas as áreas de pesquisa envolvidas na solução, como a engenharia de processos, ciência dos materiais, química, gestão de resíduos e política e engajamento social. Vários projetos e estratégias têm sido implementados nos sistemas e instalações já existentes, além de novos processos em estudo. Assim, próxima seção do presente capítulo apresentará as principais terminologias e estratégias empregadas nos dias de hoje na redução das emissões do CO<sub>2</sub> na atmosfera.

### **3.4. Caminhos para captura e disposição final do CO<sub>2</sub>**

Nas seções anteriores, a importância da redução das emissões de dióxido de carbono foi enfatizada através de todas as considerações apresentadas. De fato, apesar de todos os esforços para minimizar as emissões de CO<sub>2</sub>, dezenas de bilhões de toneladas desse gás ainda são liberados todos os anos. A captura de CO<sub>2</sub> foi proposta em 2005 pelo IPCC como uma tecnologia necessária para desacelerar o crescimento da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> e, ao longo dos anos, diferentes métodos de captura de CO<sub>2</sub> foram propostos e desenvolvidos.

Existem diversas abordagens para a captura de CO<sub>2</sub>. Algumas contam com a captura do CO<sub>2</sub> próximo à fonte de emissão, outras se baseiam em recapturá-lo da atmosfera, por exemplo. Convencionalmente, a captura de CO<sub>2</sub> é considerada para emissões do gás a partir de grandes fontes estacionárias, como usinas de energia à base de combustível fóssil, fábricas de cimento, refinarias de petróleo e instalações siderúrgicas (MURDOCK *et al.*, 2016). A captura de carbono pode ser implementada de acordo com os seguintes processos em que é realizada:

- Pré-combustão: o processo geralmente é aplicado quando se parte do gás natural ou do gás de síntese (mistura de gases composta principalmente de CO e H<sub>2</sub>). Um sistema de pré-combustão envolve primeiro a conversão do combustível a uma mistura de hidrogênio e dióxido de carbono através de processos de gaseificação, ou também chamados de reforma a vapor. A concentração de CO<sub>2</sub> nesta mistura pode variar de 15 a 50%. O CO<sub>2</sub> pode então ser capturado, separado e transportado para disposição final, gerando também uma corrente rica em H<sub>2</sub> (DOE, 2021).
- Oxi-combustão: o processo é realizado através da combustão com oxigênio puro, ao invés de ar. O principal benefício se dá em termos de concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão: a isenção de gases inertes presentes no ar, principalmente o N<sub>2</sub>, provoca a diminuição de volume dos gases produzidos durante a queima e, concomitantemente, a concentração de CO<sub>2</sub> pode aumentar para até 90%. Contudo existem diversas desvantagens relacionadas principalmente aos custos muito altos para se obter oxigênio puro do ar nas unidades de separação e à manutenção dos fornos onde o processo é realizado (STANGER *et al.*, 2015).
- Pós-combustão: neste caso, o dióxido de carbono é capturado a partir dos gases liberados após a queima de combustível. Este é o processo mais considerado devido à vantagem de não serem necessárias alterações nas instalações envolvidas, mesmo que o principal inconveniente seja a menor concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de gás gerada (entre 4% e 15%, dependendo do combustível utilizado) (TZIMAS e PETEVES, 2003). Este sistema de captura de CO<sub>2</sub> é normalmente constituído por uma planta separada, principalmente quando são

utilizadas técnicas de absorção de aminas líquidas. Este método será retomado e descrito com mais detalhes nas próximas seções.

- Captura direta do ar (*Direct Air Capture* - DAC): o processo envolve um sistema no qual o ar ambiente flui sobre um agente de captura que remove seletivamente o CO<sub>2</sub>. Então, assim como para outros conceitos de captura, o CO<sub>2</sub> é liberado em uma corrente concentrada ao final da regeneração do agente (BEUTTLER *et al.*, 2019).

Uma vez que o dióxido de carbono é separado de outros gases (e.g. ar e outros gases de combustão), duas abordagens principais no que concerne à sua disposição final receberam destaque ao longo dos anos: armazená-lo ou reutilizá-lo. O conceito de captura e armazenamento de carbono (CCS) foi o primeiro considerado como uma possível solução para mitigar o impacto do CO<sub>2</sub> na atmosfera, enquanto o conceito de captura e utilização de carbono (CCU) foi introduzido nos anos seguintes com o objetivo valorizar também o CO<sub>2</sub> capturado (IEA, 2021). A Figura 11 esquematiza os caminhos para captura e disposição final de CO<sub>2</sub> via armazenamento ou utilização.

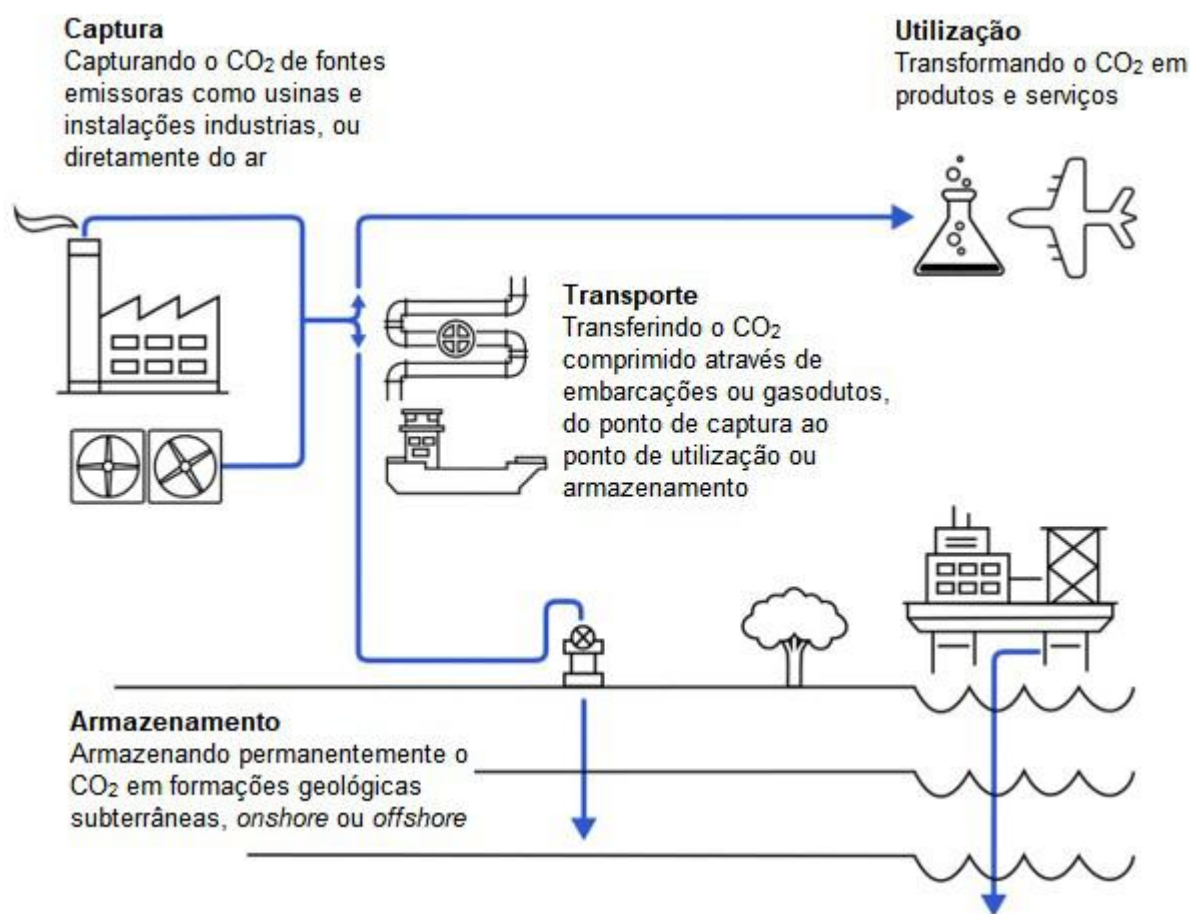


Figura 11. Caminhos para captura e disposição final de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de IEA (2021).

Os processos de CCS são um conjunto de tecnologias organizadas para capturar CO<sub>2</sub> e então transportá-lo de grandes fontes pontuais para um local de armazenamento onde é injetado em poços e permanentemente preso em formações geológicas porosas bem abaixo da superfície. Outra solução explorada dentro do CCS é o armazenamento do gás nos oceanos. Além disso, o relatório do IPCC sobre captura e armazenamento de dióxido de carbono considera as tecnologias de armazenamento como uma opção no portfólio de ações de mitigação para estabilização das concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa (IPCC, 2005).

No entanto, os processos de CCS exigem altos custos de investimento (principalmente para a compressão de dióxido de carbono e para a construção de poços de injeção no solo), além de apresentar riscos associados à necessidade de armazenamento a longo prazo e potencial vazamento de CO<sub>2</sub>. Alternativamente, o

conceito de captura e utilização de carbono é proposto como uma tecnologia complementar ao CCS, com o objetivo de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e também o consumo de recursos fósseis, utilizando o CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a produção de produtos químicos e combustíveis sintéticos (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2014).

O CCU pode ser utilizado para limitar as emissões de CO<sub>2</sub> através da geração de produtos químicos, utilizando o gás capturado como matéria-prima, ou ainda na incorporação em materiais de construção, como o concreto. Também pode oferecer opções de armazenamento de energia elétrica, por meio da produção de metano, através do processamento do CO<sub>2</sub> com hidrogênio renovável, por exemplo. Nesse sentido, o CCU pode, portanto, também auxiliar a integração de energia renovável no setor de gás natural (IEA, 2021).

No entanto, o CCU é menos avançado em sua implantação e maturidade do que o CCS e, portanto, requer suporte contínuo de PD&I. Além disso, os processos de CCU enfrentam diversas limitações operacionais e de logística, principalmente no que concerne ao custo energético envolvido na regeneração dos agentes de captura e nas etapas de compressão e transporte, conforme ilustrado na Figura 12. Sendo assim, nos últimos anos estudos de integração entre os processos de captura e utilização de CO<sub>2</sub> se intensificaram, a fim de reduzir, ou eliminarem, custos relacionados às etapas anteriormente citadas. O conceito de integração de captura e utilização de carbono (ICCU) será discutido a seguir, na próxima seção deste capítulo.

### **3.5. Integração de processos de captura e utilização de CO<sub>2</sub> (ICCU)**

Algumas *commodities* e produtos de química fina são produzidos há décadas utilizando o CO<sub>2</sub> como matéria-prima, destacando-se a ureia, o ácido salicílico e carbonatos cíclicos. Entretanto, na maioria dos casos, as linhas de produção não são alimentadas com CO<sub>2</sub> que se origina de chaminés, o que tornam os processos consideravelmente mais baratos, proporcionando uma cadeia de valor viável. Conforme mencionado anteriormente, os custos operacionais relacionados ao processo de captura dificultam quase qualquer transformação química subsequente do CO<sub>2</sub> e é um desafio aos avanços nessa área (ALPER e YUKSEL, 2017).

Apesar das pesquisas no campo terem se intensificado durante os últimos anos, transformações economicamente viáveis do gás capturado permanecem extremamente escassas e raramente competem com caminhos baseados em matéria-prima fóssil (ALPER e YUKSEL, 2017). A transformação química de CO<sub>2</sub> capturado, até agora, é limitada a locais que oferecem correntes de CO<sub>2</sub> de alta qualidade e calor a custo reduzido, como é o caso da planta de produção de metanol George Olah, localizada na Islândia, que se utiliza das emissões da usina geotérmica de Svartsengi (CARBON RECYCLING, 2021), ou ainda na produção de carbonatos minerais e posterior incorporação ao cimento, processo realizado pela *Carbon Cure*, por exemplo (CARBON CURE, 2021).

A estabilidade termodinâmica e cinética da molécula de CO<sub>2</sub> tornam os processos de ICCU uma tarefa difícil. Com exceção da carbonatação mineral, a transformação em combustíveis, produtos químicos básicos e polímeros requer alta energia para fornecer caminhos termodinamicamente favoráveis. Ainda, o processo de conversão do CO<sub>2</sub> capturado frequentemente se dá em uma etapa de transformação exotérmica, subsequente à uma etapa endotérmica para liberação do gás capturado, apontando a gestão energética de toda a cadeia como um dos principais gargalos tecnológicos a serem superados (STUARDI *et al.*, 2019).

Para superar totalmente esses problemas, o conceito de ICCU desponta como uma alternativa para se evitar custos com operações unitárias mais exigentes em energia (i.e., regeneração, compressão e transporte), transformando diretamente o dióxido de carbono capturado. A partir disso, os processos de ICCU podem ser classificados de acordo com as seguintes classes (SABRI *et al.*, 2021):

- *on-site*: os processos de captura e conversão acontecem em locais separados, mas dentro de uma mesma unidade. Sendo assim, processos *on-site*, geralmente, são mais eficientes na redução dos custos operacionais relacionados às etapas de compressão e transporte, uma vez que os dois processos acontecem em uma mesma planta. Ainda, a possibilidade de recuperação do calor gerado por etapas de transformação exotérmicas é uma das alternativas para compensar o gasto energético na etapa de regeneração.

- *in-situ*: são processos nos quais a captura e conversão acontecem simultaneamente em um mesmo espaço reacional. Geralmente são compostos por sistemas bifásicos (gás-sólido) ou, ainda, trifásicos (gás-líquido-sólido), e fornecem redução significativa nos custos da etapa de regeneração, bem como em compressão e transporte.

Conforme já mencionado, uma das formas mais maduras de utilização direta do CO<sub>2</sub> é através da carbonatação mineral. Consiste na conversão de matéria-prima mineral, como minérios, rejeitos, cinzas e salmouras, em carbonatos como potenciais coprodutos com valor industrial. Outra importante fração dos estudos de integração é voltada para integrar a transformação de produtos de redução direta do carbono, como o monóxido de carbono, ácido fórmico e metanol, o último um dos principais produtos estudados.

Dada as características dos processos de ICCU, as próximas duas seções serão dedicadas às principais tecnologias aplicadas na captura e transformação química do CO<sub>2</sub>. É válido pontuar que, processos realizados em passe-único (i.e., *in-situ*) possuem forte ligação com suas respectivas vias de transformação e serão explicitados durante o desenvolvimento da seção de tecnologias de conversão, eventualmente indicando também o processo de captura inerente associado.

### **3.6. Principais tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>**

#### **3.6.1. Captura por absorção**

A absorção de gases é um método de tratamento amplamente empregado em processos químicos para separar componentes de misturas, remover contaminantes e impurezas de correntes gasosas, além de concentrar os componentes químicos para aumentar o valor agregado. Tal processo ocorre pela transferência de compostos gasosos para o estado líquido através da fronteira de fases (MENDIETA, 2011). De acordo com o grau de solubilidade do soluto (nesse caso, o CO<sub>2</sub>) no líquido, a absorção pode ser puramente física, sendo sempre reversível, ou reagir quimicamente com o solvente, podendo ser reversível ou irreversível neste caso (KOHL e NIELSEN, 1997).



### **3.6.1.1. Absorção química**

A absorção química tem sido amplamente utilizada, principalmente em processos de pós-combustão de diversas indústrias que representam grandes fontes de emissão de carbono, como as já citadas fábricas de cimento, usinas de energia à base de combustíveis fósseis, refinarias de petróleo e siderurgias (AL-MAMOORI *et al.*, 2017). Como este processo apresenta baixas concentrações de dióxido de carbono no gás exausto (entre 4% e 15%, a depender da composição do combustível fóssil), é necessário o uso de solventes que apresentam maior seletividade ao CO<sub>2</sub>, ou seja, solventes capazes de absorvê-lo por ligações mais fortes, por meio de reações químicas (ARAÚJO e DE MEDEIROS, 2017).

Tipicamente, são empregados aqueles à base de amina, como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), trietanolamina (TEA), adiisopropanolamina (DIPA) e diglicolamina (DGA) (CARLSON *et al.*, 2001). O processo de captura de CO<sub>2</sub> por tais solventes de amina ocorre em duas etapas: a primeira, há uma absorção física ao gás de alimentação devido à pressão parcial do dióxido de carbono, dissolvendo-o na solução. Em seguida, ocorre a reação química entre a amina e o CO<sub>2</sub>, que neste caso é reversível. O aumento de pressão e diminuição de temperatura favorecem a captura do gás ácido, enquanto que as condições de baixa pressão e alta temperatura favorecem a liberação do CO<sub>2</sub> para a regeneração do solvente alcalino (RUFFORD *et al.*, 2012). Devido às forças das ligações, uma grande quantidade de energia é requerida na etapa de regeneração (ROCHEDO, 2011).

### **3.6.1.2. Absorção física**

A absorção física assemelha-se bastante com a absorção química, visto que ambos os processos realizam a captura do composto gasoso com o emprego de um solvente líquido. No entanto, na absorção física, não ocorre reação química, de forma que a interação entre o solvente e o soluto é mais fraca, requerendo um menor valor energético para a regeneração do solvente, ao passo que se perde a seletividade da separação, quando comparado com a absorção química (ARAÚJO & DE MEDEIROS, 2017; ROCHEDO, 2011). Desta forma, recomenda-se o emprego de tais solventes químicos em casos em que os gases ácidos representam uma parcela significativa da corrente total a ser tratada, como em sistemas de pré-

combustão. Por tal razão, há mais de seis décadas, a absorção física tem sido empregada na remoção de gases ácidos nas refinarias, além da produção de H<sub>2</sub> (ROCHEDO, 2011).

Geralmente, os solventes químicos utilizados são o metanol, usado no processo *Rectisol* e o *Selexol*, composto por éteres dimetílicos de polietilenoglicol e utilizado no processo de mesmo nome. Para a escolha dos solventes, deve-se analisar a solubilidade do CO<sub>2</sub> nos mesmos. Apesar de mais volátil, o metanol é o solvente que apresenta maior seletividade ao dióxido de carbono e a maiores teores de enxofre, além de valores de eficiência mais elevados em temperaturas mais baixas, na faixa de -40°C a -60°C, o que representa a necessidade de refrigeração e, conseqüentemente, uma desvantagem de maior custo operacional. Já o processo *Selexol* possui como pontos fortes o menor efeito corrosivo e toxicológico, menor pressão de vapor, mas a eficácia do processo *Rectisol* ainda é mais elevada. Outros solventes também utilizados são o N-metil-2-pirrolidona (NMP), empregado no processo *Purisol* e o carbonato de propileno, referente ao processo com solvente flúor (OLIVEIRA, 2016).

### **3.6.2. Captura por adsorção**

A adsorção é baseada, a partir das propriedades termodinâmicas e forças intermoleculares, na capacidade de um composto gasoso em se fixar a um material sólido (MONDAL *et al.*, 2012). Os materiais geralmente utilizados como adsorventes podem ser tanto as hidrotalcitas, óxidos alcalinos e alcalino-terrosos (e.g. óxidos de cálcio, silicatos e zirconatos alcalinos), assim como materiais porosos como zeólitas, peneiras moleculares, materiais a base de carbono (e.g. carbono ativado, nanotubos e nanofibras de carbono, grafeno), além de estruturas metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* - MOFs) (AL-MAMOORI *et al.*, 2017). Quando a separação ocorre baseada puramente nas forças intermoleculares dos compostos com a superfície do adsorvente, denomina-se fisiossorção; quando as substâncias envolvidas no processo são alteradas, tem-se uma quimiossorção (MONDAL *et al.*, 2012).

Na tecnologia de adsorção para captura de CO<sub>2</sub>, utiliza-se colunas recheadas com o adsorvente e, ao percorrer o interior da coluna, o dióxido de carbono adere-se

ao material (YU *et al.*, 2012). Para garantir a eficiência de separação em larga escala, é necessário que os adsorventes sigam alguns critérios, tais como alta capacidade de operação e seletividade, baixo custo, elevada área específica e estabilidade, cinética favorecida e necessitar de baixa frequência de regeneração (CHOI *et al.*, 2009). Outros parâmetros importantes do processo que precisam ser otimizados para uma ótima eficiência de captura são as propriedades físico-químicas dos adsorventes, configuração do ciclo, número de etapas, tempo de ciclo, pressões ou temperaturas de operação e número de leitos (AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

Existem duas técnicas de adsorção comumente utilizadas: *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e *Thermal Swing Adsorption* (TSA). A primeira, empregada na separação de carbono em sínteses de hidrogênio, purificação de nitrogênio, produção de amônia etc., utiliza condições de alta pressão e baixa temperatura. Uma vez reduzida a pressão, o CO<sub>2</sub> retido nos poros é liberado, ou dessorvido, regenerando o material. Já na técnica TSA, também utilizada para purificação de gases, a regeneração requer elevação da temperatura, sem alteração da pressão (ALLESSI, 2011).

### **3.6.3. Captura por membranas**

As membranas utilizadas nos processos de separação de correntes gasosas são, essencialmente, como um fino filme com a capacidade de transportar os gases de forma seletiva. O material da membrana, sua configuração, morfologia, composição e condições de operação são fatores essenciais que ditam em grande parte o desempenho na separação dos gases. As características da membrana, a natureza das espécies gasosas permeadas e a interação entre a membrana e os gases são que determinam a permeabilidade dos gases no sistema (SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012). Nesse método de separação, o CO<sub>2</sub> flui pela membrana, ou seja, é permeado; enquanto os demais componentes ficam retidos pela membrana (OLAJIRE, 2010). A separação de CO<sub>2</sub> por membranas é normalmente conduzida em condições contínuas e de regime estacionário, e uma diferença de pressão através da membrana é a força motriz desse processo e aciona o início da permeação.

Várias membranas inorgânicas porosas, normalmente compostas de zeólitas, MOFs, peneiras moleculares de carbono, cerâmica e alguns óxidos (e.g. alumina, titânia e zircônia), têm sido estudadas para a captura de CO<sub>2</sub> proveniente de gases de combustão ou outros fluxos de efluentes. Embora as membranas inorgânicas possam resistir a altas temperaturas e frequentemente tenham estabilidade mecânica, seus altos custos ainda dificultam sua comercialização (BAKER e LOKHANDWALA, 2008; AL-MAMOORI *et al.*, 2017). As membranas poliméricas são as mais usadas para separação de CO<sub>2</sub>, têm demonstrado um tremendo potencial para aplicações industriais em larga escala e podem ser facilmente formuladas em módulos de fibra oca (AL-MAMOORI *et al.*, 2017). Este material fornece a maior relação superfície/volume, geometria ideal para altas taxas de produção e fornece módulos mais compactos (KOROS, 2004).

Geralmente, o uso de membranas para aplicações em separação de gases é capaz de fornecer uma abordagem mais eficiente e ambientalmente correta do que outros métodos de separação (AL-MAMOORI *et al.*, 2017). Porém, essa abordagem tem como desvantagens uma menor seletividade em comparação com os solventes químicos e a necessidade de um diferencial de pressão, o que pode acarretar em uma elevada demanda de energia para comprimir o gás (ARAÚJO e DE MEDEIROS, 2017; BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

### **3.7. Principais vias de transformação do CO<sub>2</sub>**

#### **3.7.1. Termoconversão**

A seguinte seção relatará os principais avanços e possibilidades no desenvolvimento de sistemas catalíticos para ICCU. Usualmente, os processos catalíticos de ICCU são realizados em dois termos mais amplos: a redução e subsequente conversão do CO<sub>2</sub>, principalmente por hidrogenação, ou através da fixação química em carbonatos orgânicos (JIANG *et al.*, 2020).

O metanol é uma importante matéria-prima química, podendo ser utilizado em motores de combustão interna ou em células a combustível. Além disso, o metanol também é considerado um importante *building block* alternativo para produção de químicos e até mesmo gasolina, conforme proposto por OLAH *et al.* (2009).

Segundo a *MarketsandMarkets* (2016), o mercado global de metanol estava projetado para expandir e alcançar mais de 48 bilhões de euros até 2021, registrando uma taxa anual composta (*Compound Annual Growth Rate - CAGR*) de 12,4%, no período de 2016 a 2021. Todas essas tendências consideradas, a conversão de CO<sub>2</sub> em metanol tem potencial de se tornar uma das rotas mais lucrativas dentre aos processos de utilização de carbono.

No contexto da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> capturado, o uso de energia renovável (i.e., energia solar, eólica, geotérmica etc.) para produzir H<sub>2</sub> via eletrólise da água, em substituição ao processo tradicional de reforma, deve ser integrado ao processo de síntese do metanol a partir do CO<sub>2</sub> (JIANG *et al.*, 2020). Nos últimos anos, diversos estudos de viabilidade técnico-econômico têm sido realizados pensando em sistemas *on-site* voltados para a produção de metanol. Uma descrição esquemática de um processo proposto por MEUNIER *et. al* (2019) está ilustrado na Figura 12.

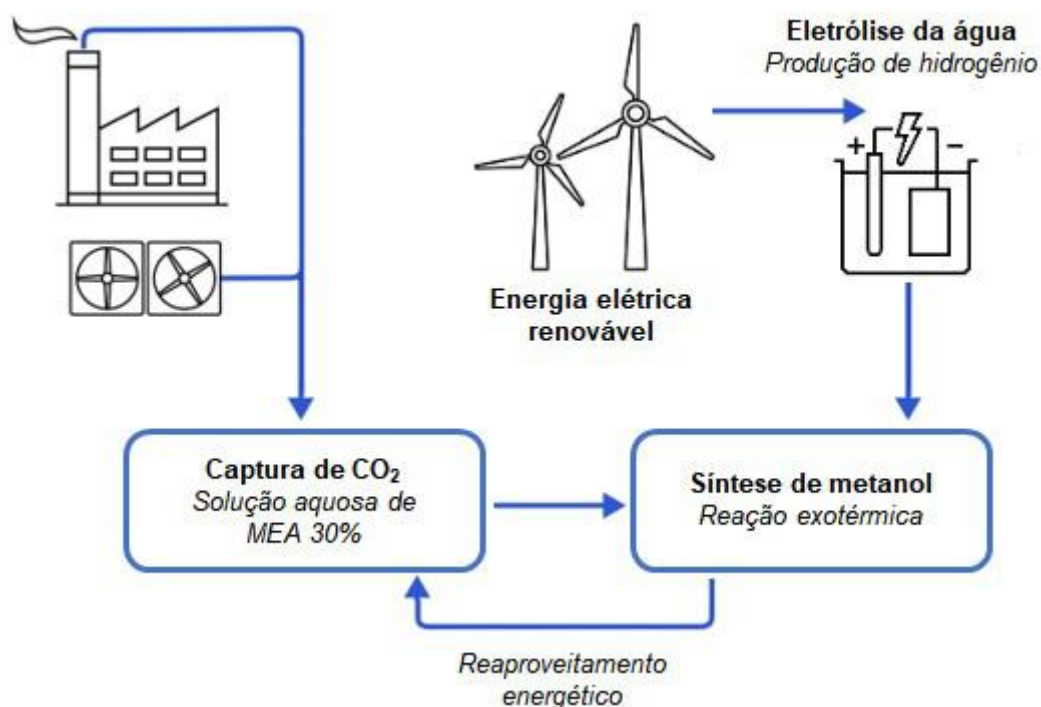


Figura 12. Exemplo de processo de síntese de metanol a partir do CO<sub>2</sub>.

Fonte: Elaboração própria.

Devido à semelhança entre a síntese de metanol a partir do gás de síntese e a reação utilizando diretamente o CO<sub>2</sub>, os catalisadores à base de cobre têm sido um dos principais materiais investigados. Em termos de estrutura e atividade, os catalisadores de Cu são relativamente bem estabelecidos, embora esses materiais sofram com ciclos de vida curtos e baixa atividade em baixas temperaturas, onde a síntese de metanol é termodinamicamente mais favorável. Em temperaturas mais altas, a reação reversa de *shift*, endotérmica, começa a ser mais favorecida, diminuindo o rendimento de metanol (JIANG *et al.*, 2020). As reações citadas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Reações envolvidas na hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol.

Descrição	Reação	$\Delta H_{298K}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Hidrogenação do CO <sub>2</sub>	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-49,4
Hidrogenação do CO	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-90,4
Reação reversa de <i>shift</i>	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	+41,0

Fonte: JIANG *et al.* (2020).

Buscando contornar as questões levantadas acima, a busca por catalisadores com alta estabilidade e seletividade ao metanol é bastante explorada na literatura. Nesse sentido, óxidos metálicos incluindo ZnO/ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> etc. (HAN *et al.*, 2021) têm surgido como uma alternativa. No entanto, esses materiais exibem atividade relativamente baixa ao serem comparados com os tradicionais catalisadores à base de Cu/ZnO.

Ainda, aproveitando os avanços rápidos da nanociência, estruturas metalorgânicas também são reportadas. Partículas metálicas cataliticamente ativas dispersas em MOFs permitem um melhor controle sobre a composição e estrutura de catalisadores, oferecendo altas áreas específicas e sítios-ativos, como é o caso dos materiais onde nanocristais de Cu são encapsulados dentro de uma MOF à base de Zr (IV), reportados por RUNGTAWEEVORANIT *et al.* (2016).

A hidrogenação direta do CO<sub>2</sub> em metanol também tem sido objeto de estudo em diversas análises de ciclo de vida (*Life-Cycle Assessment* - LCA), avaliando-se diferentes métricas ambientais como a contribuição para o aquecimento global e a toxicidade humana. Conforme reportado por ARTZ *et al.* (2018), esses impactos podem ser reduzidos em comparação com a produção convencional de metanol a partir do gás de síntese. No entanto, esta consideração depende fortemente das fontes de energia (i.e., calor e eletricidade) consideradas nos estudos, uma vez que influencia diretamente na avaliação ambiental do processo.

Além do metanol, a conversão do CO<sub>2</sub> em metano também tem um importante papel no desenvolvimento de uma matriz energética mundial menos dependente de matéria-prima fóssil, conforme já mencionado em seções anteriores. Com base nisso, materiais bifuncionalizados (*Dual Functionalized Materials* - DFM) consistem em um dos sistemas *in-situ* mais amplamente estudados na literatura nos últimos anos. Baseados na integração de adsorventes sólidos e partículas catalíticas de hidrogenação de CO<sub>2</sub> dispersas no mesmo suporte (TSIOTSIAS *et al.*, 2020).

O conceito de DFMs para a captura de CO<sub>2</sub> e conversão em CH<sub>4</sub> é baseado na inserção de óxidos metálicos (e.g. Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO e K<sub>2</sub>O) em um suporte com alta área específica, usualmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e posterior impregnação de partículas

metálicas com atividade catalítica (e.g. Ru, Ni e Rh). Em um primeiro momento, um fluxo de gás de combustão é introduzido no sistema, onde  $\text{CO}_2$  é retido pela fase adsorvente, e então, através de um mecanismo de *spillover*, o gás é hidrogenado nos sítios catalíticos metálicos. Uma descrição esquemática do processo proposto por TSIOTSIAS *et al.* (2020) está ilustrado na Figura 13.

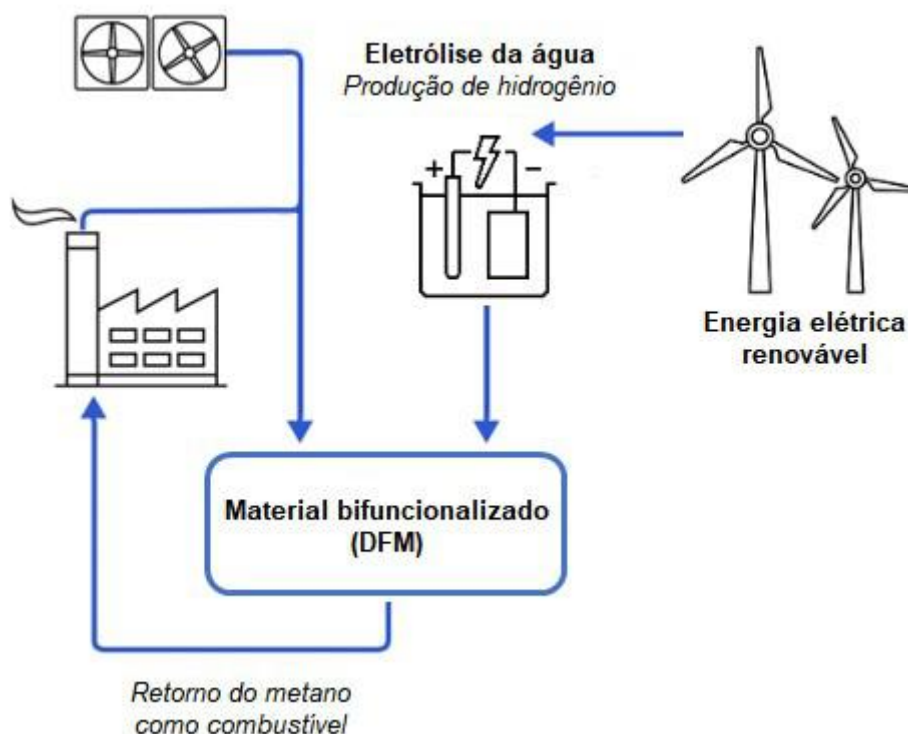


Figura 13. Exemplo de processo de síntese de metano a partir do  $\text{CO}_2$ .

Fonte: Elaboração própria.

Apesar de serem comparativamente mais baratas e abundantes em relação aos metais nobres, partículas catalíticas de níquel sinterizam a temperaturas elevadas. Este problema pode ser teoricamente eliminado através do confinamento de tais partículas em estruturas tridimensionais em suportes porosos (LIN *et al.*, 2018).

Dessa forma, estratégias associando o conceito de MOFs à produção de metano também são propostas em alguns trabalhos encontrados na literatura. É o caso dos materiais sintetizados por LIN *et al.* (2018), que consistem em partículas de níquel dispersas numa estrutura carbonácea em formato de esferas ocas. O mecanismo de conversão envolve a quimissorção do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  na superfície do



material, seguido pela formação de espécies de Ni-CO<sub>2</sub> que subsequentemente reagem com átomos de hidrogênio para produzir intermediários Ni-C(OH)<sub>2</sub>. A reação entre esses intermediários e átomos de hidrogênio na superfície resulta na formação de água e metano que são desorvidos das superfícies do catalisador.

É válido ressaltar novamente que todos os sistemas catalíticos descritos são dependentes do hidrogênio, que deve ser produzido preferencialmente através de recursos renováveis, viabilizando a aplicação sustentável desses processos. Ainda, apesar de muitos estudos utilizarem uma mistura sintética de ar e CO<sub>2</sub> como corrente de alimentação, não necessariamente o mesmo deve ser assumido em condições reais; dado que o número de espécies complexas presentes em gases de combustão, por exemplo, pode influenciar e até reagir nas dadas condições reacionais. Portanto, além do sistema proposto, será pertinente acrescentar um sistema de purificação do gás de entrada. Em suma, apesar dos avanços, ainda é necessário muito trabalho para a implementação desses processos de ICCU em escala industrial (SABRI *et al.*, 2021).

Quanto a compostos de maior valor agregado, a produção de olefinas leves a partir do CO<sub>2</sub> pode ser realizada através de dois métodos: a redução do CO<sub>2</sub> para CO, via reação reversa de *shift*, seguida pela hidrogenação do monóxido ou a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> em metanol e sua subsequente desidratação.

Com relação ao primeiro método, a síntese de olefinas leves a partir do CO<sub>2</sub> acontece através de uma síntese modificada de Fischer-Tropsch e, apesar dos esforços, o processo até hoje não encontra aplicação comercial devido à baixa seletividade para olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e à formação de uma ampla gama de hidrocarbonetos, exigindo gastos adicionais em processos de separação (NUMPILAI *et al.*, 2017).

Por outro lado, a produção de olefinas leves tem sido comercializada com sucesso pelo processo *methanol-to-olefins* (MTO), fornecendo alta seletividade para olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Conforme mencionado em parágrafos anteriores, além da via tradicional de produção de metanol via gás de síntese, este pode ser sintetizado também a partir do CO<sub>2</sub>. Isso permite a possibilidade de produção de olefinas leves

a partir de CO<sub>2</sub> através da síntese do álcool seguida por um processo MTO. Baseado nisso, catalisadores híbridos (onde um catalisador capaz de converter CO<sub>2</sub> em metanol é misturado com outro catalisador capaz de converter o metanol para olefinas) foram propostos para a conversão direta de CO<sub>2</sub> em hidrocarbonetos, como é o caso do material descrito por WANG *et al.* (2019), onde foram misturados ZnO/ZrO<sub>2</sub> (produção de metanol) e SAPO-34 (produção de olefinas).

A conversão do CO<sub>2</sub> em carbonatos orgânicos também consiste em uma importante rota para produção de químicos comercialmente competitivos. Embora a preparação de carbonatos cíclicos industrialmente seja realizada via catálise homogênea, através do brometo de tetrabutilamônio (TBAB) e iodeto de potássio (KI), o processo requer altas temperaturas e pressões de CO<sub>2</sub> (LUO *et al.*, 2020). Alternativamente, vários catalisadores que são capazes de ativar os epóxidos e o CO<sub>2</sub> de forma simultânea têm sido relatados, incluindo catalisadores homogêneos e heterogêneos, à base ou não de metais.

Entre os catalisadores relatados, os catalisadores baseados em MOFs e polímeros orgânicos porosos (*Porous Organic Polymers* - POP) são duas classes que se destacam. No que concerne às MOFs, no entanto, a sua sensibilidade à presença de água representa uma grande barreira na sua utilização, já que, industrialmente, a fixação do CO<sub>2</sub> é realizada em ambiente com leve presença de água. Recentemente, várias estratégias para aumentar sua estabilidade em meio aquoso têm sido exploradas (HE *et al.*, 2018). A principal estratégia é o uso de grupos tampão-guarda (*buffer guards*), conforme reportado por LAN *et al.* (2019) na síntese materiais metalorgânicos, denominados Zn(Py)(Atz). Os sítios de Zn e unidades ricas em nitrogênio no material foram relatados como responsáveis pela ativação de epóxido e adsorção do CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Em contraste, os POPs exibem caráter covalente predominante oferecendo alta estabilidade térmica e química, que permite sua utilização condições reacionais mais práticas, o que também os tornam mais competitivos na otimização e uso em processos de conversão. A adição de sítios ácidos de Lewis (e.g. Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) a estruturas de polímeros orgânicos porosos têm sido amplamente reportadas (JI *et al.*, 2021).

### 3.7.2. Eletroconversão

Além das reações de redução catalítica anteriormente descritas, a redução e conversão electrocatalítica de  $\text{CO}_2$  (*Electrocatalytic Reduction and Conversion of  $\text{CO}_2$*  - ERCC) também emergiu ao longo dos anos como uma via atrativa para processos de ICCU. Associada também à geração de energia renovável, a ERCC pode oferecer uma oportunidade para completar o ciclo do carbono a partir de um conceito sustentável.

Dentre as diferentes rotas de transformação do  $\text{CO}_2$ , a ERCC se destaca principalmente por ser conduzida em condições reacionais relativamente brandas e também pela facilidade de *scale-up*, tendo despontado como uma das tecnologias com grande potencial de aplicação industrial (WANG *et al.*, 2021). Entretanto, apesar da vasta gama de produtos químicos de interesse industrial possíveis de serem obtidos pela ERCC, como metanol, metano, formato e formaldeído, alguns desafios ainda precisam ser superados.

Embora promissor, sistemas electrocatalíticos para conversão de  $\text{CO}_2$  usualmente sofrem com questões relacionadas aos altos custos de operação e baixos rendimentos, sobrepotencial, formação de diferentes produtos e com reações concorrentes indesejadas, em particular, a produção de hidrogênio (GOYAL *et al.*, 2020). Em um sistema de ERCC usual, a redução do  $\text{CO}_2$  acontece no lado do catodo, enquanto as semi-reações de oxidação, como a produção de oxigênio, acontecem no lado do anodo, conforme a Figura 14.

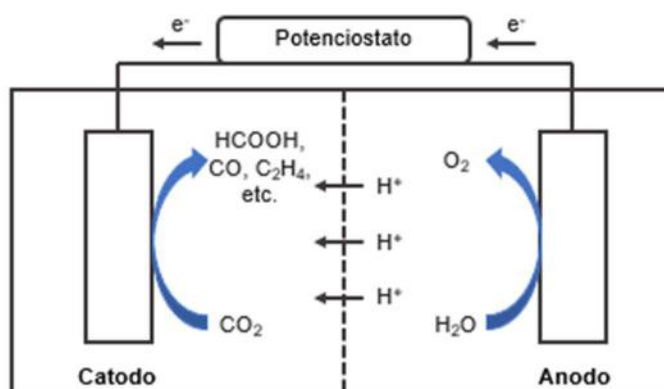


Figura 14. Processo usual de electroconversão a partir do  $\text{CO}_2$ .

Fonte: Adaptado de CHEN *et al.* (2019).

O processo de ERCC a ácido fórmico ou formato é a abordagem tecnológica e economicamente mais viável para realizar a valorização eletroquímica do CO<sub>2</sub> (HAN *et al.*, 2019). Catalisadores multimetálicos possuem múltiplos sítios ativos que podem funcionar em diferentes direções durante o processo de ERCC promovendo a formação de produtos específicos individualmente, melhorando assim a performance catalítica do processo. Ao longo dos anos, vários materiais eletrocatalíticos à base de metais foram reportados para superar as limitações supracitadas, apresentando diferentes morfologias, como ligas, *core-and-shell* e hétero-estruturas (SABRI *et al.*, 2021).

Ainda, um dos principais problemas associado ao uso de materiais metálicos está relacionado à possível lixiviação de íons após a oxidação dos eletrodos, que pode acontecer dependendo das reações envolvidas. Com isso em mente, uma nova classe de materiais eletrocatalíticos à base de estruturas carbonáceas emergiu como uma alternativa aos já extensamente estudados eletrodos metálicos (HASSAN *et al.*, 2019).

### **3.7.3. Fotoconversão**

A conversão fotocatalítica do CO<sub>2</sub> em combustíveis verdes sustentáveis e produtos químicos de valor agregado é mais uma abordagem que tem ganhado bastante atenção no contexto dos processos de ICCU. A principal diferença entre os processos fotocatalíticos e a eletrocatalise encontra-se na fonte de energia, sendo a luz solar a base dos processos que serão tratados nesta seção.

Algumas das principais vantagens da fotocatalise incluem a utilização direta de energia renovável e baixos custos operacionais. No entanto, a fotocatalise é limitada por sua inflexibilidade e baixas taxas de conversão e rendimentos do produto. Numerosos esforços têm sido dedicados para aumentar a eficiência e a seletividade da conversão de CO<sub>2</sub> através do desenvolvimento de materiais fotocatalíticos e sistemas de redução de CO<sub>2</sub> nos últimos anos (MUSTAFA *et al.*, 2020).

Apesar disso, a performance desses materiais ainda não é suficiente para implementação prática devido a algumas limitações como, além das já citadas

acima, a baixa seletividade e controle na supressão de reações concorrentes, como a formação de hidrogênio na presença de água, também experienciada na eletrocatalise (TERAMURA *et al.*, 2012). Dentre os diferentes tipos de semicondutores reportados na síntese de fotocatalisadores, destaca-se o  $\text{TiO}_2$ , com elétrons da banda de condução adequados para conduzir a redução fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a hidrocarbonetos (LI *et al.*, 2012).

#### **3.7.4. Mineralização**

A conversão do  $\text{CO}_2$  em carbonatos inorgânicos é uma das abordagens mais antigas e, por vários anos, se estabeleceu como um método preferencial para redução das emissões atmosféricas, ao mesmo tempo que se utiliza o  $\text{CO}_2$ . Segundo Aresta *et al.* (2013), este é um dos métodos de ICCU mais amplamente adotado e estima-se que cerca de 50 Mt de  $\text{CO}_2$  ao ano são poupados na atmosfera sendo usados na produção de carbonatos inorgânicos.

É importante pontuar que, em processos de CCS o carbonato mineral formado é, essencialmente, um produto a ser armazenado em diferentes matrizes, sem valor comercial ou utilização. Em contraste, os processos de ICCU oferecem soluções viáveis para conversão e valorização do  $\text{CO}_2$ . Carbonatos minerais, como  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ , possuem alto valor industrial e encontram diversas aplicações nas indústrias de plásticos, cosméticos, produtos farmacêuticos etc. (AGHAJANIAN *et al.*, 2020).

A utilização direta do  $\text{CO}_2$  de gás de combustão, sem purificação e pressurização prévias, para produção de carbonato mineral é potencialmente uma das técnicas com maior potencial econômico e sustentável. Uma aplicação particular dessa classe de processos é na indústria de concreto, conforme antecipado em seções anteriores. Como o concreto é um dos materiais mais utilizados no mundo, a inserção de carbonatos produzidos a partir do  $\text{CO}_2$  nas cadeias de produção de materiais de construção é uma grande oportunidade para expansão da aplicabilidade industrial do ICCU (ZHU *et al.*, 2019).

## 4. METODOLOGIA

Este capítulo tem por objetivo apresentar a metodologia utilizada durante o estudo de prospecção tecnológica de sistemas de integração de captura e utilização de carbono (ICCU). A metodologia será baseada na busca por anterioridade junto de análises qualitativas e quantitativas de artigos e patentes, categorizados de acordo com as taxonomias sugeridas.

### 4.1. Estratégias de busca

Seguindo o proposto no Capítulo 2, aqui será contemplado o desenvolvimento das estratégias de busca e seleção adotadas durante etapa prospectiva, bem como a gestão dos dados realizada na etapa pró-prospectiva. Durante a primeira etapa, a busca por documentos de interesse é realizada a partir da associação de palavras-chave e conectores *booleanos*, de forma a retornar os resultados mais representativos possíveis ao tema.

Os conectores *booleanos* e ferramentas lógicas utilizadas durante o desenvolvimento deste estudo estão descritos na tabela a seguir:

Tabela 3. Descrição dos operadores lógicos utilizados nas estratégias de busca.

<b>Operador lógico</b>	<b>Descrição</b>
<i>AND</i>	Os resultados devem retornar todos os termos da busca.
<i>OR</i>	Os resultados devem retornar ao menos um dos termos da busca.
<i>NOT/AND NOT</i>	Os resultados não retornam os termos da busca.
ASPAS (“ ”)	Os resultados retornam duas ou mais palavras na ordem indicada dentro das aspas.

Fonte: Elaboração própria.

Além da definição de palavras-chave de forma abrangente e assertiva, a definição de uma boa base de dados também é um ponto crucial, considerando a qualidade dos resultados retornados. Após a busca, os documentos registrados podem então ser classificados e suas informações organizadas de forma a mapear os principais obstáculos e tendências relacionados às tecnologias estudadas. A

Figura 15 esquematiza, de maneira geral, as etapas relacionadas à estratégia de busca e gestão dos resultados.

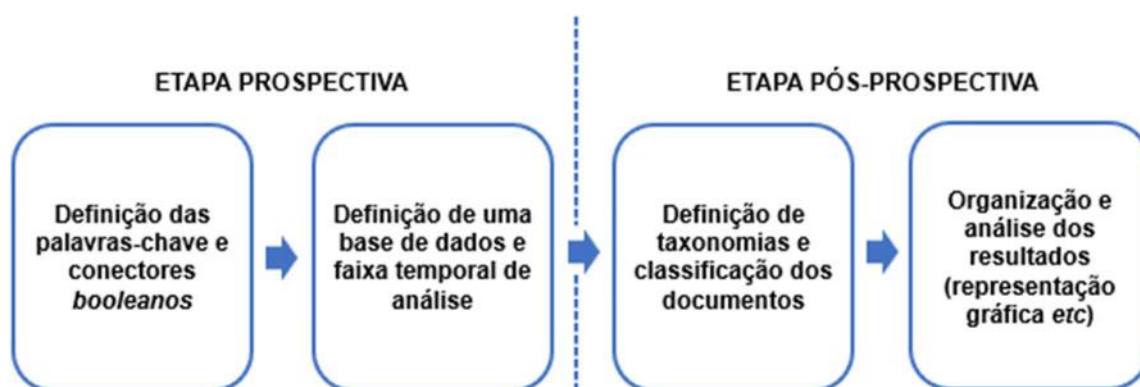


Figura 15. Esquematização das etapas de busca e gestão.

Fonte: Elaboração própria.

#### 4.1.1. Estratégia de busca de artigos

A pesquisa pelos artigos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foi feita através da base de dados *Scopus*, da *Elsevier*. Esta base foi escolhida por possuir mais de 24000 títulos ativos indexados e, assim, constituir o maior banco de dados de publicações científicas revisadas por pares e divulgadas em todo o mundo (SCOPUS, 2020). Além disso, o *website* apresenta ferramentas estratégicas para rastreamento, análise e visualização de documentos, facilitando a geração e avaliação das informações geradas durante a busca. A plataforma foi acessada através do Portal de Periódicos Capes, via acesso CAFe.

O arranjo das palavras-chave foi feito através da fragmentação do tema em três categorias: captura, utilização e integração. Além disso, constatou-se um volume considerável de trabalhos relacionados a temas fora do escopo do estudo de prospecção como, por exemplo, integração energética de processos que contemplam também uma unidade de captura de CO<sub>2</sub>, mas sem integração entre o processo de captura e utilização do gás. Assim, se fez necessária a adição de um quarto grupo de palavras, utilizando o operador *AND NOT*, aplicado somente no título dos documentos. As palavras-chave utilizadas estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4. Arranjo de palavras-chave utilizadas na busca.

<b>Categoria</b>	<b>Descrição</b>
Captura	<i>“carbon capture”</i> ; <i>“CO2 capture”</i> .
Utilização	<i>“utilization”</i> ; <i>“production”</i> ; <i>“conversion”</i> .
Integração	<i>“integrated”</i> ; <i>“integration”</i> ; <i>“single step”</i> ; <i>“in situ”</i> ; <i>“on site”</i> .
Fora do escopo (somente título)	<i>“energy integrated”</i> ; <i>“energy integration”</i> ; <i>“thermal integrated”</i> ; <i>“thermal integration”</i> ; <i>“heat integrated”</i> ; <i>“heat integration”</i> .

Fonte: Elaboração própria.

As palavras de uma mesma categoria foram conectadas através do operador *OR*, enquanto as categorias foram conectadas entre si através do operador *AND*. Dessa forma, assegura-se que cada documento retorna ao menos uma palavra de cada categoria definida. É válido mencionar que a plataforma não apresenta nenhuma ferramenta de *stemming*, sendo assim necessária a menção de palavras com o mesmo radical para um resultado de busca mais significativo.

Com objetivo de analisar o atual cenário das tecnologias de integração de captura e utilização de carbono, foram analisados artigos contendo as palavras-chave definidas no título, resumo ou nas palavras-chave do próprio documento e que foram publicados no período de 15 anos, entre 2007 e 2021.

Todos os documentos retornados na busca foram utilizados para a análise macro. As análises meso e micro foram realizadas a partir de um corte dos 100 documentos mais recentes, que foram registrados e classificados de acordo com as taxonomias definidas em uma planilha no *Microsoft Excel*.

#### **4.1.2. Estratégia de busca de patentes**

A pesquisa por documentos patentários relevantes ao tema foi realizada através da base de dados *Patent Inspiration*. A plataforma é baseada no banco de dados DOCDB, do Escritório Europeu de Patentes (*European Patent Office – EPO*). O DOCDB possui cobertura mundial, incluindo informações de documentos de mais de 102 países. Os dados bibliográficos incluem títulos, resumos, reivindicações, aplicantes, inventores, citações e classificações por código. A base de dados é



atualizada semanalmente (PATENT INSPIRATION, 2021). A ferramenta foi selecionada por apresentar ferramentas de busca e análise que facilitam na gestão das informações retornadas pela busca das palavras-chave.

A estratégia de pesquisa através de palavras-chave seguiu a mesma já descrita na busca de artigos, com a adição do termo “*carbon dioxide capture*” na categoria de captura. Apesar da plataforma fornecer ferramentas de *stemming*, preferiu-se manter a mesma estratégia de repetição de palavras com um mesmo radical, uma vez que ao utilizar tais ferramentas houve um aumento significativo de resultados fora do escopo do estudo.

A busca foi dividida entre patentes solicitadas e concedidas através das ferramentas de restrição de resultados fornecidas pelo *website*. Foram analisadas patentes de ambas categorias contendo as palavras-chave definidas no título, resumo ou nas reivindicações, publicadas no período de 15 anos, entre 2012 e 2021.

Uma etapa de exclusão de documentos replicados e fora do escopo foi necessária. Todos os documentos selecionados foram utilizados nas análises macro, meso e micro, seguindo as mesmas taxonomias e registrados também em planilha no *Microsoft Excel*.

#### **4.2. Classificação dos documentos**

A análise dos resultados de busca descritos acima foi realizada seguindo a metodologia proposta por Borschiver e Silva (2016), na qual é baseada na segmentação das informações em três classes: macro, meso e micro.

A análise macro pode ser entendida como a classe mais abrangente dentre as três escalas de informação definidas. Esta fase contempla informações instantâneas dos documentos, como a evolução histórica de publicações e a distribuição por países, áreas do conhecimento e instituições afiliadas.

Durante análise a meso, é necessário realizar uma leitura preliminar dos resumos dos documentos selecionados e, a partir dos mesmos, definir taxonomias

que representam as características tecnológicas mais relevantes ao tema. A Tabela 5 descreve as taxonomias propostas no presente estudo.

Tabela 5. Definição das taxonomias meso.

<b>Taxonomia</b>	<b>Descrição</b>
Processo <i>in-situ</i>	O documento se refere a um processo de captura e conversão que acontece em passe único.
Processo <i>on-site</i>	O documento se refere a processos de captura e conversão que acontecem em "cascata", na mesma localidade.
Produto	O documento se refere a geração de um produto através da utilização do CO <sub>2</sub> .
Fonte de carbono	O documento especifica qual a fonte/característica da corrente de alimentação de CO <sub>2</sub> .
Catalisador	O documento se refere ao desenvolvimento de novos materiais catalíticos para ICCU.
Otimização	O documento se refere ao aperfeiçoamento de variáveis de um processo de ICCU.
LCA	Avaliação dos principais impactos ambientais de um processo de ICCU.
Avaliação de viabilidade econômica	O documento se refere à viabilidade econômica de um processo de ICCU.

Fonte: Elaboração própria.

Por fim, a análise micro pode ser entendida como um segundo nível de informação dentro de uma classe meso, onde são extraídas informações ainda mais detalhadas, que são capazes de caracterizar de maneira mais aprofundada a taxonomia. A Tabela 6 descreve as taxonomias micro definidas no estudo de prospecção tecnológica em questão.

É válido mencionar que as taxonomias meso referentes a processos (*in-situ* e *on-site*) foram classificadas com as mesmas taxonomias micro, desta vez detalhando a natureza dos processos de captura e conversão de cada um. Ainda,

não houveram taxonomias adicionais para as meso otimização, avaliação ambiental e avaliação de viabilidade econômica.

Tabela 6. Definição das taxonomias micro.

<b>Taxonomia meso</b>	<b>Taxonomia micro</b>	
Processo <i>on-site</i>	Processo de captura	Absorção; Adsorção; Loop químico; Membranas; Outros.
	Processo de conversão	Termoconversão; Eletroconversão; Fotoconversão; Mineralização; Outros.
Processo <i>in-situ</i>	Processo de captura	Absorção; Adsorção; Loop químico; Membranas; Outros.
	Processo de conversão	Termoconversão; Eletroconversão; Fotoconversão; Mineralização; Outros.
Produto	Ácido fórmico; Carbonatos inorgânicos; Carbonatos orgânicos; Gás de síntese; Hidrocarbonetos/C <sub>2</sub> +; Metano; Metanol; Outros.	
Fonte de carbono	Pré-combustão; Oxi-combustão; Pós-combustão; DAC.	
Catalisador	DFMs; Eletrocatalisadores; Fotocatalisadores; Óxidos Metálicos;	

Fonte: Elaboração própria.

## 5. ANÁLISE DE ARTIGOS

### 5.1. Análise macro

Com objetivo de analisar o atual cenário das tecnologias de integração de captura e utilização de CO<sub>2</sub> (CCU), foram analisados documentos publicados no período de 15 anos, entre 2007 e 2021, indexados na base de dados *Scopus*. A busca realizada resultou no total de 1.008 documentos no período. A partir dos artigos recuperados, foi possível extrair os gráficos oferecidos pela base de dados através da opção *Analyze Search Results* da própria plataforma.

A Figura 16 representa a evolução temporal dos artigos publicados durante o período de análise supracitado. O comportamento do gráfico revela a tendência de crescimento ao longo dos anos, demonstrando ser um tema de interesse, principalmente nos últimos cinco anos, tendo em vista o crescimento de 127% em 2021 com relação ao número de artigos publicados em 2017.

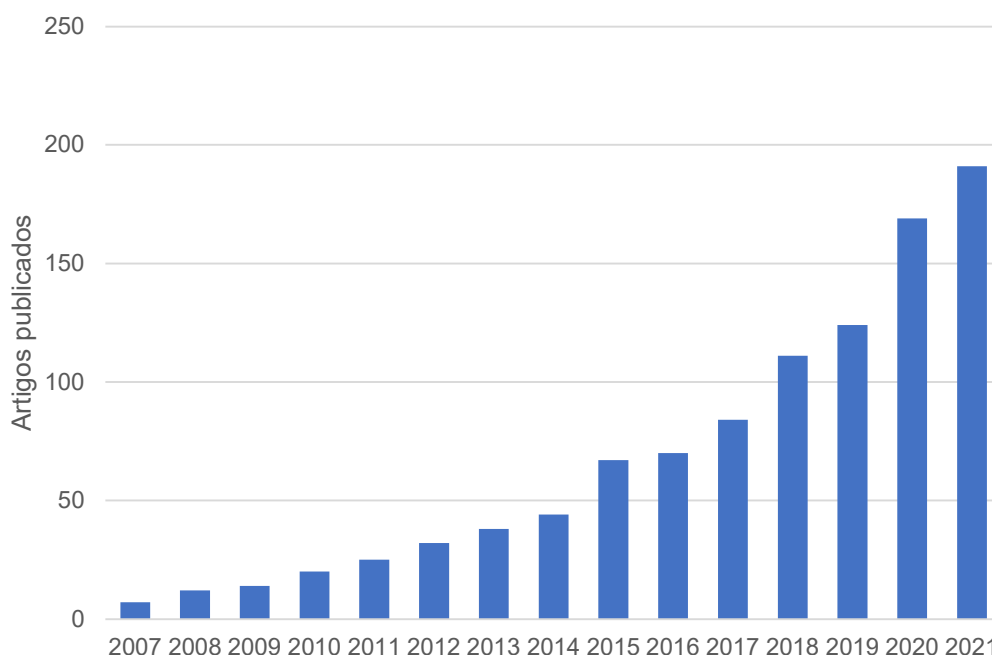


Figura 16. Evolução temporal da publicação de artigos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A forte tendência de interesse sobre esse tema está relacionada com um maior comprometimento dos países ao redor do mundo com as questões ambientais. Os efeitos das mudanças climáticas têm preocupado diversos países e

levado ao estabelecimento de metas cada vez mais ambiciosas definidas em acordos internacionais, a fim de frear as consequências ambientais já experienciadas devido às mudanças climáticas. Na última década, várias conferências ambientais foram realizadas — destacando-se a Rio+20 (Rio de Janeiro, 2012) e a COP21 (Paris, 2015) e, mais recentemente, a COP26 (Glasgow, 2021) — para discutir os esforços que cada território deveria exercer no combate aos problemas ambientais causados pela humanidade.

A análise de distribuição regional permite constatar a hegemonia de países como China e Estados Unidos no desenvolvimento de pesquisas científicas relacionadas ao tema de integração de captura e utilização de carbono. Os dois países, combinados, representam aproximadamente 53% dos artigos publicados durante os últimos 15 anos. É válido lembrar que, combinados, China e Estados Unidos correspondem a cerca de 42% do total de emissões globais de CO<sub>2</sub> atualmente, de acordo com a Figura 8 discutida no Capítulo 3.

Ainda, cinco territórios europeus configuram entre os dez maiores em número de publicações, representando 28% do total juntos. Os dez territórios que mais publicaram durante o período de análise estão listados na Figura 17.

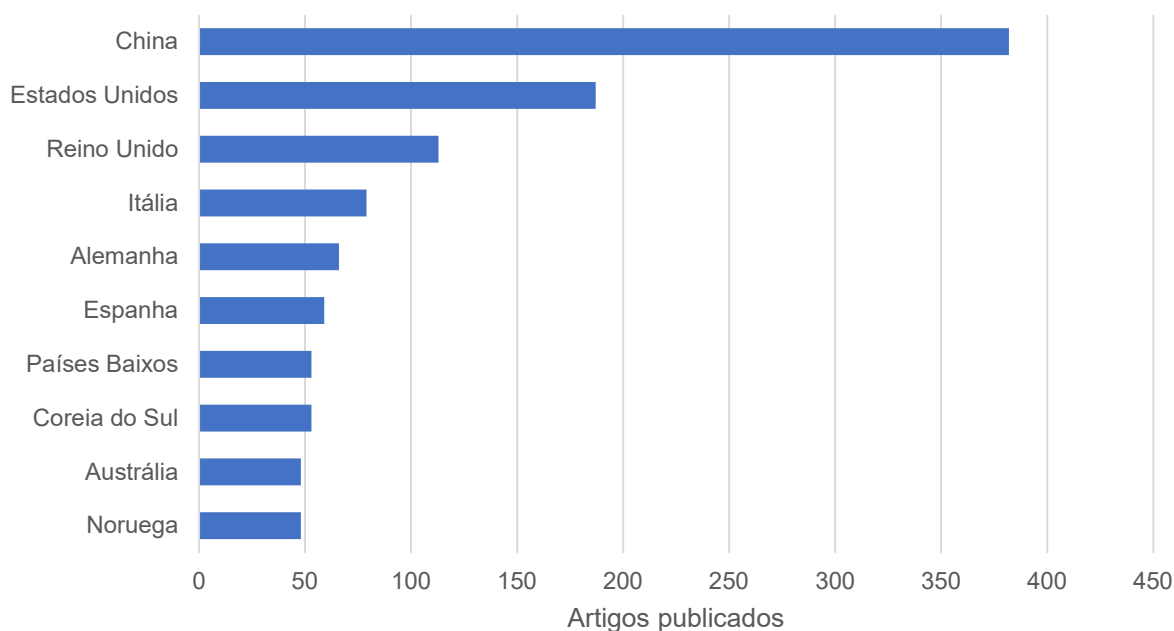


Figura 17. Principais países que publicaram artigos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Desde 2006, a China é o maior emissor mundial de dióxido de carbono e atualmente representa mais de um quarto das emissões mundiais de gases do efeito estufa. Dado o tamanho de sua população, sua dependência do carvão e seu agressivo crescimento econômico, a nação asiática tem como um dos seus maiores desafios para as próximas décadas a redução de suas emissões de GEEs. E para isso, o país, que é signatário do Acordo de Paris, já tem investido em tecnologias como forma de reduzir a poluição do ar, como painéis solares e baterias em grande escala. O ICCU tem despontado como um método promissor para auxiliar a China no combate à emissão de CO<sub>2</sub>, visto que o país possui condições para desenvolver estratégias a longo prazo e investimentos de grande escala (BROWN, 2021).

Os Estados Unidos têm se empenhado para estar na dianteira quando o assunto é combate às mudanças do clima terrestre. Em 2013, o governo norte-americano anunciou o Plano de Ação Climática, voltado a combater as mudanças climáticas. Com esse plano, o país tinha como objetivo diminuir as emissões domésticas de CO<sub>2</sub>, preparar o país para ser resistente aos impactos climáticos e liderar esforços internacionais sobre o tema. Os Estados Unidos estabeleceram ainda como meta a redução da poluição de carbono em pelo menos três bilhões de toneladas, cumulativamente até 2030 (G1, 2013).

O Plano de Ação Climática se compromete a expandir iniciativas, novas ou já existentes, que tenham o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Os EUA já vêm incentivando e desenvolvendo tecnologias de sequestro, armazenamento e utilização de carbono. Na década passada, sistemas de captura e armazenamento passaram a ser de adoção obrigatória em todas as futuras geradoras de eletricidade a carvão que venham a ser construídas nos Estados Unidos (ORSI, 2011). Portanto, é esperado que o país seja um dos líderes mundiais de pesquisa sobre esse tema.

Durante o governo de Donald Trump, os EUA se retiraram do Acordo de Paris com a justificativa de que o conceito de aquecimento global foi criado para reduzir a competitividade do país e alavancar seus índices de desemprego. No entanto, com a posse da presidência por Joe Biden em 2021, a redução de emissões de carbono tornou-se um dos principais objetivos do presidente e o país retornou ao acordo

climático prometendo uma ambiciosa meta de corte, até 2030, de até 52% dos índices de emissão do ano de 2005, conforme já mencionado no Capítulo 3. Com este novo compromisso de redução das emissões, os Estados Unidos retornam ao cenário internacional de enfrentamento da crise climática a fim de evitar efeitos mais catastróficos do aquecimento global, o que pode incentivar ainda mais o desenvolvimento de tecnologias de integração de captura e utilização de carbono e a publicação de artigos acerca do tema.

Nação onde se originou a Revolução Industrial, o Reino Unido foi um dos maiores responsáveis pela emissão de CO<sub>2</sub> nos séculos XIX e XX. Entretanto, junto à União Europeia, tem tomado cada vez mais medidas de enfrentamento às emissões de GEEs. Em 2008 foi aprovada no Parlamento britânico o *Climate Change Act*, que determina a redução de pelo menos 80% das emissões dos gases de efeito estufa pelo Reino Unido até 2050 (GIRARDI, 2008). Em 2016 todas as minas de extração de carvão já haviam sido fechadas, e o governo britânico almeja encerrar o uso de usinas termelétricas a carvão até 2025. A geração de eletricidade britânica a partir de combustível fóssil diminuiu progressivamente nos últimos anos, caindo 80% entre 2012 e 2016 (BARBOSA, 2016).

No tocante à UE, muitos acordos têm sido firmados entre seus países-membros, como a redução em 21% as emissões de GEEs pelas indústrias europeias até essa década (BIZZOTTO, 2008) e reduzir pelo menos 40% as emissões poluentes de GEEs até 2030 (ADJUTO, 2015). Isso justifica a presença da Itália, Alemanha, Espanha e Países Baixos, integrantes da UE, na Figura 17.

De acordo com o esperado, as três instituições com mais artigos publicados são de origem chinesa, representando 19% do total apenas essas três, o que demonstra o grande interesse do país em pesquisas sobre o tema. O maior destaque entre tais instituições é uma entidade governamental chinesa, o Ministério da Educação da China. Tal fato é uma consequência do projeto *Mid-Long Term Development Plan for Renewable Energy* e da centralização do Governo da República Popular da China na formulação de políticas públicas de Ciência e Tecnologia (BRAVO, 2020).

Torna-se notável que, dentre os dez principais afiliados, salvo o Ministério da Educação da China, todos são universidades ou institutos de pesquisa, o que já era esperado, já que, historicamente, essas instituições dominam a pesquisa tecnológica a longo prazo. As dez instituições que mais publicaram artigos sobre o tema de estudo estão listadas na Figura 18.

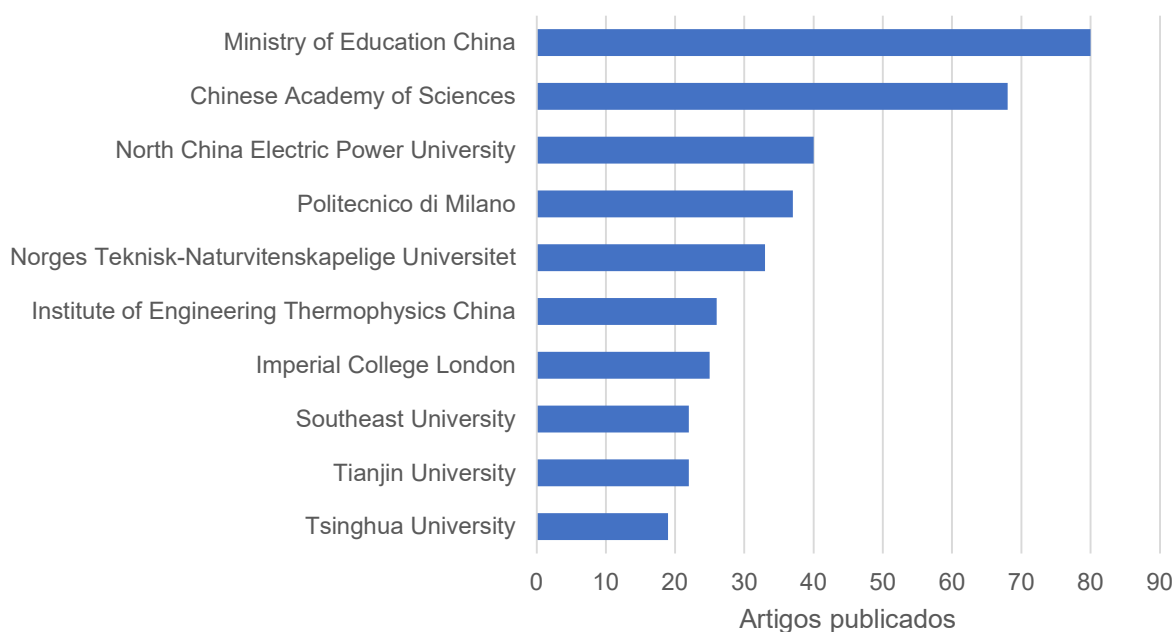


Figura 18. Principais instituições a publicarem os artigos relacionados no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Por fim, a Figura 19 destaca as principais áreas do conhecimento nas quais os artigos retornados se enquadram. Como pode ser observado, a área de maior destaque é a de energia (24,80%), dado que, a maioria dos processos de captura de carbono, bem como de conversão e utilização, estão intrinsecamente inseridos no setor energético. O setor de ciências ambientais aparece em segundo lugar com 19,79% dos artigos, haja vista o evidente viés ambiental em torno das tecnologias analisadas, além da crescente preocupação dos líderes globais no que concerne aos impactos gerados pelas emissões de carbono atualmente. Também associado à natureza físico-química dos processos envolvidos com o tema, os campos de engenharia, engenharia química e química, somados, representam 42,29% do total.



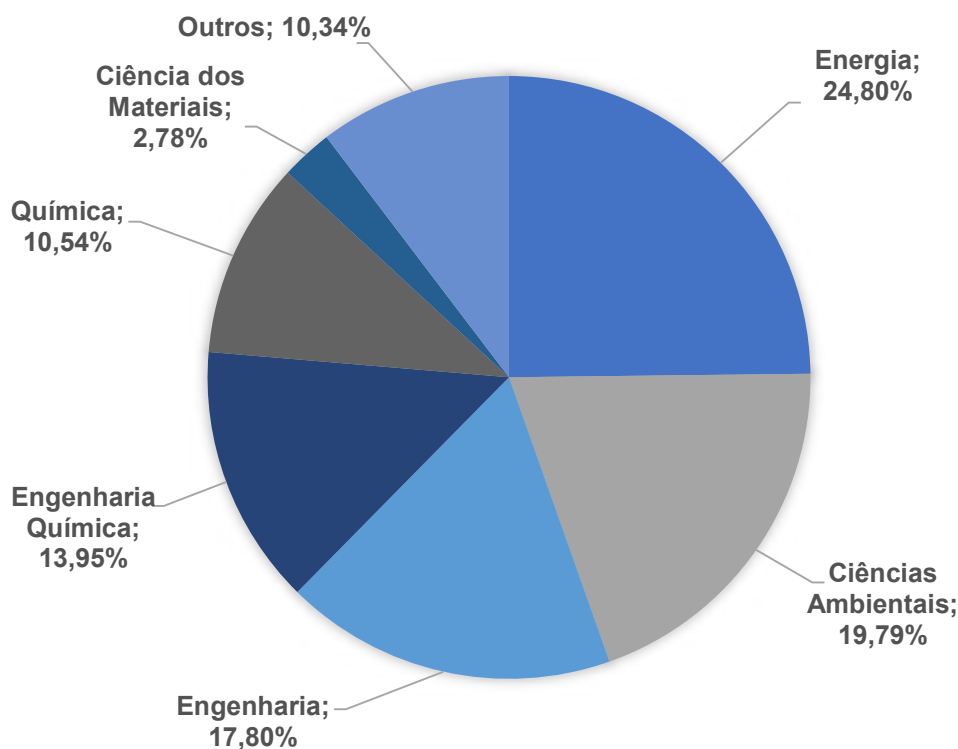


Figura 19. Artigos por área do conhecimento no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

## 5.2. Análise meso

A análise meso dos artigos publicados durante o período estabelecido foi realizada através da leitura preliminar dos resumos dos 100 documentos mais recentes indexados na base de dados e, a partir dos mesmos, foram definidas oito taxonomias a fim de caracterizar as propostas tecnológicas apresentadas e obter um panorama geral das publicações.

As taxonomias referentes aos processos *in-situ* e *on-site* são contrastivas, no sentido de que um artigo não pode ser classificado por ambas as categorias ao mesmo tempo. Assim, a análise meso das duas taxonomias mencionadas será realizada posteriormente nesta mesma seção, uma vez que é de interesse do presente trabalho analisar a tendência observada entre as duas propostas de integração.

A Figura 20 ilustra a distribuição dos documentos analisados entre as taxonomias restantes. Aqui é necessário mencionar que, pela escolha de corte de 100 artigos, os resultados podem ser interpretados instantaneamente em base

percentual. Ainda, tendo em vista que um mesmo artigo pode abranger mais de uma taxonomia, a soma dos resultados ultrapassa o total de artigos analisados.

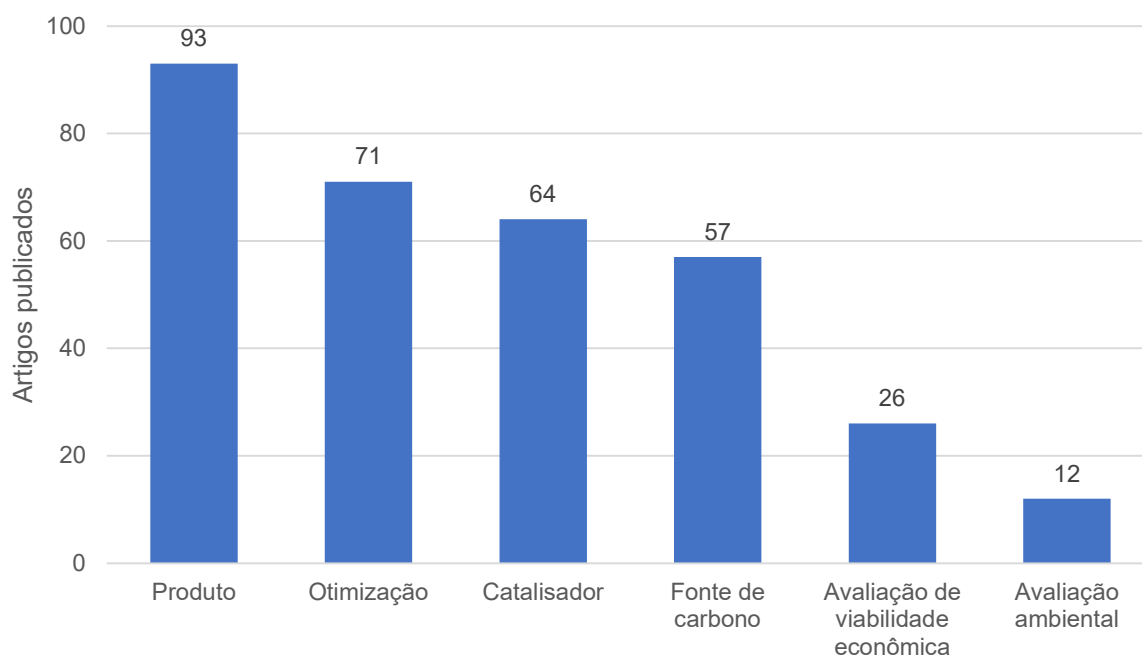


Figura 20. Análise meso de artigos publicados seguindo as taxonomias propostas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Como fica evidente na Figura 20, com 93% dos artigos analisados nesta etapa, a taxonomia referente a produto obteve o maior destaque. Ou seja, percebe-se que há um grande interesse por parte dos documentos na utilização do CO<sub>2</sub> como matéria-prima para geração de produtos, pois o carbono é um importante recurso devido ao seu valor econômico e grande quantidade de processos em que é uma opção lucrativa para uso. A exemplo da grande variedade de produtos que podem ser gerados a partir do CO<sub>2</sub> capturado, o artigo *CO<sub>2</sub> capture and utilization from supercritical coal direct chemical looping combustion power plant – Comprehensive analysis of different case studies* (SURYWANSHI *et al.*, 2021) explora a hidrogenação do dióxido de carbono utilizando hidrogênio renovável para produzir quatro produtos de maior valor através de quatro estudos de caso diferentes. Esses estudos incluem a simulação de plantas para síntese de ácido fórmico, metano, metanol e éter dimetílico.

Em seguida, outra taxonomia de relevância é otimização, com 71% dos artigos analisados classificados neste tema. Como as tecnologias de integração e utilização de carbono ainda se encontram em desenvolvimento e ascensão, faz-se necessário realizar estudos que verifiquem os efeitos de variáveis do processo e como pode-se otimizá-lo. Pode-se citar o documento *Artificial intelligent based energy scheduling of steel mill gas utilization system towards carbon neutrality*, de Xi *et al.* (2021), onde os autores propõem uma otimização coordenada por inteligência artificial para as interações entre gás, calor, fonte de energia elétrica e carbono em um sistema de utilização de gás de siderurgia com a integração de captura de carbono para produção de metanol. O estudo realiza estudos de caso sob diferentes condições de carga e tempo meteorológico, sendo o último uma variável ainda pouco estudada, porém, de extrema importância para a implementação de sistemas de energia elétrica renovável, como a solar e eólica.

Além da otimização de um processo inteiramente, como no caso acima, é válido citar também o estudo de condições ótimas no desenvolvimento de materiais específicos para ICCU como outra forma de estudo possível de ser classificado pela taxonomia. Por exemplo, o documento *Insights into nickel-based dual function materials for CO<sub>2</sub> sorption and methanation: effect of reduction temperature* (HUANG *et al.*, 2021), onde investigou-se o efeito da redução de temperatura na metanação de CO<sub>2</sub>, processo este que, aliado ao catalisador Ni/CeO<sub>2</sub>, mostrou-se promissor para o aumento de rendimento.

Ainda no tema de materiais, a taxonomia relacionada a catalisador é outra com grande destaque, correspondendo a 64% dos documentos estudados. Um dos grandes desafios para se viabilizar processos de ICCU é estabelecer condições de processo, como temperatura e pressão, relativamente brandas. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais catalíticos é crucial para que caminhos de conversão do CO<sub>2</sub> em produtos de interesse sejam viáveis. Um sistema catalítico de destaque é o descrito no artigo *Suppressing dormant Ru states in the presence of conventional metal oxides promotes the Ru-MACHO-BH-catalyzed integration of CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to methanol* (BAI *et al.*, 2021), onde, ao contrário do conceito clássico de diminuir as barreiras do estado de transição na etapa determinante de taxa, os autores utilizam da supressão de uma espécie como abordagem para realizar a

melhoria catalítica. Utilizando um sistema de Ru-MACHO-BH na presença de aditivos de amina e de um segundo catalisador, ZnO, foi possível suprimir o intermediário Ru-formato, acelerando a formação para formamida e fornecendo uma melhoria na produtividade do processo.

Ainda, é possível afirmar que existe uma forte tendência ao desenvolvimento de materiais para catálise heterogênea em sistemas de ICCU. Custos de pós-processamento – especialmente no caso de separação e reutilização de catalisadores homogêneos – devem ser considerados, pois podem tornar o processo inviável, além de acrescentar mais uma etapa no processo, em comparação com o uso de catalisadores heterogêneos. Assim, a preferência pelo desenvolvimento de catalisadores heterogêneos no desenvolvimento de processos de ICCU é justificável (SABRI *et al.*, 2021).

Correspondendo a 57% dos documentos analisados, a fonte de CO<sub>2</sub> também é uma importante variável quando se fala de processos de ICCU. O estudo realizado no artigo *Multi-criteria decision approach to select carbon dioxide and hydrogen sources as potential raw materials for the production of chemicals* (LOPES *et al.*, 2021) lista uma série de fontes de carbono possíveis de serem utilizadas em processos de captura e utilização, que vão desde plantas de pós-combustão, até de gaseificação e produção biológica, e seus impactos associados. O artigo também realiza o estudo de impactos gerados pela produção de hidrogênio renovável a partir de diferentes fontes de energia elétrica.

As taxonomias de avaliação de viabilidade econômica e avaliação ambiental também têm sua importância e, juntas, se fazem presentes 38 vezes. A publicação *Techno-economic feasibility and sustainability of an integrated carbon capture and conversion process to synthetic natural gas* (CHUAVY *et al.*, 2021), que se enquadra em ambas taxonomias citadas, explora o conceito de *Power-to-Gas* (PtG) através da integração de um processo de captura de CO<sub>2</sub> com uma unidade de metanação. O sistema PtG estudado pelo artigo consiste em um eletrolisador, utilizado para gerar hidrogênio renovável, e um metanador, onde ocorre a hidrogenação do dióxido de carbono capturado dos gases de combustão de uma planta de produção de cimento utilizada na simulação.

O excesso de calor liberado na etapa de conversão catalítica é recuperado para a regeneração do solvente, reduzindo o custo operacional associado ao processo de captura. A partir das análises dos cenários, os autores demonstram que a integração das etapas de captura e conversão de CO<sub>2</sub> permite uma diminuição de 45% do valor líquido das emissões de CO<sub>2</sub> em comparação com o cenário não integrado. De fato, no caso do cenário não integrado, o vapor necessário para a regeneração do solvente na unidade de captura leva a uma necessidade de produção de calor e, por consequência, o aumento do valor líquido das emissões, estimado em 81% (CHUAVY *et al.*, 2021).

Além disso, a produção de gás natural sintético permite também substituir a produção do gás natural fóssil. Contudo, o processo proposto leva a um custo de 2,39 €/kg de GN, com previsão de receitas de 0,87 €/kg de GN. Subsídios e incentivos significativos seriam, portanto, necessários para competir com preços da energia convencional para o gás natural (0,55 €/kg) (CHUAVY *et al.*, 2021).

Conforme já apresentado em capítulos anteriores, os processos de ICCU podem ser classificados em duas classes, *on-site* e *in-situ*. Pensando nisso, os documentos analisados também foram classificados de acordo com suas abordagens de integração através das respectivas taxonomias de processos. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para a análise dos processos encontrados na busca.

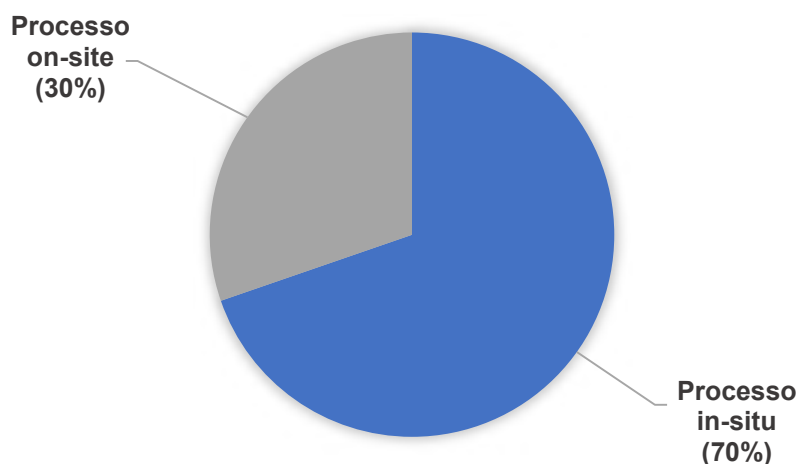


Figura 21. Análise meso de artigos publicados para as taxonomias de processos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Conforme ilustrado, em uma perspectiva de longo prazo, estágio temporal representado por artigos científicos, os processos *in-situ* estão sendo mais estudados, com 70% dos documentos analisados pelo presente estudo enquadrados nessa taxonomia. De fato, a baixa maturidade tecnológica associada aos processos *in-situ* é presumível, uma vez que a maioria de suas tecnologias associadas (e.g. DFMs, eletro e fotocatalisadores) ainda estão em desenvolvimento e, muitas vezes, com mecanismos ainda não esclarecidos pela ciência.

Nesse sentido, o documento *Efficient-and-stable CH<sub>4</sub> reforming with integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization using Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbent*, de Lv *et al.* (2021), propõe e demonstra o desempenho de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> dopado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como um material viável para captura e conversão integrada de CO<sub>2</sub>. O DFM apresentado demonstrou ser eficiente para utilização em reações da reforma a seco do metano operando em temperaturas relativamente baixas.

Em contraste com processos *in-situ*, os processos *on-site* podem ser alocados em um estágio de maturidade tecnológica um pouco mais avançado, uma vez que seus processos associados, como a absorção de CO<sub>2</sub> por aminas, já estão mais bem estabelecidos na indústria, justificando os 30% de artigos classificados pela respectiva taxonomia. O artigo *Design and thermodynamic analysis of a novel methanol, hydrogen, and power trigeneration system based on renewable energy and flue gas carbon dioxide* (NAZERIFARD *et al.*, 2021) propõe um sistema de trieração, produzindo eletricidade, hidrogênio e metanol através de um processo *on-site* baseado na captura de CO<sub>2</sub> por uma solução de aminas, seguida de hidrogenação do gás capturado.

Uma parte do metanol produzido é usada em uma célula a combustível de metanol direto para gerar energia elétrica acessível para os edifícios ao redor da planta. Portanto, não é necessário armazenar e transportar metanol para locais remotos para processamento posterior. A planta ainda prevê um ciclo Rankine orgânico, usado para produzir energia elétrica a partir da energia dos gases de combustão e ajustar sua temperatura para a unidade de captura de carbono.

### 5.3. Análise micro

Para uma melhor descrição das taxonomias de nível meso, novas taxonomias foram propostas a nível micro. A primeira taxonomia a ser detalhada é a de produtos, conforme apresentado na Figura 22. É importante pontuar que, a soma dos resultados ilustrados é maior que a soma de documentos classificados na taxonomia produtos na seção anterior, uma vez que alguns documentos se referiam a mais de um único produto.

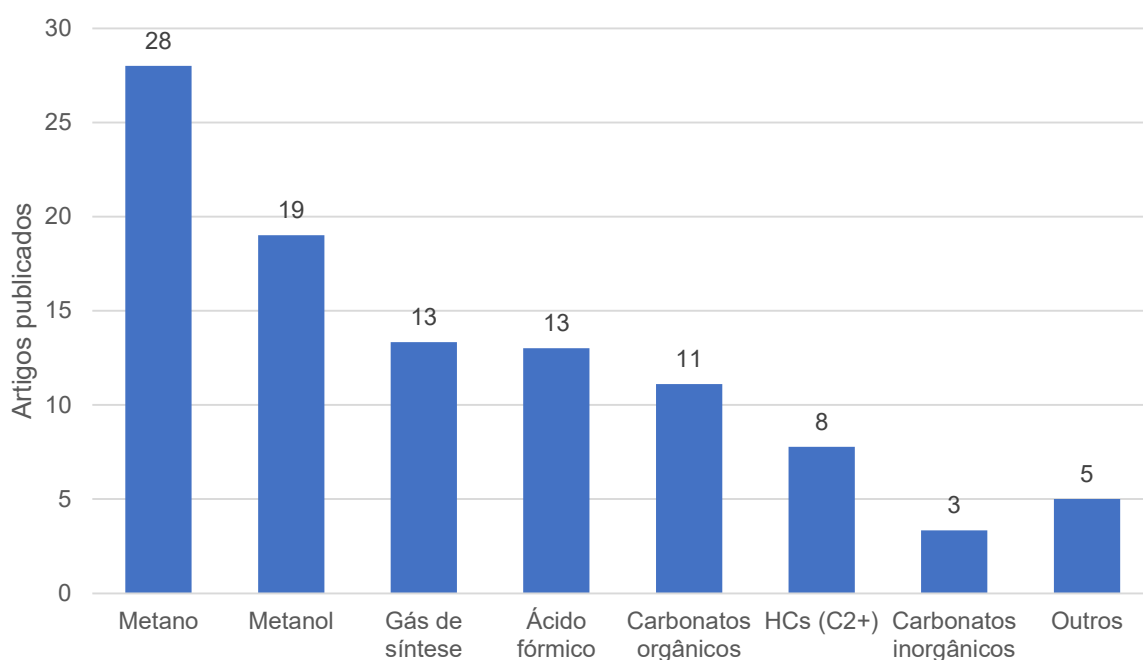


Figura 22. Análise micro de artigos publicados baseado na taxonomia de produtos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

O grande esforço da comunidade científica em desenvolver alternativas para a produção de gás natural sintético, reduzindo assim a dependência do gás de origem fóssil, é evidenciado ao analisarmos os resultados acima. Atualmente, o metano é um dos principais combustíveis utilizados nos mais diferentes processos e atividades e boa parte da demanda mundial é sustentada pela exploração de reservas fósseis. Com 28% dos documentos analisados, o metano é o principal produto pesquisado relacionado ao tema de integração de processos de captura e utilização de carbono.

O documento *Integrated capture and conversion of CO<sub>2</sub> into methane using NaNO<sub>3</sub>/MgO + Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalytic sorbent* (PARK *et al.*, 2021) investiga a capacidade de compósitos de adsorventes a base NaNO<sub>3</sub>/MgO e catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para capturar e converter o CO<sub>2</sub> em metano em um ciclo combinado de captura e conversão. Em outro artigo, *Metal oxide-doped Ni/CaO dual-function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion: Performance and mechanism*, de Ma *et al.* (2021), uma série de materiais bifuncionalizados dopados com óxido metálico (MxOy, M = Mg, Al, Mn, Y, Zr, La e Ce) em Ni/CaO foi aplicado ao processo de captura e hidrogenação simultânea do CO<sub>2</sub> em metano.

O metanol representa o segundo produto mais reportado na literatura científica acerca do tema, com 19% dos artigos analisados relacionados a este produto. O metanol é utilizado para diversas finalidades, como na produção de ácido acético, resina sintética e na indústria farmacêutica (UNER *et al.*, 2011). Dessa forma, a captura e posterior conversão do dióxido de carbono em produtos como o metanol é uma estratégia importante na mitigação das mudanças climáticas dado o tamanho e potencial do mercado de metanol.

Nesse sentido, o artigo *Conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over bifunctional basic-metallic catalysts* (PAZDERA *et al.*, 2021) propõe a utilização de sílica funcionalizada com amina combinada com Pd como adsorvente para CO<sub>2</sub>, para hidrogenar seletivamente o CO<sub>2</sub> adsorvido em metanol a uma pressão de 1 bar de H<sub>2</sub>. Os autores demonstraram que até 25% do CO<sub>2</sub> capturado irreversivelmente pode ser convertido aplicando uma estratégia de mudança de temperatura, realizando a adsorção a 70°C e conversão em metanol a 140°C.

Empatados em terceiro lugar, o gás de síntese e o ácido fórmico representam 13% dos artigos analisados. Tradicionalmente, o gás de síntese é derivado de combustíveis fósseis, mas rotas de produção alternativas têm atraído interesse significativo recentemente, como o gás de síntese produzido a partir do CO<sub>2</sub>. O gás de síntese encontra aplicações em diferentes setores, como combustível de turbina a gás, gás anódico de células a combustível de óxido sólido e matéria-prima para uma grande quantidade de químicos e combustíveis líquidos (KOBAYASHI, 2021).



Nesse sentido, o artigo intitulado *Efficient integration of CO<sub>2</sub> capture and conversion over a Ni supported CeO<sub>2</sub>-modified CaO microsphere at moderate temperature* (HU *et al.*, 2021) promove a integração do ciclo de cálcio (*Calcium Looping* – CaL) e reforma a seco de metano, denominado como CaLDRM, em um processo isotérmico implementado em um material bifuncional à base de Ni-CaO para produção *in-situ* de gás de síntese. A principal abordagem desta tecnologia é o material empregado, que deve garantir uma boa capacidade de captura de CO<sub>2</sub> e uma atividade catalítica significativa em uma temperatura compatível com o CaL e a reação de reforma a seco.

O ácido fórmico pode ser utilizado comercialmente em vários campos, como na indústria têxtil, alimentícia, na produção de borracha natural, fluidos de perfuração e vários outros processos químicos. Uma das principais rotas industriais é a carbonilação do metanol e posterior hidrólise do formato de metila (KAWANAMI *et al.*, 2017). A reação eletrocatalítica de produção do ácido fórmico a partir do CO<sub>2</sub> tem recebido muita atenção nos últimos anos, como pode ser exemplificado pelo artigo *Integrated capture and electroreduction of flue gas CO<sub>2</sub> to formate using amine functionalized SnO<sub>x</sub> nanoparticles*, de Cheng *et al.* (2021).

Nele, os autores propõem um caminho para contornar os problemas causados pela baixa concentração de CO<sub>2</sub> e a existência de O<sub>2</sub> reativo no gás de combustão para a conversão eletroquímica direta do dióxido de carbono. A integração acontece através da impregnação de alcanolaminas em uma superfície de óxido de estanho, que pode reduzir eletroquimicamente o gás de combustão em formato.

Os carbonatos orgânicos estão presentes em 11% dos artigos analisados. Conforme pode ser exemplificado por *Covalent organic frameworks for simultaneous CO<sub>2</sub> capture and selective catalytic transformation* (LI *et al.*, 2021), onde são projetados MOFs possuindo microporos para a adsorção de CO<sub>2</sub> e integrado com unidades de cobalto-porfirina (Co(II)@TAPP) como sítios catalíticos nos vértices das redes tetragonais capazes de converter o dióxido em carbonato de propileno. Os hidrocarbonetos (C<sub>2</sub>+) também se fazem presentes, em 8% dos documentos reportados. O artigo *CO<sub>2</sub> from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-*

*Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis* (MARCHESE *et al.*, 2021) investigou o conceito integração de tecnologia de captura direta de ar com a síntese Fischer-Tropsch, com distribuição de hidrocarbonetos indo de C1 até C70.

Os carbonatos inorgânicos constituem apenas 3% dos artigos analisados, como é exemplificado pelo artigo *On the road to net zero-emission cement: Integrated assessment of mineral carbonation of cement kiln dust* (PEDRAZA *et al.*, 2021), onde a opção proposta para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na indústria de cimento é o uso dos gases de combustão e pó de forno de cimento para a produção de carbonatos minerais para a mistura no cimento. Outros produtos, como o bicarbonato de amônio, constituem 5% dos documentos presentes na análise, como *Development and optimization of a multigeneration geothermal and solid-oxide fuel cell-based integrated system with carbon capturing* (AL-HAMED *et al.*, 2021).

A taxonomia referente à catálise foi dividida de acordo com quatro grupos, de forma a observar melhor as principais características dos materiais reportados na literatura para síntese. A Figura 23 ilustra a distribuição dos materiais catalíticos de acordo com suas características físico-químicas.

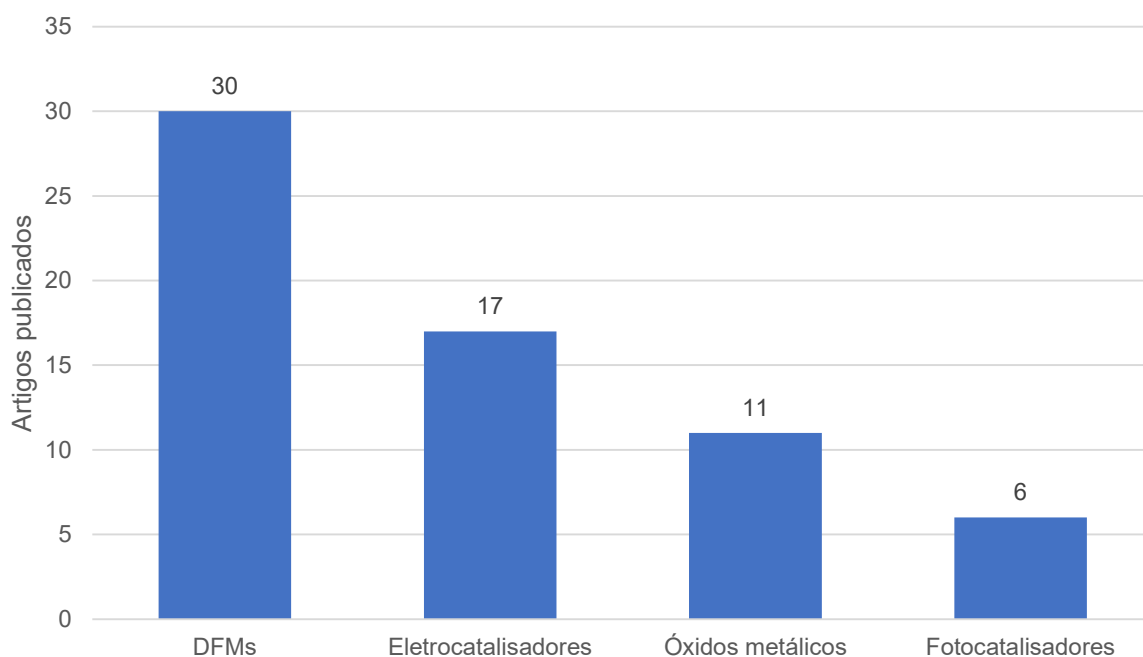


Figura 23. Análise micro de artigos publicados baseado na taxonomia de catalisadores no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A partir da Figura 23, pode-se observar que 30 artigos publicados referentes ao desenvolvimento de catalisadores são baseados em materiais bifuncionalizados. Deste, cerca de 27 documentos são referentes a materiais para síntese de metano, como é o caso do artigo *“Storage material effects on the performance of Ru-based CO<sub>2</sub> capture and methanation dual functioning materials”* (PORTA et al., 2021). Em seguida, com 17 documentos, a síntese de eletrocatalisadores ocupa o segundo lugar, com destaque para a síntese de ácido fórmico, exemplificada pelo artigo de Cheng et al. (2021), *“Integrated capture and electroreduction of flue gas CO<sub>2</sub> to formate using amine functionalized SnO<sub>x</sub> nanoparticles”*.

Em terceiro lugar, o emprego de óxidos metálicos, como para o caso do gás de síntese, onde grande parte dos materiais são óxidos à base de níquel. A exemplo, o material de HU et al. (2021), *“Efficient integration of CO<sub>2</sub> capture and conversion over a Ni supported CeO<sub>2</sub>-modified CaO microsphere at moderate temperature”*. Ainda, existe a predominância de materiais para fotocatalise, destacando-se a produção de metano a partir dos mesmos. Como é o caso dos materiais reportados por Cheng et al. (2021) no documento *“Integrated capture and electroreduction of flue gas CO<sub>2</sub> to formate using amine functionalized SnO<sub>x</sub> nanoparticles”*.

A próxima taxonomia a ser analisada em nível micro é a relacionada à fonte de carbono, que representa 57% dos artigos analisados em sua totalidade. A Figura 24 ilustra os resultados para a análise micro desta categoria.

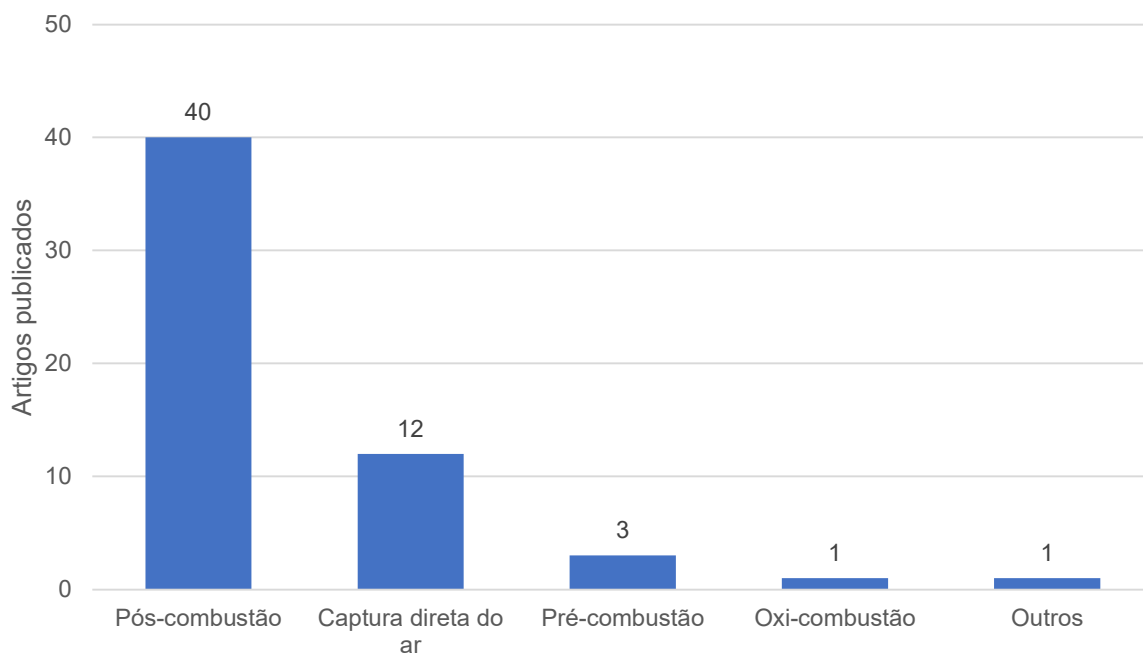


Figura 24. Análise micro de artigos publicados baseado na taxonomia de fonte de carbono no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Conforme pode se observar, existe uma grande preferência por um único processo, neste caso de pós-combustão. O resultado é justificado pela praticidade em não serem necessárias alterações nas plantas geradoras de dióxido de carbono para se implementar um sistema de captura. Um exemplo, o artigo *Deep decarbonization of the cement sector: A prospective environmental assessment of CO<sub>2</sub> recycling to methanol* (RUMAYOR *et al.*, 2021) discute estratégias de descarbonização do setor de cimento, utilizando os gases de combustão provenientes do processo de produção do material como matéria-prima para síntese de metanol.

Apesar da grande preferência por processos de pós-combustão, ainda há espaço para destaque de tecnologias de captura direta do ar, que representam 12% do total de artigos analisados. O documento *Feasibility study of combining direct air capture of CO<sub>2</sub> and methanation at isothermal conditions with dual function materials* (JEONG-POTTER e FARRAUTO, 2021) ilustra os caminhos para a integração da tecnologia de captura direta do ar com processos de conversão do CO<sub>2</sub> em metano. Originalmente desenvolvido para captura de CO<sub>2</sub> de fonte pontual, o estudo utiliza

um DFM que permite que a captura e conversão de CO<sub>2</sub> ocorra usando um único material e reator a uma temperatura de 320°C.

Os processos de pré-combustão e oxi-combustão ainda não demonstram grande interesse no que concerne aos processos de ICCU. Contudo, essas taxonomias ainda podem ser exemplificadas respectivamente pelos documentos *Conceptual design of syngas production by the integration of gasification and dry-reforming technologies with CO<sub>2</sub> capture and utilization* (ALIBRAHIM *et al.*, 2021) e *CO<sub>2</sub> recycling in the iron and steel industry via power-to-gas and oxy-fuel combustion* (PERPIÑÁN *et al.*, 2021).

Ainda, é válido mencionar o artigo *Bio-energy conversion with carbon capture and utilization (BECCU): Integrated biomass fermentation and chemo-catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation for bioethanol and formic acid co-production* (GUNTERMANN *et al.*, 2021), onde a produção de ácido fórmico utiliza como matéria-prima o CO<sub>2</sub> produzido pela fermentação da glicose em bioetanol e que representa o único documento classificado como outros.

As taxonomias referentes aos processos *on-site* e *in-situ* foram detalhadas seguindo as mesmas taxonomias, de forma a indicar as principais tecnologias de captura e utilização que compõem os processos reportados nos documentos analisados. As tecnologias de captura associadas aos processos *on-site* estão descritas na Figura 25 a seguir.

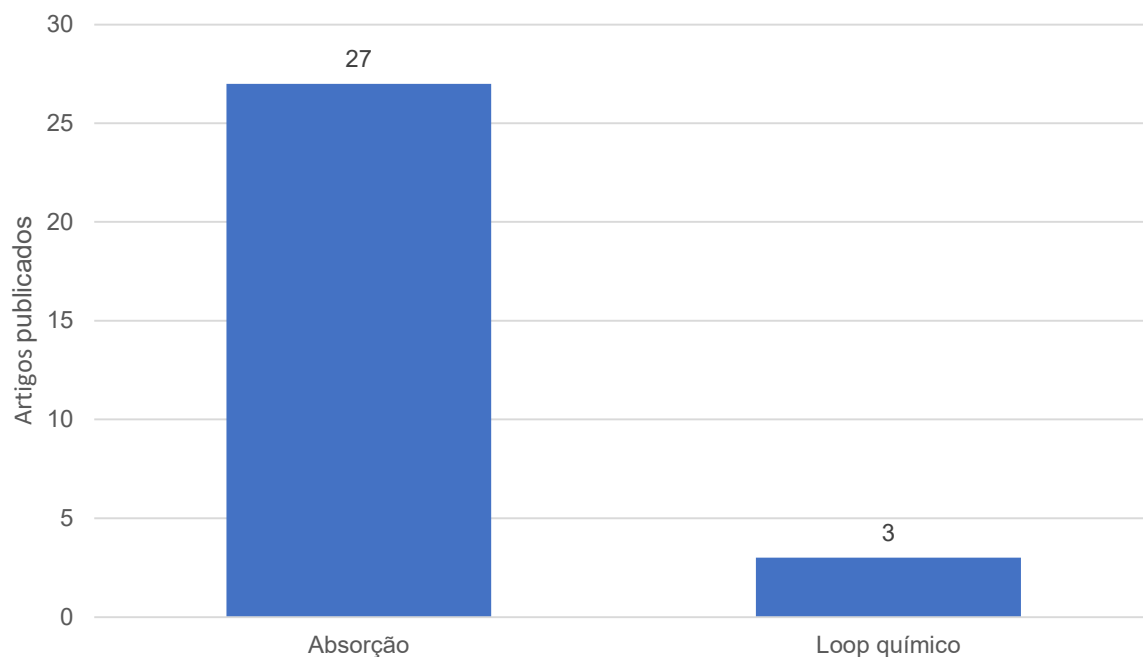


Figura 25. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de captura empregadas em processos *on-site* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Com 27% dos artigos analisados, as tecnologias de captura baseadas na absorção do dióxido de carbono são dominantes em processos *on-site*. Conforme já discutido em capítulos anteriores, a absorção do CO<sub>2</sub> por aminas é o processo de captura de maior maturidade tecnológica dentre todos os existentes na literatura. Dentre os diversos artigos que descrevem a integração de processos de absorção com algum outro processo de utilização, destacam-se os artigos *Electroreduction of CO<sub>2</sub>/CO to C<sub>2</sub> products: Process modeling, downstream separation, system integration, and economic analysis* (RAMDIN *et al.*, 2021), que descreve a absorção do CO<sub>2</sub> no biogás através de uma solução de aminas e *Energy and economic analysis of the hydrothermal reduction of CO<sub>2</sub> into formate* (QUINTANA-GÓMEZ *et al.*, 2021), que utiliza uma solução de NaOH para capturar o CO<sub>2</sub> em forma de NaHCO<sub>3</sub>.

Ainda, com 3% do total de artigos analisados, os processos de captura por loop químico também se fizeram presentes como alternativas de tecnologias de captura na abordagem *on-site*, podendo ser destacar o documento *CO<sub>2</sub> capture and utilization from supercritical coal direct chemical looping combustion power plant – Comprehensive analysis of different case studies* (SURYWANSHI *et al.*, 2021).

Quanto aos processos de conversão destacados pelas tecnologias *on-site*, a Figura 26 evidencia o papel da termoconversão no desenvolvimento dessa proposta de integração, com 24% do total de artigos estudados enquadrados nessa taxonomia, seguida da eletroconversão e da mineralização, com 4% e 2%, respectivamente.

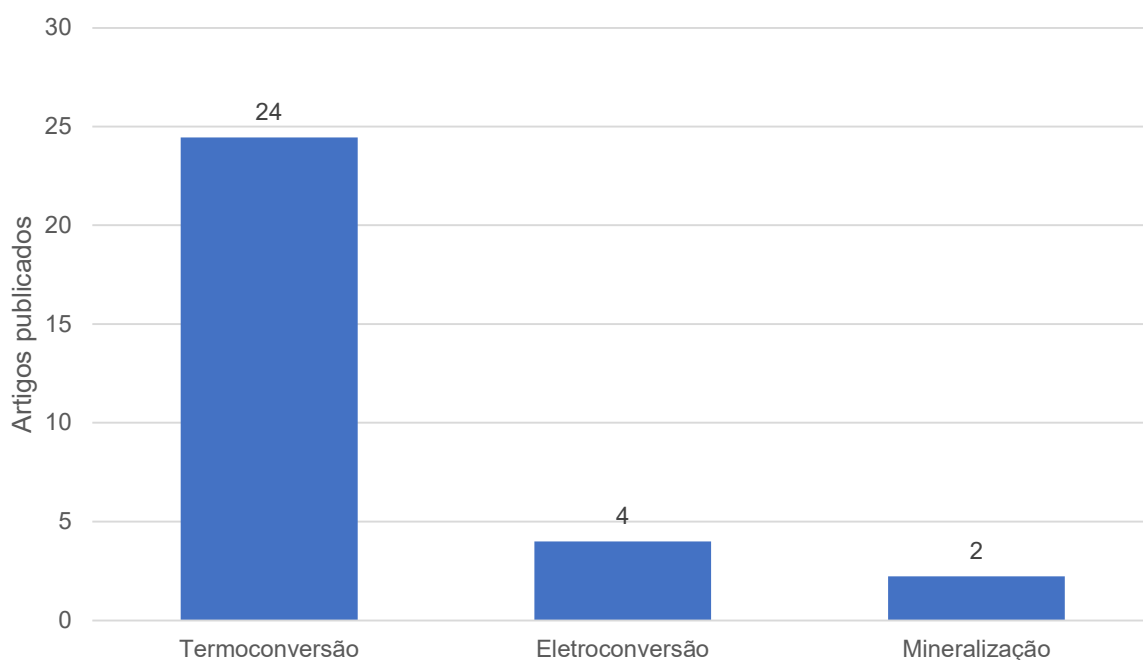


Figura 26. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de conversão empregadas em processos *on-site* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

O artigo já mencionado acima, *Energy and economic analysis of the hydrothermal reduction of CO<sub>2</sub> into formate*, de Quintana-Gómez *et al.* (2021), é um bom exemplo de processo de termoconversão integrado a um processo de absorção, onde a solução contendo o CO<sub>2</sub> é utilizada na produção de formato de sódio utilizando Zn e uma temperatura reacional de 275°C.

O também já mencionado *Electroreduction of CO<sub>2</sub>/CO to C<sub>2</sub> products: Process modeling, downstream separation, system integration, and economic analysis*, de Ramdin *et al.* (2021) exemplifica bem a integração de um processo de captura por aminas e a termoconversão do gás capturado, onde os autores propõem um processo em duas etapas em que o CO<sub>2</sub> é primeiro reduzido eletroquimicamente a CO e posteriormente convertido em produtos C<sub>2</sub> desejados de forma a superar as

limitações impostas pela eletrorredução direta de CO<sub>2</sub>. Ainda, os processos de mineralização podem ser ilustrados pelo artigo *Development and optimization of a multigeneration geothermal and solid-oxide fuel cell-based integrated system with carbon capturing* (AL-HAMED *et al.*, 2021), onde o CO<sub>2</sub> capturado por uma solução de amônia é posteriormente separado, gerando bicarbonato de amônio.

Dando sequência, a Figura 27 descreve as principais tecnologias de captura referentes aos processos *in-situ*. Com metade dos documentos analisados, as tecnologias de adsorção possuem grande destaque nos processos *in-situ* analisados, seguido da absorção, com 16%, e membranas e loop químico, ambos com 2% cada.

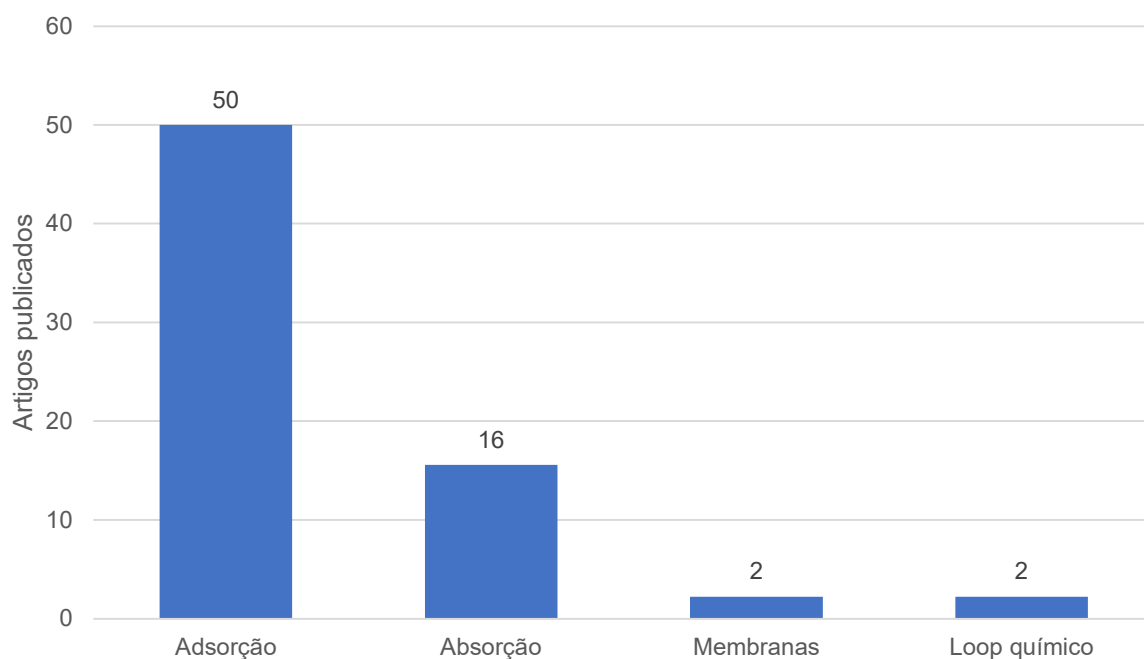


Figura 27. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de captura empregadas em processos *in-situ* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

O grande número de tecnologias de adsorção reportadas em processos *in-situ* está relacionado com os intensos esforços de pesquisa sobre materiais bifuncionalizados (DFMs), que consistem de materiais capazes de adsorver o CO<sub>2</sub> e convertê-lo, através de alguma estratégia de catálise existente, na mesma superfície. Dessa forma, podemos destacar os materiais reportados por Jo *et al.* (2021) no artigo *Coke-promoted Ni/CaO catal-sorbents in the production of cyclic CO*



*and syngas*, onde a fração CaO é responsável pela captura do CO<sub>2</sub> e no artigo *Effect of CO<sub>2</sub> adsorbents on the Ni-based dual-function materials for CO<sub>2</sub> capturing and in situ methanation*, de Chai *et al.* (2021), que estudou diferentes adsorventes para captura de CO<sub>2</sub>, como CaO, MgO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em DFMs.

Sistemas de absorção também são expressivos em processos *in-situ*, como podemos observar no já mencionado anteriormente *Bio-energy conversion with carbon capture and utilization (BECCU): Integrated biomass fermentation and chemo-catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation for bioethanol and formic acid co-production*, de Guntermann *et al.* (2021), onde o primeiro exemplo de um processo integrado combinando fermentação biológica com hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> é demonstrado, com o CO<sub>2</sub> produzido no mosto sendo transferido para uma fase orgânica de tetradecano, onde um catalisador homogêneo é empregado na conversão do gás em ácido fórmico. Outro exemplo, é o demonstrado no *Glycol assisted efficient conversion of CO<sub>2</sub> captured from air to methanol with a heterogeneous Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, de Sen *et al.* (2021), onde o CO<sub>2</sub> do ar é capturado por uma solução de alcalina de etilenoglicol, utilizando aminas e KOH como agentes alcalinos.

Ainda, sistemas utilizando estratégias de captura baseadas em membranas e loop químico podem ser exemplificados respectivamente pelos artigos *A new ceramic-carbonate dual-phase membrane for high-flux CO<sub>2</sub> capture* (SUN *et al.*, 2021), onde membranas de fase dupla cerâmica-carbonato são utilizadas e *Layered double hydroxide derived bifunctional Ca-Fe-Mg material for integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization via chemical looping strategy* (ZHAO *et al.*, 2021).

Por último, a Figura 28 ilustra as tecnologias de conversão reportadas para os processos *in-situ*, onde a termoconversão é o caminho preferencial, seguido da eletroconversão, fotoconversão e mineralização.

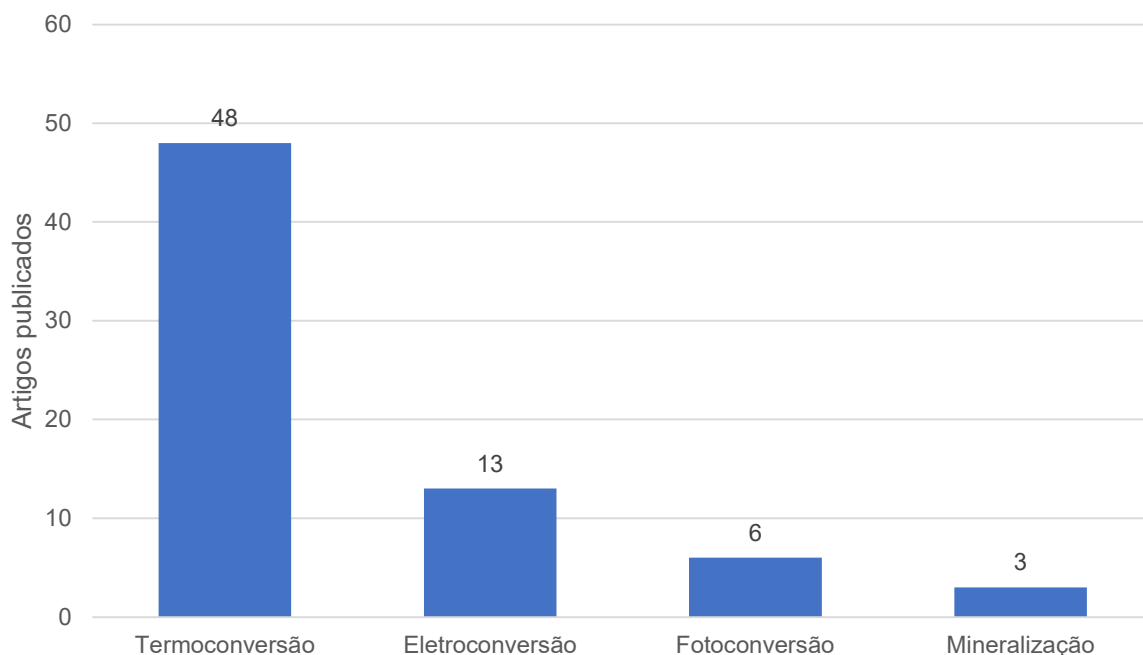


Figura 28. Análise micro de artigos publicados referente às tecnologias de conversão empregadas em processos *in-situ* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Nesse sentido, processos *in-situ* de termoconversão podem ser bem exemplificados pelo já citado *Glycol assisted efficient conversion of CO<sub>2</sub> captured from air to methanol with a heterogeneous Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst* (SEN *et al.*, 2021), onde o CO<sub>2</sub> capturado é convertido em metanol no mesmo reator onde ocorre a absorção, utilizando catalisador heterogêneo à base de Cu/Zn/Al em uma faixa de temperatura de 170°C a 200°C.

Exemplificando processos de eletroconversão, pode-se citar o artigo *SnS nanoparticles grown on Sn-atom-modified N,S-codoped mesoporous carbon nanosheets as electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction to formate* (ZHAO *et al.*, 2021), onde um catalisador nanohíbrido denominado SnS/Sn-NSC foi obtido para eletrorredução de CO<sub>2</sub> para produção de formato. Nos NHs obtidos, o efeito sinérgico de nanopartículas de SnS com átomos de Sn na matriz de carbono e a estrutura porosa hierárquica 3D fornece sítios mais ativos e encurtam a via de difusão, melhorando assim o desempenho da redução de CO<sub>2</sub>.

O artigo *Cobalt phosphide cocatalysts coated with porous N-doped carbon layers for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction* (NIU *et al.*, 2021) é um bom exemplo de

processos fotocatalíticos, reportando materiais revestidos por uma camada porosa de carbono dopado com nitrogênio na superfície da nanopartícula de CoP para aumentar a redução de CO<sub>2</sub> fotossensibilizado. A estrutura, com excelente condutividade elétrica e alta área superficial, acelera a separação de cargas fotoexcitadas e fortalece a adsorção de CO<sub>2</sub>. Enquanto isso, a mineralização pode ser representada por processos de absorção e conversão simultâneas, como é o caso do artigo *Integration of a calcium carbonate crystallization process and membrane contactor-based CO<sub>2</sub> capture* (AGHAJANIAN *et al.*, 2021).

## 6. ANÁLISE DE PATENTES

### 6.1. Patentes solicitadas

#### 6.1.1. Análise macro

Com objetivo de analisar o atual cenário das tecnologias de integração de captura e utilização de carbono (ICCU), a busca por documentos patentários foi realizada utilizando uma estratégia semelhante à utilizada na busca por artigos. A base de dados *Patent Inspiration* foi utilizada como plataforma de busca, onde as palavras-chave previamente apresentadas neste trabalho foram aplicadas no mecanismo de busca do próprio *website*.

A busca realizada na base de dados aplicando-se o filtro “*patents that are not granted*” resultou no total de 25 patentes solicitadas no período entre janeiro de 2007 e dezembro de 2021. Esse número foi feito a partir da exclusão de documentos duplicados e também que não se encaixavam com o objetivo do trabalho. A partir desses documentos recuperados, foi possível extrair e tratar os dados oferecidos pela plataforma. Além disso, observou-se que não há patentes relacionadas à integração de processos de captura e integração de carbono entre 2007 e 2012.

A Figura 29 representa a evolução temporal das patentes solicitadas durante o período de análise supracitado. O comportamento do gráfico revela que houve um pico de solicitação de patentes em 2021, além de um crescimento ao longo dos anos. No entanto, vale ressaltar que o número de patentes solicitadas por ano é pequeno (igual ou inferior a sete), de forma que é possível concluir que este tema ainda não é bem consolidado no mercado, entretanto está ganhando atenção nos últimos anos por ser uma tecnologia promissora para a indústria.

Ainda, é possível observar que houve um aumento entre 2020 e 2021, apesar do período de sigilo patentário de 18 meses. Assim, acredita-se que, apesar de uma queda esperada devido ao sigilo de um ano e meio, o crescimento de depósito de patentes em 2021 possa ter superado a queda devido ao período de sigilo. Em outras palavras, houveram depósitos suficientes em 2021 para superar a queda devido ao sigilo patentário, que impacta anos mais recentes.

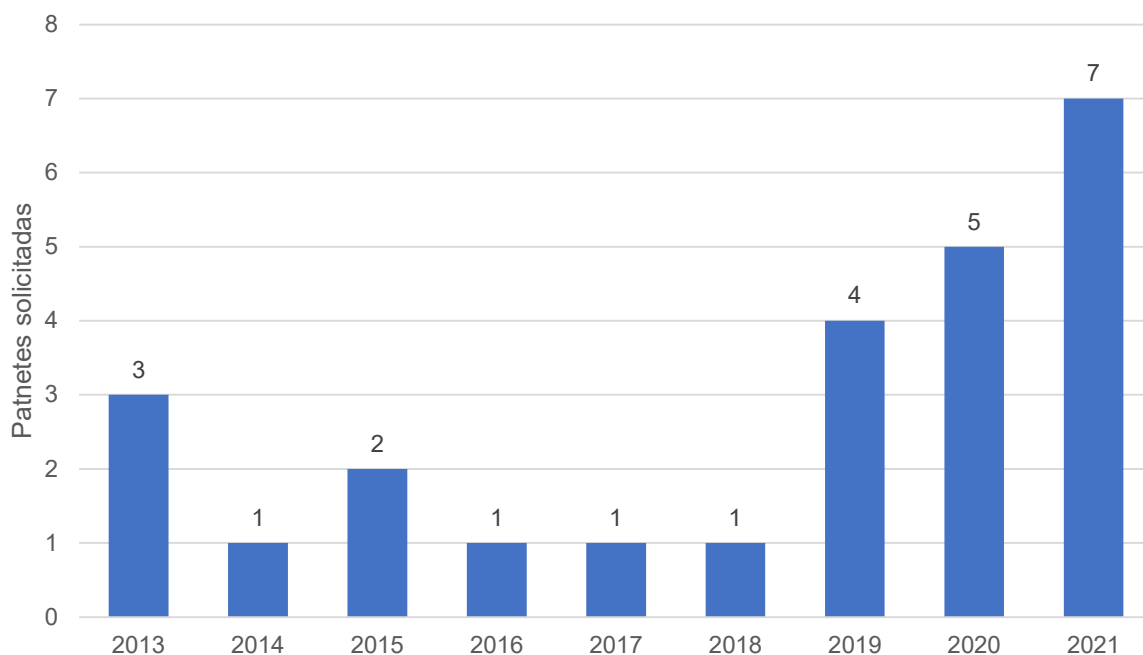


Figura 29. Evolução temporal de patentes solicitadas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A análise de distribuição regional permite constatar, novamente, o domínio da China e dos Estados Unidos no desenvolvimento de pesquisas científicas relacionadas ao tema de integração de captura e utilização de carbono. Os dois países, combinados, representam mais de 50% das patentes solicitadas durante os últimos 15 anos. Isso reflete o empenho de ambos os países em investir em novas tecnologias, assim como em diminuir a emissão de carbono e renovar a matriz energética.

Além disso, temos Arábia Saudita, Austrália e Canadá com o terceiro lugar. A Arábia Saudita é um caso diferente de Austrália e Canadá, pois sua economia gira em torno do mercado de petróleo e sua intenção ao investir em outras tecnologias é diversificar seu portfólio. O país do Oriente Médio pretende alcançar a neutralidade de carbono até 2060, com investimentos iniciais de mais de 700 bilhões de dólares. Segundo o governo local, a Arábia Saudita reduzirá suas emissões por meio da captura, utilização e armazenamento de carbono e captura direta do ar, entre outros meios. O país já tem alguns dos maiores projetos de captura de carbono existentes na região: desde 2015, a *Aramco* opera uma fábrica de captura e armazenamento de carbono na instalação de produção de gás *Hawiyah*; no mesmo ano, a *United* — uma afiliada da *SABIC* — encomendou uma fábrica para capturar CO<sub>2</sub> da produção

de etilenoglicol (LIN, 2021). Já Austrália e Canadá são países que valorizam muito a sustentabilidade e, por isso, acabam se destacando em tecnologias alternativas importantes para suas indústrias regionais. Ambos há muito tempo reconhecem o papel do desenvolvimento sustentável para garantir o bem-estar do país e de seu povo. A legislação, regulamentação e políticas governamentais já levam a muitos dos resultados ambientais, sociais e econômicos consagrados.

Há três territórios europeus, Brasil e Coreia do Sul que também se configuram entre o Top 10, todos com uma patente solicitada cada. Europa e Coreia do Sul são locais que se destacam por sua preocupação com sustentabilidade e alto investimento em inovações tecnológicas. Em 2007, a tecnologia de captura e utilização de CO<sub>2</sub> foi incluída na agenda europeia como uma importante ferramenta para manter as mudanças climáticas sob controle. Em 2009, foi publicada a Diretiva da União Europeia sobre armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (chamada Diretiva CCS). Os projetos se beneficiaram de mecanismos de financiamento tanto a nível da União Europeia como a nível nacional para o setor de pesquisa e desenvolvimento e também o de demonstração.

O Brasil, por sua vez, possui uma diversidade de empresas e universidades que possuem interesse no assunto, apesar de não ser um dos países que mais investe nesse setor. Contudo, o potencial de biodiversidade, os avanços sociais e a matriz energética brasileira permitiriam ao Brasil uma transição rápida e segura para a economia verde inclusiva no longo prazo, se houvesse um vasto investimento no setor.

Os dez territórios que mais tiveram patentes concedidas durante o período de análise estão listados na Figura 30.

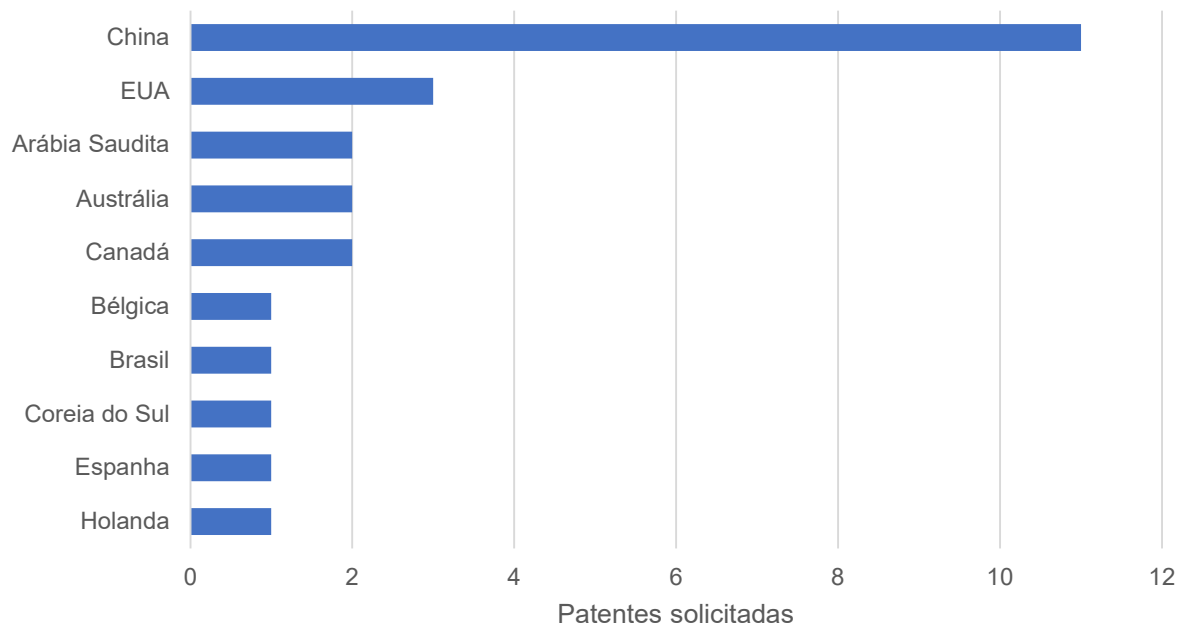


Figura 30. Principais países em número de patentes solicitadas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

O tipo de instituição com mais patentes solicitadas é de empresas, cerca de 52% do total, como mostra a Figura 31. Esse elevado percentual se justifica pela existência de empresas que podem, por exemplo, ser capazes de reduzir a pegada de carbono associada aos seus processos tradicionais usando o dióxido de carbono capturado como parte do processo.

Em seguida, aparecem instituições de ensino superior, com 28% do total, e institutos de pesquisa, com 20%. Isso demonstra o grande interesse dos acadêmicos em desenvolver projetos com o tema, pois também, de certa forma, colabora com o crescimento econômico empresarial no setor, que por sua vez, podem investir mais em pesquisa.

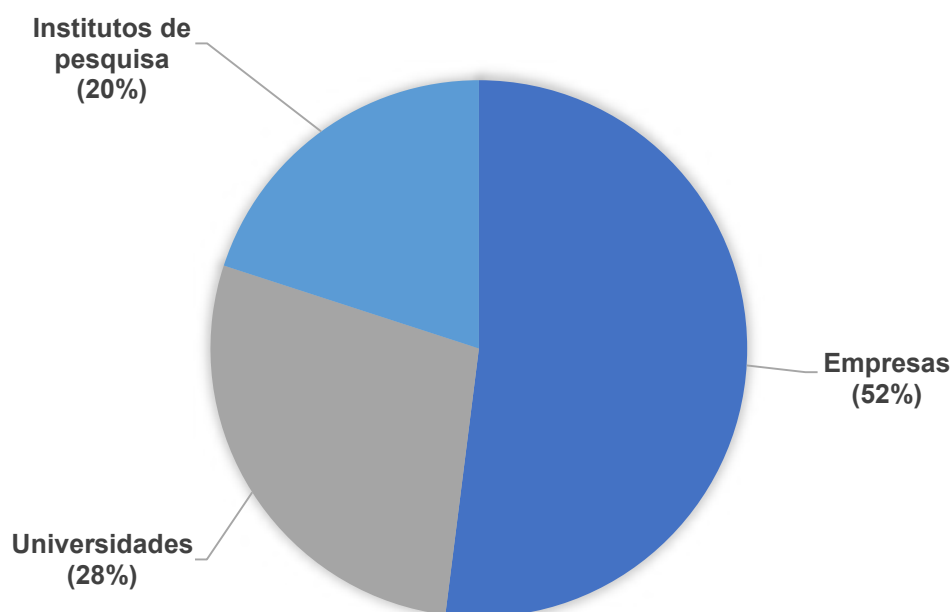


Figura 31. Principais tipos de instituições a solicitarem proteção patentária entre 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Além disso, não houve nenhuma instituição que apresentasse mais de uma patente solicitada. Observa-se a presença de universidades, como a *University of British Columbia*, localizada no Canadá, *Hohai University*, presente na China, *University of South Carolina*, nos Estados Unidos e a Universidade Federal de Minas Gerais, única representante brasileira. Além disso, institutos de pesquisa como a chinesa *Huadian Electric Power Research Institute*, assim como empresas do setor privado como a canadense *Carbon Cure Technologies* e a australiana *Linc Energy LTD* também marcam presença no cenário analisado.

### 6.1.2. Análise meso

A análise meso das patentes solicitadas foi realizada, também, de forma bastante semelhante à apresentada no capítulo anterior. Os documentos obtidos foram classificados em cinco taxonomias, as mesmas utilizadas durante a análise de artigos, com exceção de otimização, avaliação de viabilidade econômica e avaliação ambiental. Os resultados desta etapa estão apresentados na Figura 32.



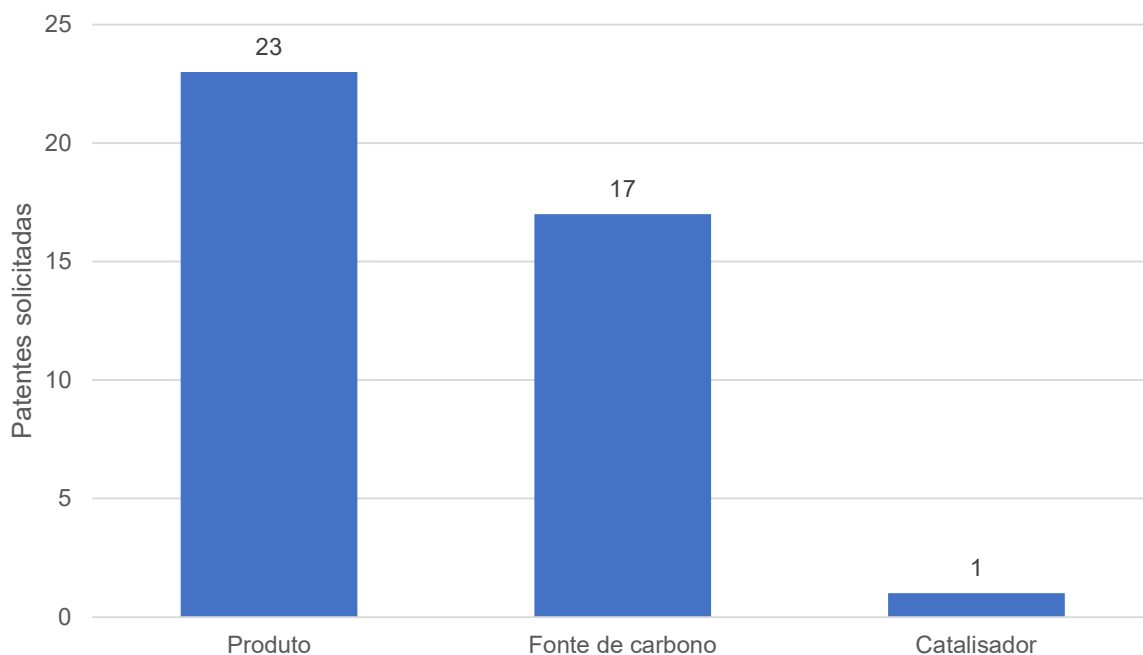


Figura 32. Análise meso de patentes solicitadas seguindo as taxonomias propostas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Como fica evidente na Figura 32, com mais de 90% das patentes analisadas nesta etapa, a taxonomia de produtos obteve maior destaque. Ou seja, percebe-se que há um grande interesse por parte dos documentos na utilização do CO<sub>2</sub> como matéria-prima para geração de produtos, porque o carbono é um importante recurso para as mais diversas indústrias e as empresas têm conhecimento do grande potencial de sua captura e utilização, mesmo que seja como reciclo dentro de um processo ou para geração de um produto secundário. A exemplo, a patente *“Novel approach to cost effective carbon capture from air by producing carbon negative water”* (CARBON CAPTURE, 2021) propõe a produção de água potável a partir da água capturada diretamente do ar junto do CO<sub>2</sub>, que também é utilizada na produção de metanol.

Em seguida, outra taxonomia com destaque é a fonte de carbono, ou seja, há um grande interesse na utilização do que seria considerado como rejeito em diversas plantas, a partir de unidades específicas. Um dos principais setores interessados na utilização do CO<sub>2</sub> capturado é a indústria de ferro e aço. Durante a soldagem, o CO<sub>2</sub> pode ser usado em combinação com argônio ou hélio, como é ilustrado no documento *“Carbon dioxide*

*capture and utilization system integrated with steel mill and method of using same*” (HUANENG CERI, 2020).

A taxonomia de catalisador só teve uma patente, a saber “*3D cage type high nitrogen containing mesoporous carbon nitride from diaminoguanidine precursors for CO<sub>2</sub> capture and conversion*”, da *Sabir Global Technologies* (2021), onde é descrito a síntese de um material para captura e conversão de dióxido de carbono. Em particular, o catalisador inclui um nitrato de carbono grafítico mesoporoso tridimensional rico em nitrogênio (chamado de 3D gMCN) que proporciona adsorção e conversão do CO<sub>2</sub>, neste caso, em metanol.

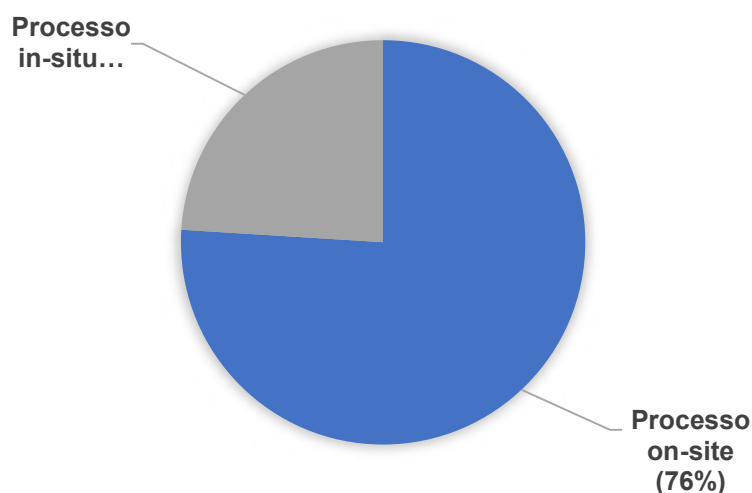


Figura 33. Análise meso de patentes solicitadas para as taxonomias de processos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Conforme ilustrado na Figura 33, o número de patentes categorizadas pela taxonomia de processos *on-site* é superior ao número de patentes *in-situ*, com 76 e 24% do total de patentes, respectivamente. Além disso, assim como visto na análise meso para artigos, essas duas taxonomias são contrastivas, logo, é possível inferir que, a médio prazo, existe a tendência de aplicação de processos *on-site* referentes à integração captura-conversão de CO<sub>2</sub>.

### 6.1.3. Análise micro

A análise micro das 25 patentes solicitadas foi realizada através da definição de novas taxonomias baseadas nas meso de produtos, fonte de carbono e de

processos. Como a taxonomia de catalisador retornou somente um documento e o mesmo já foi apresentado acima, optou-se por não representar a análise nesta seção.

A Figura 34 ilustra a distribuição de produtos demonstrados nos documentos analisados.

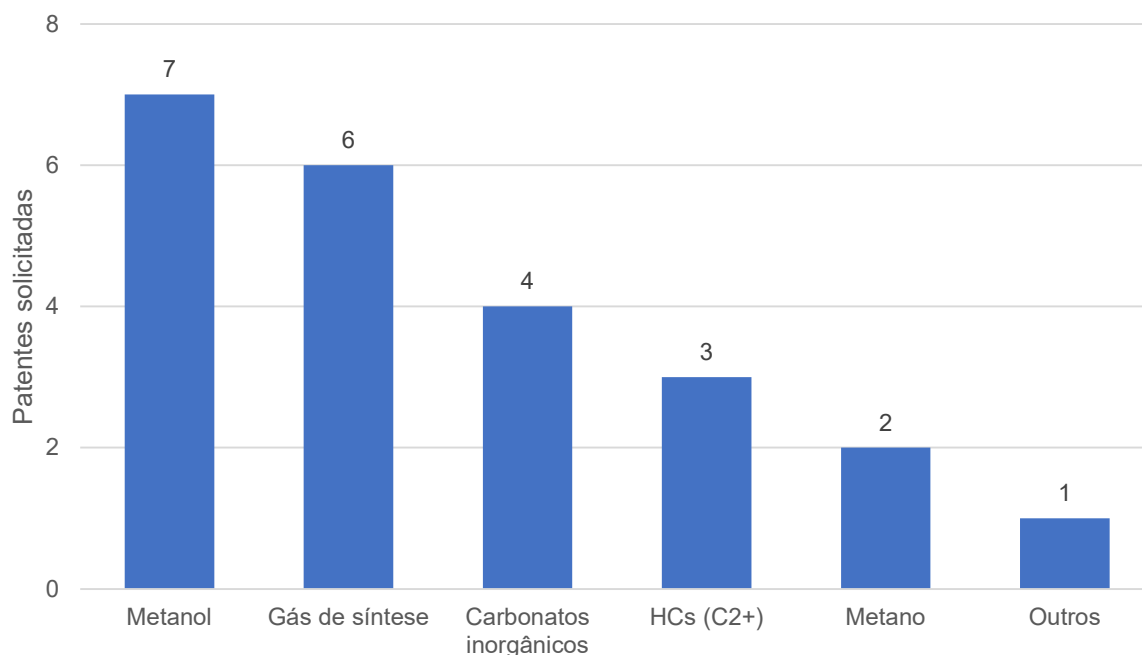


Figura 34. Análise micro de patentes solicitadas baseada na taxonomia de produtos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Conforme ilustra a Figura 34, em um estágio de médio prazo, as tecnologias que envolvem a produção de metanol e gás de síntese a partir de CO<sub>2</sub> capturado são as que mais se destacam, com sete e seis patentes solicitadas, respectivamente. A exemplo, a produção de metanol em duas etapas, com captura e subsequente conversão, é uma das abordagens mais reportadas para tal produto, como é o caso do documento *“Coke oven gas coupled waste incineration power generation methanol preparation system”* (HOHAI UNIVERSITY, 2021), no qual os gases de combustão gerados em um sistema de incineração de resíduos urbanos são utilizados como carga em um sistema de captura de CO<sub>2</sub> e este convertido a metanol em uma etapa subsequente.

Uma abordagem de produção de gás de síntese a partir do CO<sub>2</sub> de grande destaque é a descrita no documento “*System and method for preparing synthesis gas by electrolyzing low-cost CO<sub>2</sub> in solid oxide electrolytic tank*” (NORTHWESTERN UNIVERSITY, 2020), no qual é utilizada uma célula eletrolítica de óxido sólido para captura e conversão direta do CO<sub>2</sub> em gás de síntese. Os carbonatos provenientes da mineralização do CO<sub>2</sub> capturado também são produtos de grande destaque, como é exemplificado pela utilização de resíduos industriais e urbanos ricos em cátions de metálicos como agente de mineralização presente na patente da Universidade Federal de Minas Gerais, “*Method for carbonating industrial and urban waste and regenerating reagents*” (2015).

A integração da captura de carbono com sua utilização também encontra espaço na produção de hidrocarbonetos, como é ilustrado na patente “*Integrated carbon capture and gas to liquids system*” (LYNC ENERGY, 2013), onde o CO<sub>2</sub> gerado em uma unidade de craqueamento é capturado e recirculado como agente de reforma. Por fim, a produção de metano também é uma das rotas reportadas pelos documentos, como ilustra a patente “*Device for synthesizing methane by utilizing renewable energy sources to drive carbon capture and hydrogen generation by water electrolysis*” (NINGBO UNIVERSITY, 2019).

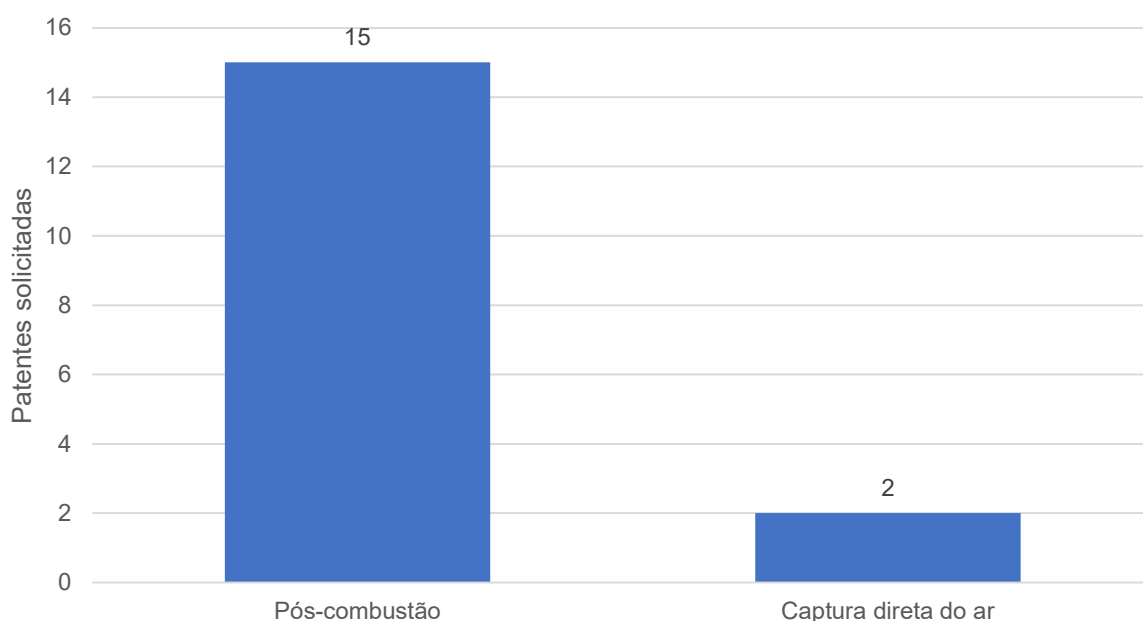


Figura 35. Análise micro de patentes solicitadas baseada na taxonomia de fonte de carbono no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Com quase 90% das patentes solicitadas referentes à fonte de CO<sub>2</sub>, os gases de pós-combustão são um grande destaque dentre os documentos analisados. Conforme já discutido, dentre os diferentes processos de combustão e captura direta possíveis, a captura pós-combustão possui a grande vantagem de não requerer grandes adaptações dos processos já existentes para ser implementada, uma vez que a corrente de saída do processo (os próprios gases de combustão) é utilizada como corrente de entrada em uma unidade de captura e conversão. A exemplo, um processo pouco usual é o demonstrado na patente "*Conversion of carbon dioxide from vehicle exhaust to liquid fuels and fuel additives*", da *Saudi Arabian Oil* (2019), onde é proposto a instalação de uma unidade de captura de CO<sub>2</sub> em veículos que, então, seria utilizado como fonte de carbono na produção de combustíveis líquidos em uma unidade de conversão centralizada.

Outra abordagem promissora capaz de reduzir a concentração de dióxido de carbono na atmosfera, a captura direta do ar é representada por duas patentes solicitadas, como é o exemplo da já discutida "*Novel approach to cost effective carbon capture from air by producing carbon negative water*" (CARBON CAPTURE, 2021), onde um processo DAC contínuo baseado em adsorção-dessorção com reatores paralelos operando alternadamente nos modos de adsorção e dessorção é apresentado.

A análise micro de processos foi feita seguindo a metodologia proposta anteriormente, de forma a analisar a natureza das tecnologias de captura e conversão separadamente. A Figura 36 ilustra as tecnologias de captura abordadas em processos *on-site* presentes nas patentes solicitadas analisadas.

A partir da Figura 36, é possível observar a forte tendência no desenvolvimento de processos de captura baseados na absorção do gás. Por exemplo, a patente "*Blast furnace gas trapping and recovering CO<sub>2</sub> – Production method for converter steelmaking*", da *Shanxi Taigang Stainless Steel* (2021), onde o sistema de captura de CO<sub>2</sub> é baseado na absorção em solução de aminas. Em segundo lugar, processos utilizando materiais adsorventes também são reportados, como é o caso do documento "*A novel approach to cost-effective carbon capture from air by producing carbon-negative water*", da *Carbon Capture* (2021), onde a

captura do CO<sub>2</sub> diretamente do ar é realizada através de adsorventes à base de zeólitas.

Além dos processos de absorção e adsorção, processos *on-site* com captura baseadas em processos de separação por membranas também se fazem presentes, com uma patente apenas, no documento “*Device for synthesizing methane by utilizing renewable energy sources to drive carbon capture and hydrogen generation by water electrolysis*” (NINGBO UNIVERSITY, 2019). Outras abordagens de captura, como células eletrolíticas de óxido sólido, se fazem presentes, como é o caso da patente da *Northwestern University* mencionada nesta seção.

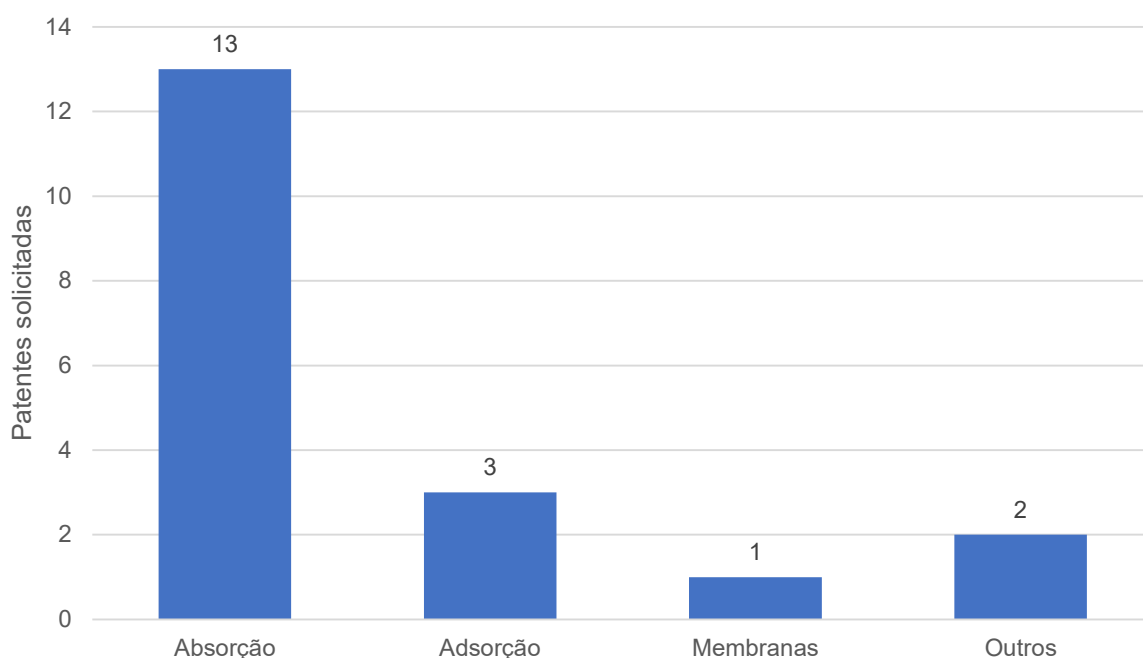


Figura 36. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de captura empregadas em processos *on-site* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Dentre os processos de transformação, a termoconversão é a que mais se destaca, como no caso da produção de metanol indicada na patente “*Renewable energy methanol synthesis system of thermal power plant*”, da *Mingyang Smart Energy* (2020). Em seguida, a eletroconversão é a segunda abordagem de conversão mais utilizada dentre os documentos analisados, tendo como maior destaque em inovação justamente a utilização de células eletrolíticas de óxido sólido já mencionadas. Por último, a mineralização também ganha menção no documento

“*Integrated system and method for capturing and utilizing carbon dioxide in flue gas*”, da Xi’an TPRI (2021), onde um tanque de solução de amônia é conectado à saída de uma unidade de captura de CO<sub>2</sub>, que segue para um cristalizador, gerando bicarbonato de amônio.

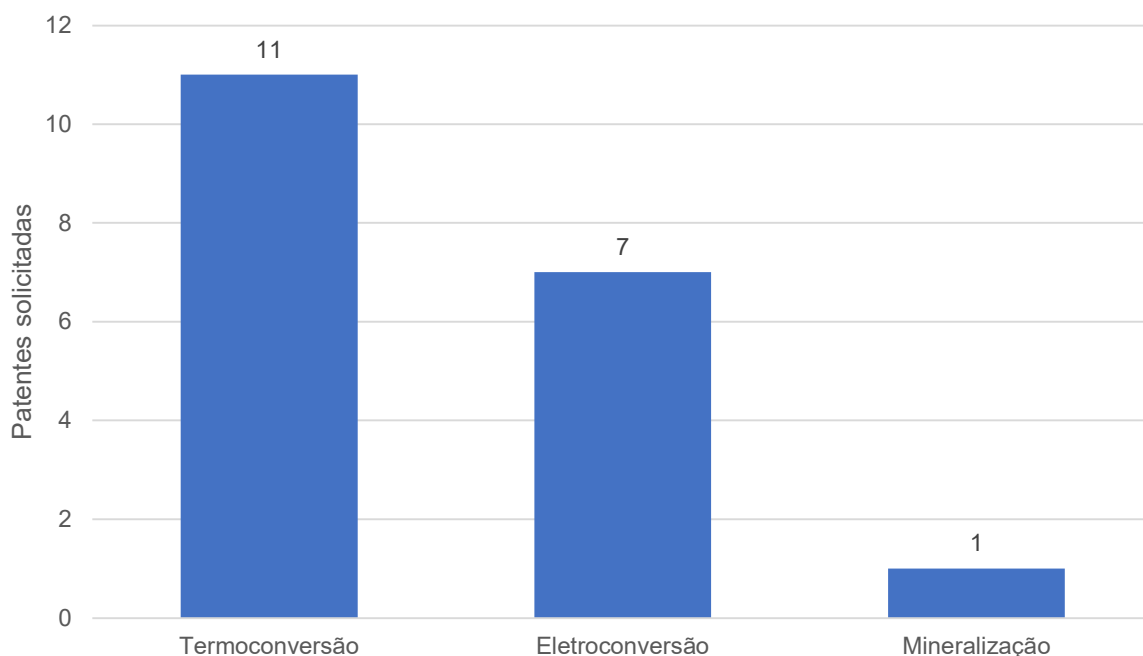


Figura 37. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos *on-site* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A Figura 38 indica em quais tecnologias de captura se baseiam os processos *in-situ* presentes nos documentos analisados. Em contraste com os processos *on-site*, os processos de absorção aqui apresentados estão intimamente ligados aos processos de mineralização do CO<sub>2</sub>, onde a captura e conversão em carbonatos inorgânicos acontece em uma única etapa. Um bom exemplo é o descrito na patente “*Mineral Carbonation*”, da australiana *Mineral Carbonation International* (2021), onde é utilizada uma solução alcalina de magnésio como agente de captura.

Seguindo, os processos de adsorção e membranas compõem as outras tecnologias de captura que se baseiam os processos *in-situ* estudados. O uso de minerais como trona é uma das inovações na produção de bicarbonato de sódio a partir do CO<sub>2</sub> capturado. Nesse processo, o mineral é utilizado como adsorvente, como é descrito na patente “*Integrated system for capturing CO<sub>2</sub> and producing*

*sodium bicarbonate (NaHCO<sub>3</sub>) from trona (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub>)*”, da *Universidad de Sevilla* (2018). A exemplo da utilização de membranas, a única patente “*Combined CO<sub>2</sub> capture and conversion method and system*” (UNIVERSITY OF SOUTH CAROLINA, 2015), descreve um sistema de membranas de separação eletroquímica que podem capturar seletiva e eficientemente o CO<sub>2</sub> de um gás de origem, por exemplo, um gás de combustão.

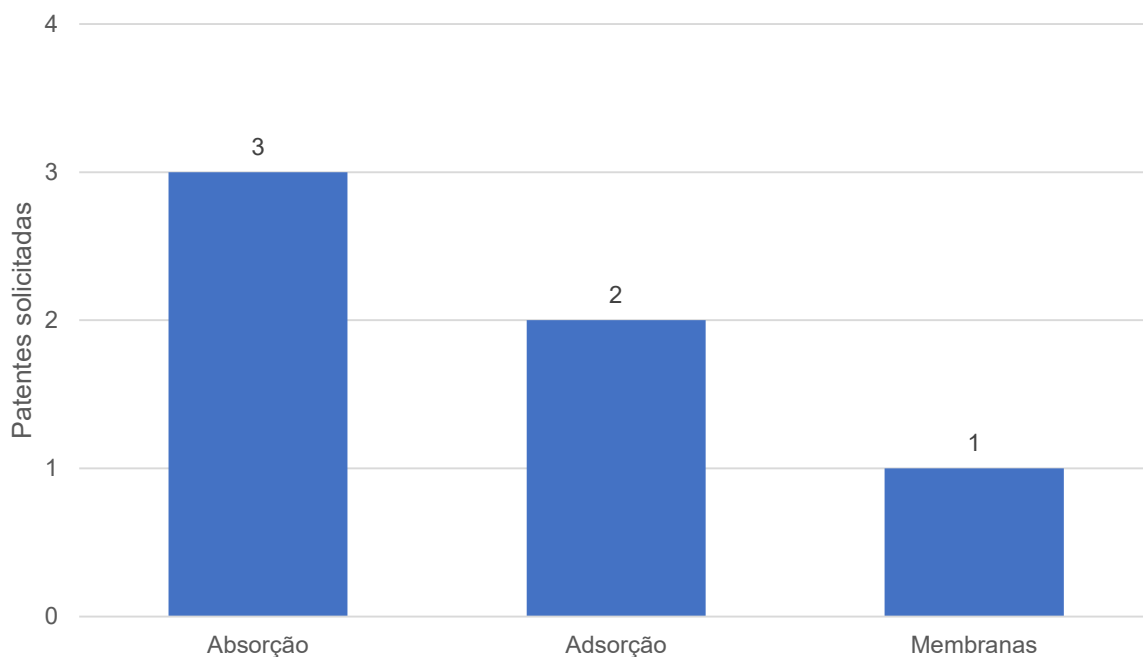


Figura 38. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de captura empregadas em processos *in-situ* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Quanto às tecnologias de conversão presentes nos processos *in-situ* estudados, conforme já adiantado, a mineralização é o grande destaque, com quatro patentes solicitadas. Em segundo lugar, temos empatadas a termo e eletroconversão, com uma patente cada, ilustradas, por exemplo, pelas patentes “*3D cage type high nitrogen containing mesoporous carbon nitride from diaminoguanidine precursors for CO<sub>2</sub> capture and conversion*”, da *Sabir Global Technologies* (2021) e “*Combined CO<sub>2</sub> capture and conversion method and system*”, da *University of South Carolina* (2015), respectivamente.



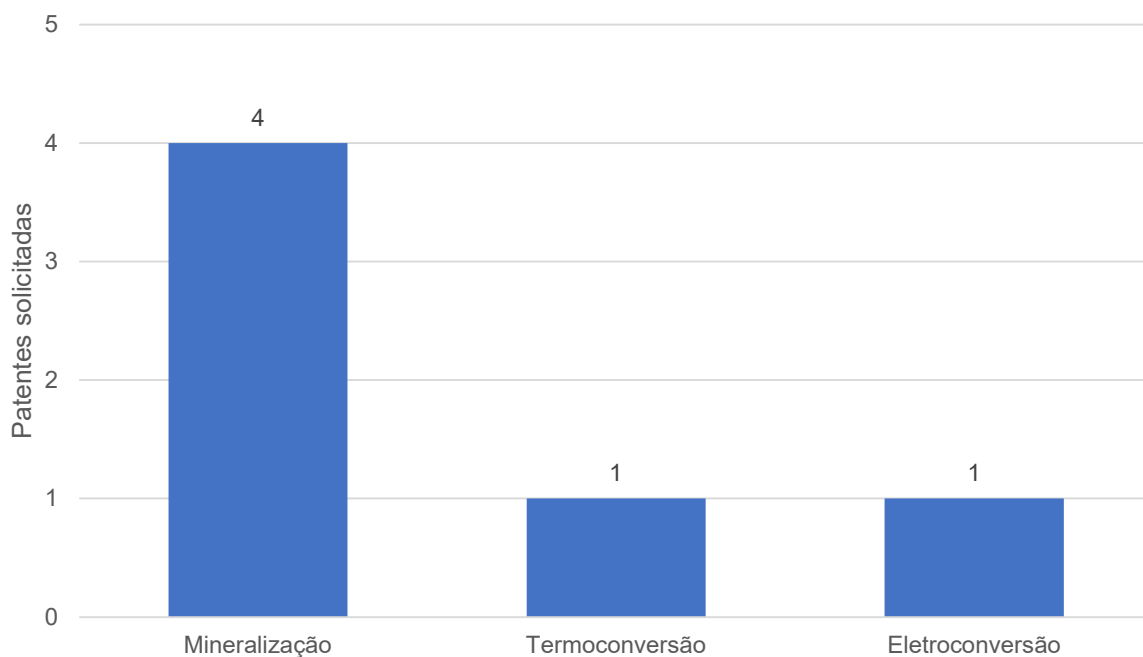


Figura 39. Análise micro de patentes solicitadas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos *in-situ* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

## 6.2. Patentes concedidas

### 6.2.1. Análise macro

Analogamente à análise de patentes solicitadas, a busca por patentes concedidas na plataforma *Patent Inspiration* foi realizada aplicando-se desta vez o filtro “*patents that are granted*” e resultou no total de 17 patentes concedidas no período entre janeiro de 2007 e dezembro de 2021. O mesmo tratamento de exclusão de documentos duplicados e fora do escopo do trabalho foi realizado.

A Figura 40 representa a evolução temporal das patentes concedidas durante o período de análise. O comportamento do gráfico revela que há uma tendência crescente, com um pico de concessão de patentes relacionadas às tecnologias de integração de captura e utilização de carbono em 2020, seguido de uma queda registrada no ano seguinte. Além disso, observou-se que não há patentes relacionadas à integração de processos de captura e integração de carbono entre 2007 e 2013.

Apesar disso, ainda é possível inferir que as tecnologias de integração captura-utilização de CO<sub>2</sub>, encontra-se em ascensão no mercado e que pode

apresentar flutuações na sua evolução temporal, o que explica a queda de patentes concedidas em 2021. Ainda, é possível observar que houve uma queda, não esperada para este estágio temporal, uma vez que o sigilo patentário de 18 meses não se aplica para patentes já concedidas. Em outras palavras, a queda observada nos dois últimos anos pode ser justificada pela queda na concessão de patentes e não pelo sigilo.

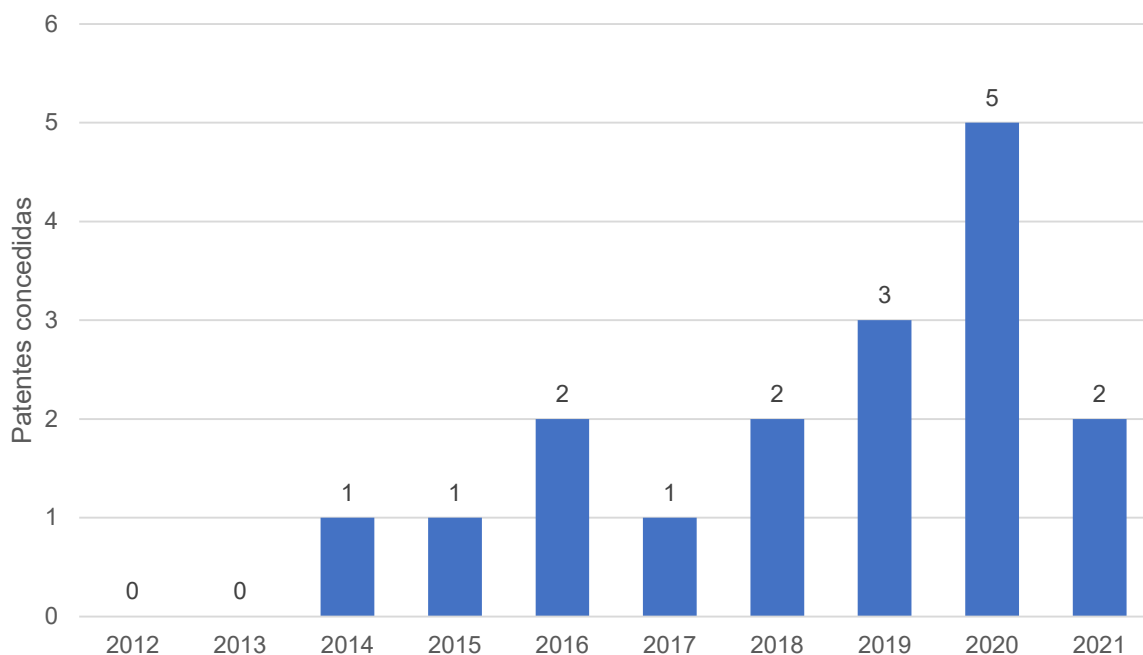


Figura 40. Evolução temporal de patentes concedidas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A análise de distribuição regional permite constatar que, mesmo em uma escala temporal de curto prazo, o pioneirismo dos dois territórios com mais emissões de CO<sub>2</sub> no mundo acerca do tema continua. Combinados, China e Estados Unidos representam cerca de 53% das patentes concedidas relacionadas ao desenvolvimento de processos de integração de captura e utilização de carbono. Conforme já discutido, ambos os países, que são signatários do Acordo de Paris, estão empenhados em reduzir suas emissões de carbono e têm investido em tecnologias que visam fazer da captura do carbono uma tecnologia viável em larga escala em um futuro próximo, sendo o ICCU uma inovação nesse ramo.

Logo em seguida, a Coreia do Sul aparece concluindo o Top 3, e sua posição é reflexo dos ensaios do governo na tomada de medidas mais ambiciosas para

diminuir sua dependência de carvão. Além disso, o Canadá faz-se presente na quarta colocação e sua posição pode estar atrelada ao pioneirismo do país no que se refere à captura de carbono. Em 2014, a primeira usina de captura e armazenamento de carbono em larga escala do mundo, localizada em Estevan, na província canadense de Saskatchewan, foi inaugurada pela *SaskPower*, em uma termelétrica de carvão não renovável (PRESSE, 2014).

Os sete territórios que mais tiveram patentes concedidas durante o período de análise estão listados na Figura 41.

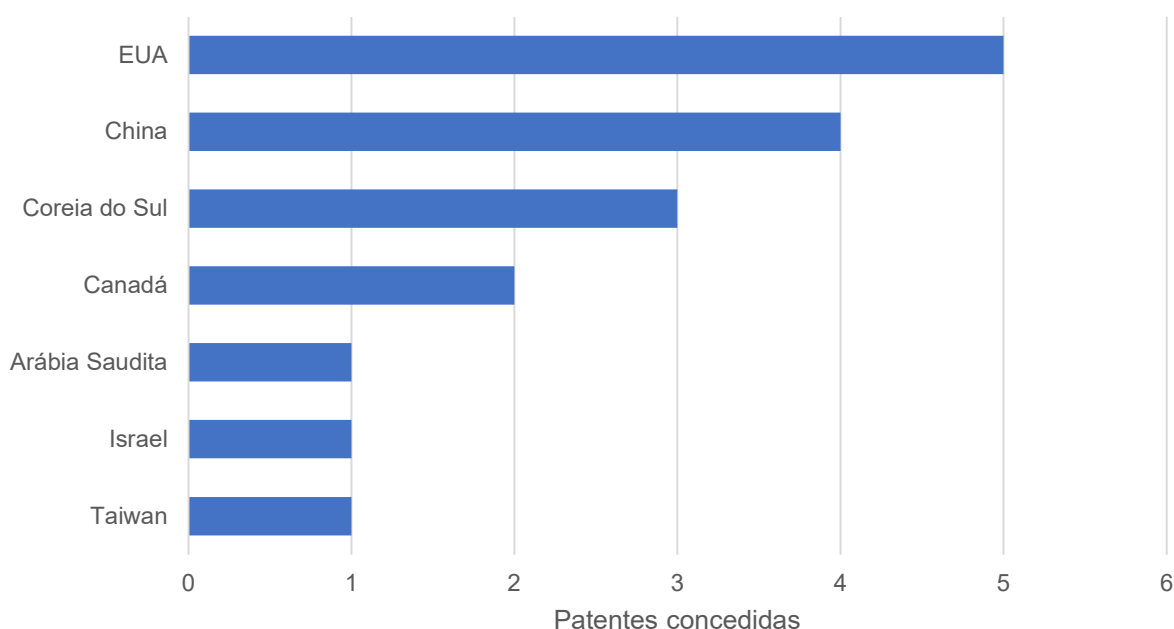


Figura 41. Principais países em número de patentes concedidas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A Figura 42 apresenta a distribuição do perfil das instituições nas quais tiveram concessão de patentes, sendo 48% empresas, 37% universidades e 16% institutos de pesquisa. Assim, apesar do domínio de empresas na concessão de patentes, a presença de instituições acadêmicas ainda é forte no desenvolvimento de tecnologias a serem aplicadas a curto prazo, fato este que confirma o, ainda, baixo grau de maturidade destas tecnologias analisadas.

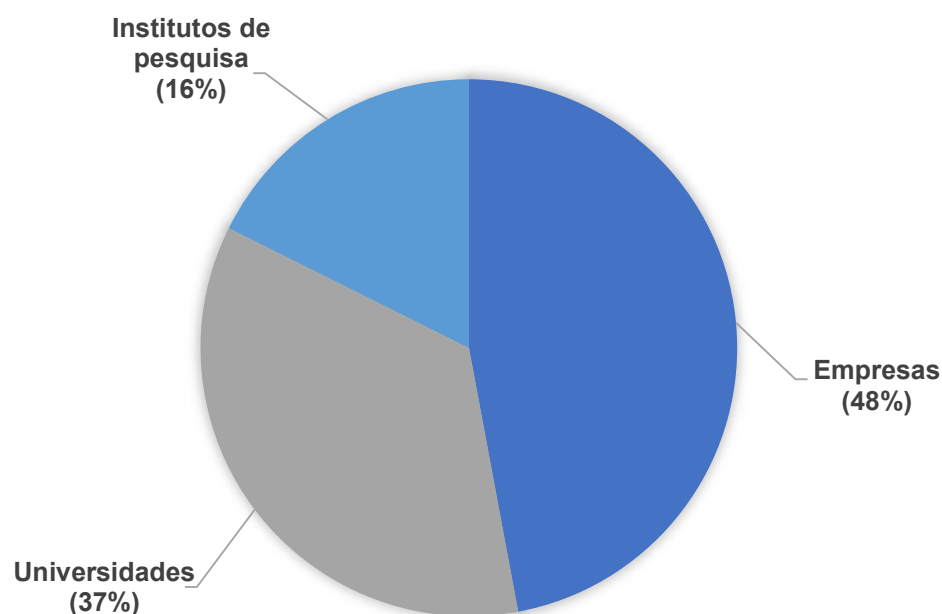


Figura 42. Principais tipos de instituições a receberem concessão patentária entre 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Dentre os 17 documentos selecionados, com exceção da empresa norte-americana *ExxonMobil*, não houve nenhuma instituição que apresentasse mais de uma patente concedida. Dentre as instituições analisadas, destacam-se universidades dos EUA, como a *Ohio State University*, da China, como a *Guangdong University of Technology* e Canadá, como a *Ontario Tech University*. Além de empresas do setor privado como a canadense *CarbonCure Technologies* e a sul-coreana *Daewoo Engineering & Construction*, que também marcam presença no cenário analisado.

### 6.2.2. Análise meso

As patentes concedidas também foram classificadas a nível meso, seguindo as mesmas cinco taxonomias apresentadas na seção anterior. A partir da Figura 43, é possível constatar a grande relevância da taxonomia de produtos neste caso, onde todas os documentos recuperados apresentam algum processo de geração de produto a partir do CO<sub>2</sub> capturado. A exemplo, a patente “*Systems, methods and devices for the capture and hydrogenation of carbon dioxide with thermochemical Cu-Cl and Mg-Cl-Na/K-CO<sub>2</sub> cycles*” (UNIVERSITY OF ONTARIO, 2016) combina

ciclos termoquímicos para captura de CO<sub>2</sub> e posterior geração de produtos da hidrogenação do gás capturado.

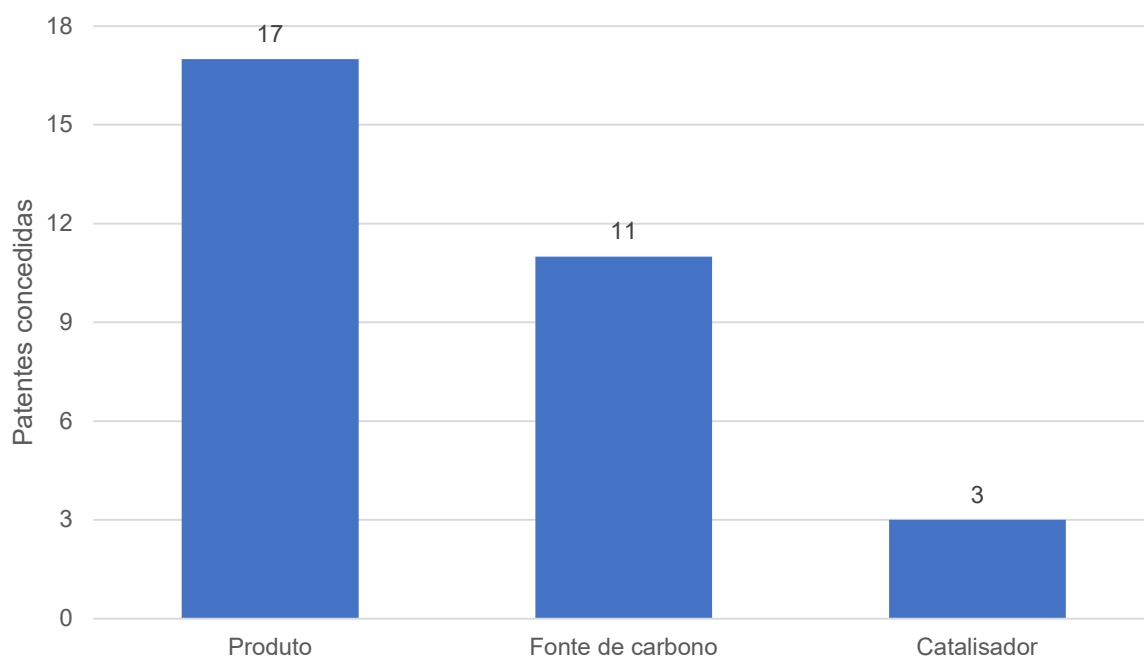


Figura 43. Análise meso de patentes concedidas seguindo as taxonomias propostas no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Novamente, a taxonomia de fonte de carbono é um grande destaque, reflexo da importância do processo gerador do gás no projeto de um sistema de integração. Foram 11 patentes relacionadas à fonte de CO<sub>2</sub>, representando cerca de 65% do total de patentes concedidas analisadas. Em seguida, a taxonomia de catalisadores, com três patentes analisadas, número relativamente maior que o registrado durante a análise de patentes solicitadas, indicando um avanço no desenvolvimento de sistemas catalíticos para ICCU em um horizonte a curto prazo, com dois materiais reportados para a síntese de carbonatos orgânicos, por exemplo, "*ionic liquid functionalized metal porphyrin-based porous organic polymer heterogeneous catalyst and preparation method and application thereof*", da GUANDONG UNIVERSITY (2021) e um fotocatalisador à base de óxido de titânio para síntese de metanol, apresentado em "*Carbon dioxide capture method using a alcohol converting system*", da HANSEO UNIVERSITY (2016).

Ainda, como nas análises de bibliometria e patentometria já apresentadas, as patentes concedidas também foram analisadas quanto à sua natureza de processo. Desta vez, conforme é possível observar na Figura 44, os processos *in-situ* são predominantes na escala de tempo representada pelos documentos da análise em questão. Contudo, diferentemente da análise de artigos, onde o mesmo resultado fora observado, os processos *in-situ* aqui observados não constituem de processos de conversão de maior complexidade, como a conversão em metano outrora observada. Uma melhor análise dos processos de integração observados durante a análise de patentes concedidas será realizada na próxima seção.

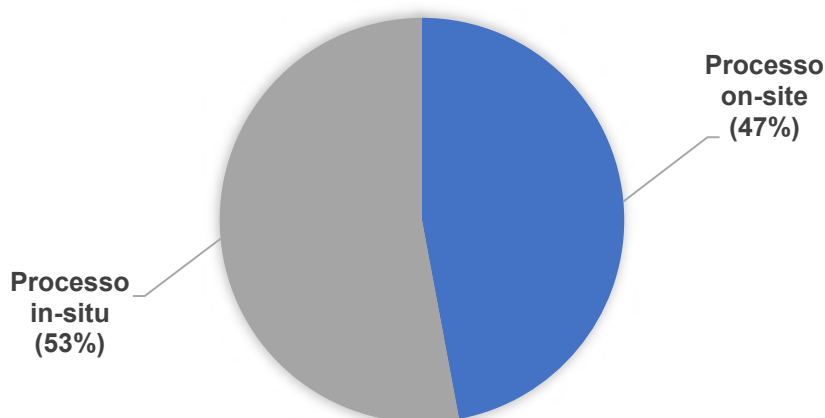


Figura 44. Análise meso de patentes concedidas para as taxonomias de processos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

### 6.2.3. Análise micro

A análise micro das patentes concedidas foi feita utilizando as mesmas taxonomias propostas na análise das solicitadas. Novamente, devido ao baixo número de patentes relatando o desenvolvimento de materiais catalíticos e, considerando que a discussão deste tópico foi realizada durante a análise meso da taxonomia correspondente, optou-se por não apresentar a análise micro de catalisadores nesta seção. A Figura 45 ilustra a distribuição de produtos obtidos por processos de ICCU em patentes concedidas ao longo dos últimos 15 anos.

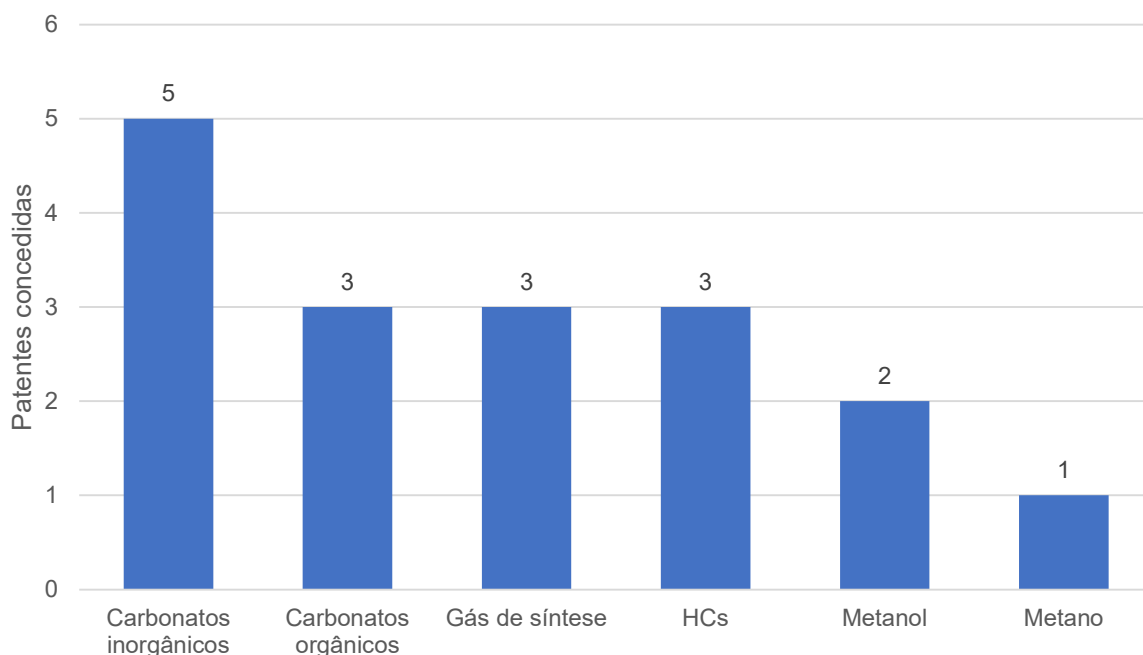


Figura 45. Análise micro de patentes concedidas baseada na taxonomia de produtos no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Conforme podemos observar, a concessão de patentes relacionadas com a produção de carbonatos inorgânicos foi predominante no período de análise, com cinco patentes retornadas. De fato, conforme discutido anteriormente, a mineralização do CO<sub>2</sub> produzido nos mais diferentes processos industriais através de soluções alcalinas é uma das formas mais antigas e simples de captura e conversão de carbono utilizada. Um dos processos que mais se destacam é o desenvolvido pela canadense *CarbonCure*, descrito na patente de título “*Integrated carbon dioxide capture*” (2015). No documento, os autores descrevem um método de sequestro de dióxido de carbono proveniente dos gases industriais de instalações de produção de cimento, onde o gás é incorporado em materiais de construção.

Empatados em segundo lugar, a produção de carbonatos orgânicos, gás de síntese e hidrocarbonetos também ganham destaque, com três patentes reportadas cada. A exemplo temos a patente “*Method for direct conversion of carbon dioxide to dialkyl carbonates using ethylene oxide as feedstock*” (E3TEC, 2021), onde o dióxido de carbono, que pode ser recuperado por uma membrana ou adsorvente sólido, é subsequentemente convertido em um intermediário hidroxi-etil-metilcarbonato por

reação com óxido de etileno e metanol, o intermediário é posteriormente reagido com metanol, produzindo dimetil carbonato.

Ilustrando a produção de gás de síntese, tem-se a patente de título “*Integrated carbon capture and chemical production using fuel cells*”, da norte-americana *ExxonMobil* (2014), onde dentro os vários *claims*, os autores descrevem um sistema que consiste de uma célula de combustível de carbonato fundido, com produção aumentada de gás de síntese ou hidrogênio enquanto também reduz ou minimiza a quantidade de CO<sub>2</sub> que sai da célula de combustível na corrente de exaustão do cátodo. Isso pode permitir uma maior eficiência da produção de gás de síntese ao mesmo tempo em que gera energia elétrica. A produção de hidrocarbonetos também ganha destaque dentre as principais abordagens para conversão do CO<sub>2</sub> capturado em produtos de maior valor, como é o caso da patente “*System and process for the production of renewable fuels and chemicals*” (DIOXIDE MATERIALS, 2019), onde o CO<sub>2</sub> é convertido a monóxido de carbono e, combinado com uma unidade de produção de hidrogênio renovável, é capaz de produzir gasolina ou diesel sintéticos.

A produção de metanol ganha espaço no quinto lugar, como é o caso da patente “*Intermittent carbon dioxide capture and conversion coupling device*” (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY, 2020). Seguindo, a produção de metano é reportada em apenas uma patente, “*Integration of carbon dioxide absorption and water electrolysis into methanation*”, da israelense *Standard Carbon*, de 2020.

Assim como nas duas primeiras análises, a Figura 46 confirma o destaque dos gases de combustão como a fonte de CO<sub>2</sub> preferencial no desenvolvimento de processos de integração, seguido da captura direta do ar, que apesar de apenas duas patentes concedidas, já começa a figurar como uma fonte alternativa de CO<sub>2</sub> a ser aplicado nesses processos.

Além disso, uma vez feita a análise tanto dos documentos solicitados quanto concedidos, fica evidente a baixa maturidade tecnológica de outros processos de combustão, como é o caso da oxi-combustão, que não esteve presente em nenhum documento nas duas análises patentárias. Esta, ainda caracterizada pela presença



de desvantagens significativas ao longo do processo, tanto do ponto de vista econômico quanto técnico, principalmente na etapa de obtenção do oxigênio puro.

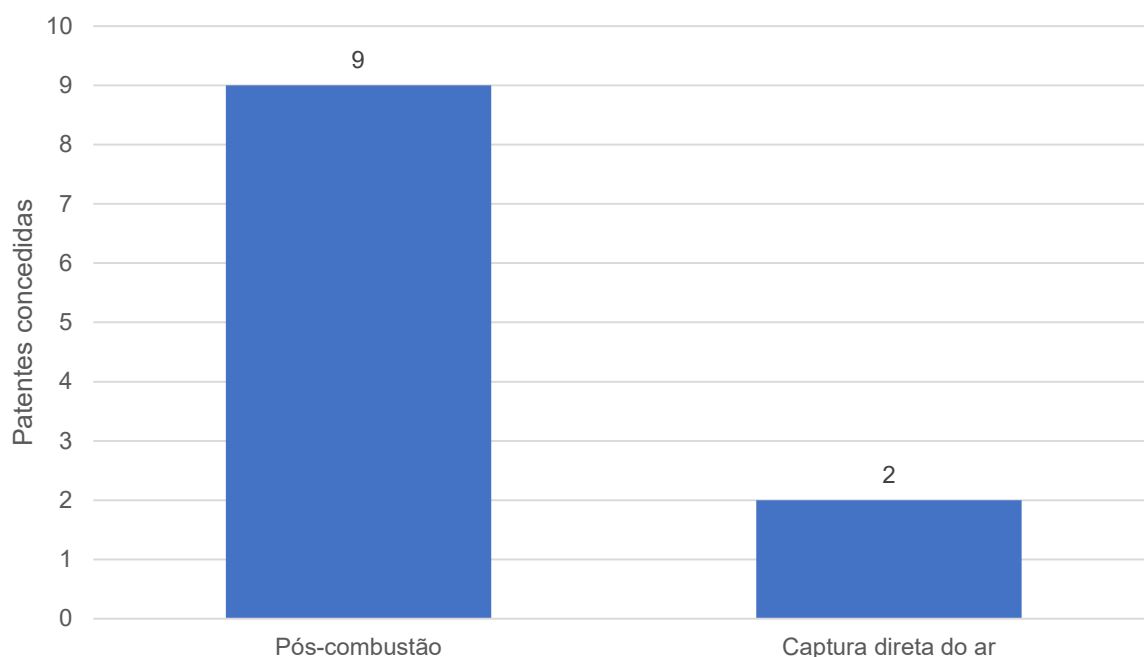


Figura 46. Análise micro de patentes concedidas baseada na taxonomia de fonte de carbono no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A análise micro das 17 patentes concedidas foi realizada seguindo as mesmas taxonomias propostas na seção anterior, para as patentes solicitadas. A Figura 47 ilustram as principais tecnologias de captura empregadas nos processos *on-site* com concessão de patentes. Neste caso, existe um empate, com tecnologias de absorção e adsorção correspondendo a três patentes concedidas cada, seguidas das duas patentes concedidas para a *ExxonMobil* baseadas em célula de combustível de carbonato fundido.

Não diferente dos outros estágios analisados, a curto prazo, as tecnologias de absorção utilizando solventes continuam sendo as mais utilizadas, como é o caso do documento anteriormente citado, “*Integration of carbon dioxide absorption and water electrolysis into methanation*”, da israelense *Standard Carbon* (2020), que se utiliza de tecnologias como *Selexol* e *Sulfinol* para garantir a captura do gás no seu processo. Os processos de adsorção, podem ser representados pelo documento “*Integrated carbon capture and converison for production of syngas*”, da *Texas A&M*

University (2019), onde a captura do CO<sub>2</sub> do ar é realizada através da adsorção em zeólita 13X.

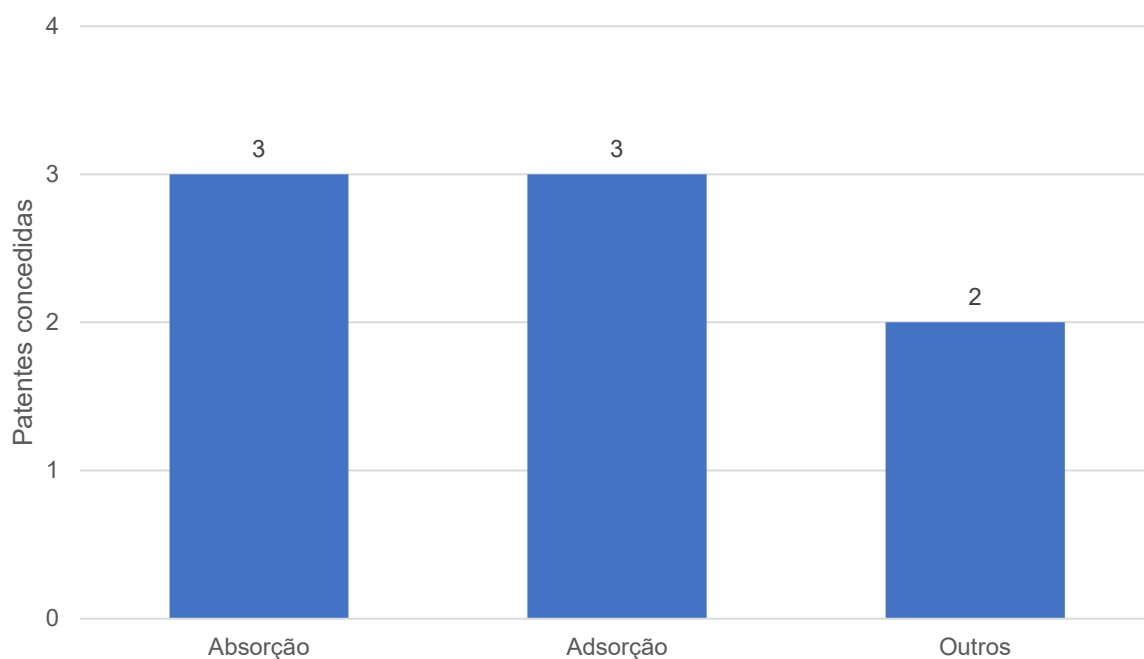


Figura 47. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de captura empregadas em processos *on-site* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

A conversão do CO<sub>2</sub> capturado em processos *on-site* é liderada pela termoconversão, com cinco patentes concedidas, seguida da eletroconversão, com três patentes. A transformação do CO<sub>2</sub> capturado é bem ilustrada pela patente da *Texas A&M University*, citada no parágrafo anterior, onde acontece uma reação de reforma a seco do metano, enquanto que a eletroconversão pode ser ilustrada pelo documento “*Intermittent carbon dioxide capture and conversion coupling device*” (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY, 2020).

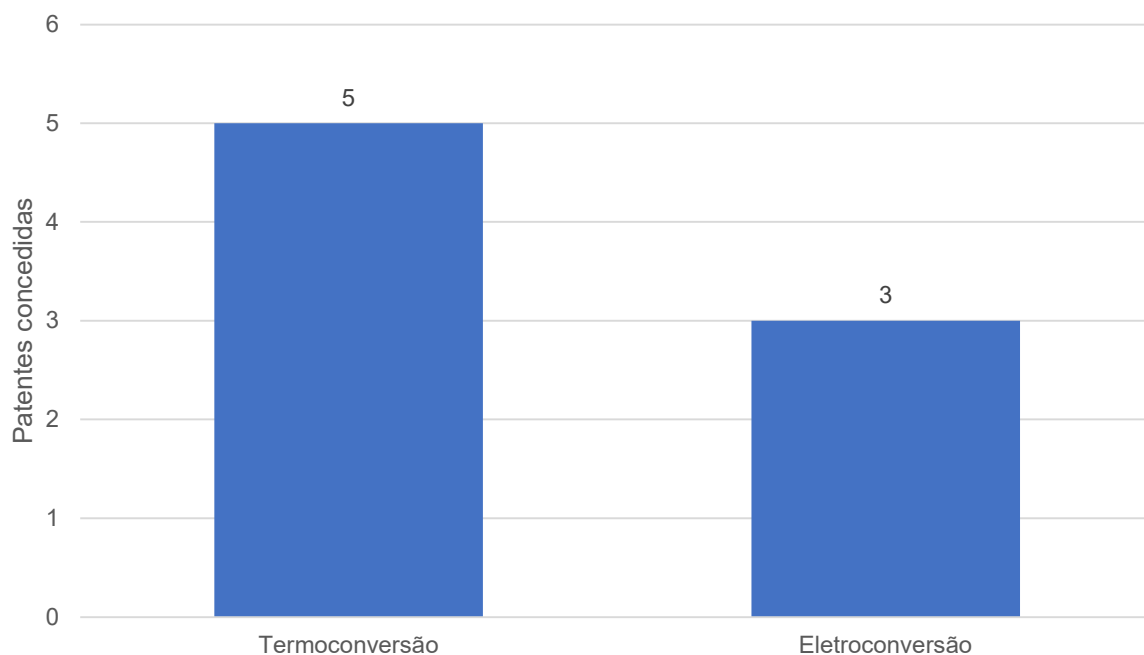


Figura 48. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos *on-site* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

O grande destaque das tecnologias de captura em processos *in-situ*, a curto prazo, vem das tecnologias baseadas na absorção do CO<sub>2</sub>, que, assim como nas patentes solicitadas, encontram espaço em processos de mineralização do gás. Neste caso, os processos de absorção em soluções alcalinas podem ser bem exemplificados pela patente da *Saudi Arabian Oil* (2019), “*Simultaneous cement enhancement and carbon dioxide utilization by mounting a carbon dioxide capture system onboard a concrete mixer vehicle*”, onde o gás de exaustão de um caminhão betoneira é simultaneamente capturado e incorporado na produção de concreto dentro do próprio veículo.

A captura por adsorção ou membranas pode ser representada pela patente a “*Method for direct conversion of carbon dioxide to dialkyl carbonates using ethylene oxide as feedstock*” (E3TEC, 2021), onde o processo sugere a captura do dióxido de carbono através de ambos processos, justificando também a soma dos resultados das tecnologias de captura ser maior que o número de processos *in-situ* em si.

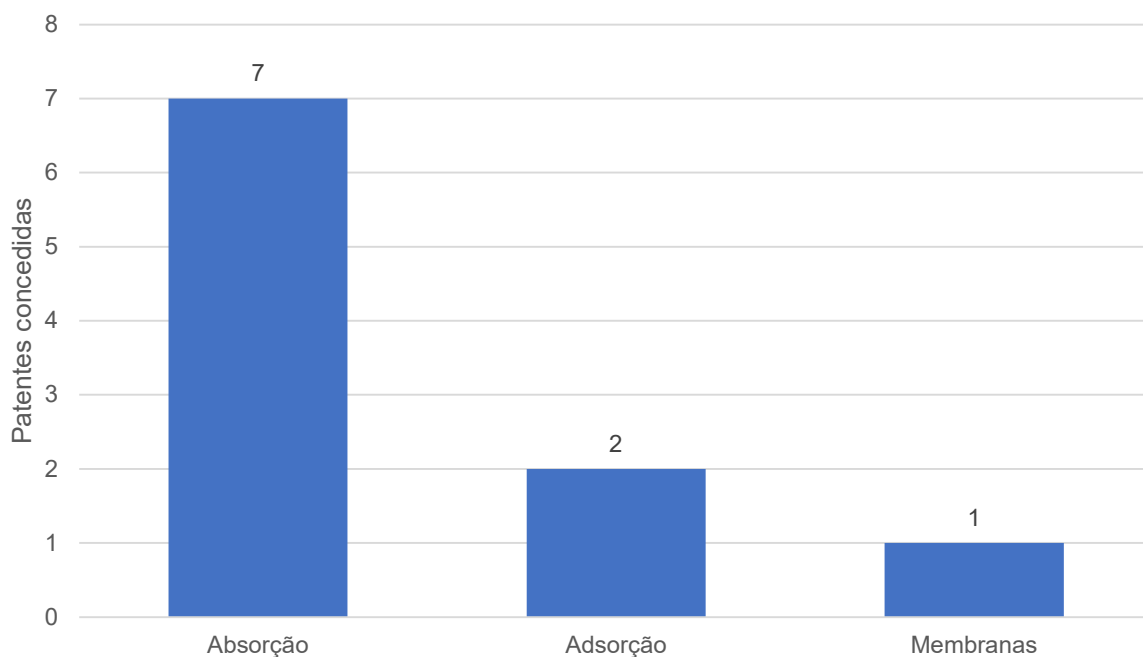


Figura 49. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de captura empregadas em processos *in-situ* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

Por fim, a alta maturidade tecnológica dos processos de integração que se relacionam com a mineralização do gás fica evidenciada pela Figura 50, com cinco patentes concedidas. Dentre estas, tem-se como grande destaque o processo realizado pela *Carbon Cure* em suas plantas no Canadá, representado pela patente já mencionada “*Integrated carbon dioxide capture*”. Seguindo, a termoconversão é bem representada pela patente, também já mencionada, “*Ionic liquid functionalized metal porphyrin-based porous organic polymer heterogeneous catalyst and preparation method and application thereof*”, da GUANDONG UNIVERSITY (2021), onde um catalisador heterogêneo de polímero orgânico poroso à base de porfirina metálica é empregado. A fotoconversão também encontra sua primeira e única menção dentre todas as patentes analisadas no documento “*Carbon dioxide capture method using a alcohol converting system*”, da HANSEO UNIVERSITY (2016).

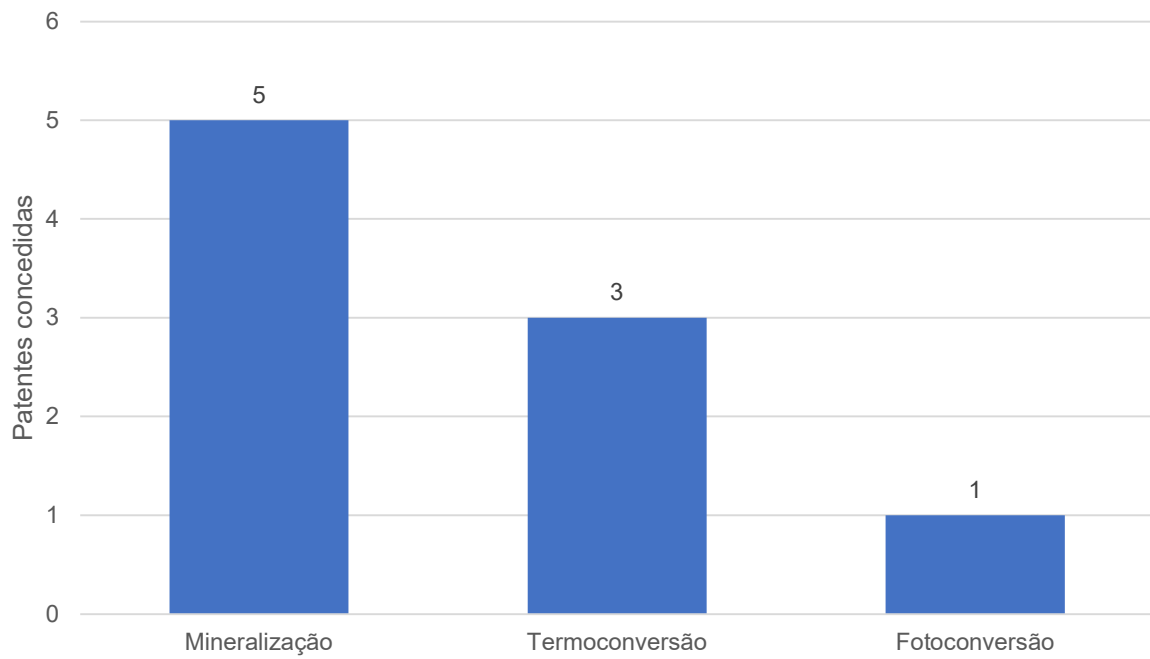


Figura 50. Análise micro de patentes concedidas referente às tecnologias de conversão empregadas em processos *in-situ* no período de 2007 a 2021.

Fonte: Elaboração própria.

## 7. CONCLUSÃO

### 7.1. Conclusão

A partir das análises dos documentos retornados pela busca realizada nas duas bases de dados utilizadas no presente estudo, foi possível estabelecer as tendências tecnológicas acerca do tema de integração de tecnologias de captura e utilização de CO<sub>2</sub>. A análise temporal de artigos, documentos estes que representam um estágio temporal a longo prazo, indica um acelerado crescimento da pesquisa com relação ao tema, liderado principalmente por universidades e institutos de pesquisa. Em estágios de médio e curto prazo, representados por patentes solicitadas e concedidas, respectivamente, o tema demonstra um relativo crescimento, apesar do baixo número de documentos impactar em flutuações ao longo dos últimos 15 anos. Ainda, o depósito de patentes é predominantemente realizado por empresas do setor privado, contudo, a influência das universidades no registro desses documentos ainda é expressiva, indicando uma característica ainda introdutória do tema.

A distribuição territorial mostra que, em todos os estágios temporais analisados, os documentos são majoritariamente publicados pelos dois principais emissores do mundo, China e Estados Unidos, que representam mais de 50% do total de documentos analisados para cada análise.

Com relação aos produtos obtidos a partir do CO<sub>2</sub> capturado, a curto e médio prazo ainda é observado uma forte influência de processos mais simples, principalmente a transformação do gás em carbonatos inorgânicos. Durante a análise de patentes concedidas, a produção destes materiais inorgânicos figurou como principal rota de valorização do gás capturado. Seguindo a escala temporal, a transformação do CO<sub>2</sub> em produtos de maior complexidade e valor, como o metanol e o gás de síntese começa a encontrar espaço a médio prazo, como observado na análise de patentes solicitadas. Enquanto que, visando a valorização energética do gás, o metano é o principal produto de interesse a longo prazo, indicado pela análise de artigos.

A fonte de CO<sub>2</sub> é dominada pela pós-combustão, em todas as análises apresentadas, alavancada principalmente pela relativa facilidade de implantação de sistemas de captura de gases de combustão, apesar da baixa concentração de CO<sub>2</sub> ser uma desvantagem dessa abordagem. Outro destaque é a captura direta do ar, que começa a ganhar espaço, mesmo a curto prazo. Com relação ao uso de catalisadores, a termoconversão, utilizando catalisadores metálicos ou organicamente estruturados, é uma tendência a curto e médio prazo, enquanto que materiais mais complexos, como materiais bifuncionalizados e eletro e fotocatalisadores são esperados de serem utilizados a longo prazo.

Com relação à abordagem de integração presente nos documentos analisados, os processos *in-situ* são predominantes a curto prazo, representando 53% das patentes concedidas retornados na busca. Por outro lado, a análise de patentes solicitadas demonstra uma transição a médio prazo, com 76% dos documentos analisados referentes a processos *on-site*. Já em um estágio temporal a longo prazo, processos *in-situ* com a produção de produtos mais complexos, como metano e metanol, são predominantes, com 70% dos artigos analisados correspondendo a esta abordagem de integração.

Para processos *on-site*, a longo prazo, espera-se o aprimoramento de variáveis de processo, principalmente em sistemas de produção de metanol a partir do CO<sub>2</sub> capturado por soluções de aminas. A curto e médio prazo, além de sistemas como os mencionados anteriormente, a produção de carbonatos orgânicos e gás de síntese também é esperada, novamente, pelo acoplamento de torres de absorção com processos de transformação. Em relação aos processos *in-situ*, a longo prazo espera-se o desenvolvimento de sistemas baseados em materiais bifuncionalizados, capazes de adsorver e converter o CO<sub>2</sub> em produtos de maior aplicabilidade, como o metano e também a elucidação dos mecanismos envolvidos em reações diretas de eletro e fotoconversão do CO<sub>2</sub>, principalmente em produtos mais leves, como o CO e o ácido fórmico. Enquanto que, para um horizonte de curto e médio prazo, a mineralização do gás capturado e posterior incorporação em materiais, como os do setor de construção civil, é uma forte tendência.

## **7.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Como sugestão para trabalhos futuros, a elaboração de um *roadmap* tecnológico que permita estabelecer uma representação visual que interrelacione as informações obtidas a partir dos estudos prospectivos aqui representados. O documento reconhece os principais players envolvidos e parâmetros-chave do mercado ao longo do tempo. Desta forma, a produção do *roadmap* auxiliará a identificar janelas de oportunidade e prioridades para esforços de pesquisa e desenvolvimento, inovação, exploração da propriedade intelectual e do aprimoramento tecnológico.



## REFERÊNCIAS

AGHAJANIAN, S., *et al.* Integration of a Calcium Carbonate Crystallization Process and Membrane Contactor-Based CO<sub>2</sub> Capture. **Separation and Purification Technology**, vol. 274, p. 119043. 2021.

AGHAJANIAN, S., *et al.* Dynamic modeling and semibatch reactive crystallization of calcium carbonate through CO<sub>2</sub> capture in highly alkaline water. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 38, p. 366–74. 2020.

AHLERT, I.; CÂMARA, E. **Patentes – Proteção na Lei de Propriedade Industrial**. Rio de Janeiro: Editora Atlas, 2019.

AL-HAMED, K. H. M., *et al.* Development and Optimization of a Multigeneration Geothermal and Solid-Oxide Fuel Cell-Based Integrated System with Carbon Capturing. **Applied Thermal Engineering**, vol. 205, p. 118037. 2021.

ALIBRAHIM, H. A., *et al.* Conceptual Design of Syngas Production by the Integration of Gasification and Dry-Reforming Technologies with CO<sub>2</sub> Capture and Utilization. **Energy Conversion and Management**, vol. 244, p. 114485. 2021.

ALLESSI, C. C. **Análise Estatística e Geoestatística da Distribuição de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Rn e Microbiota em um Campo Petrolífero do Recôncavo Baiano (BA)**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PUC-Rio. Dissertação de Mestrado. 2011.

AL-MAMOORI, A., *et al.* Carbon capture and utilization update. **Energy Technology**, vol. 5, nº 6, p. 834–49. 2017.

ALPER, E.; OZGE, Y. O. CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**, vol. 3, nº 1, p. 109–26. 2017.

ARAÚJO, O. Q. F., *et al.* Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, vol. 17, p. 22–34. 2017.

ARESTA, M., *et al.* The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 3–4, p. 65–73. 2013.

ARTZ, J., *et al.* Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment. **Chemical Reviews**, vol. 118, nº 2, p. 434–504. 2018.

BAI, S., *et al.* Suppressing Dormant Ru States in the Presence of Conventional Metal Oxides Promotes the Ru-MACHO-BH-Catalyzed Integration of CO<sub>2</sub> Capture and Hydrogenation to Methanol. **ACS Catalysis**, vol. 11, nº 20, p. 12682–91. 2021.

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural gas processing with membranes: an overview. **Industrial Engineering Chemical Research**, vol. 47, nº 7, p. 2109–2121. 2008.

BEUTTLER, C., *et al.* The role of direct air capture in mitigation of anthropogenic greenhouse gas emissions. **Frontiers in Climate**, vol. 1, p. 10. 2019.

BORSCHIVER, S.; SILVA, A. L. R. **Technology roadmap – Planejamento estratégico para alinhar mercado-produto-tecnologia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2016.

BRASIL. **iNDC (Contribuição Nacionalmente Determinada)**. Ministério do Meio Ambiente, 2015. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/clima/grupo-executivo-sobre-mudanca-do-clima/grupo-executivo-sobre-mudan%C3%A7as-clim%C3%A1ticas/item/10570-indc-contribui%C3%A7%C3%A3o-nacionalmente-determinada.html>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2022.

CANONGIA, C.; ANTUNES, A. M. S. Technological foresight and technological scanning for identifying priorities and opportunities: the biotechnology and health sector. **Foresight**, vol. 8, nº 5. 2006.

CARBON CURE. **Innovative CO<sub>2</sub> Technologies**. 2021. Disponível em: <<https://www.carboncure.com/technologies/>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2022.

CARBON RECYCLING. **George Olah Renewable Methanol Plant: First Production of Fuel from CO<sub>2</sub> at Industrial Scale**. 2021. Disponível em: <<https://www.carbonrecycling.is/project-goplant>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2022.

CASSIA, R., *et al.* Climate change and the impact of greenhouse gasses: CO<sub>2</sub> and NO, friends and foes of plant oxidative stress. **Frontiers in Plant Science**, vol. 9, p. 273. 2018.

CHAGAS, J. A. O., *et al.* Synthesis, characterization, and CO<sub>2</sub> uptake of adsorbents prepared by hydrothermal carbonization of chitosan. **ACS Omega**, vol. 5, nº 45, p. 29520–29. 2020.

CHAI, K. H., *et al.* Effect of CO<sub>2</sub> Adsorbents on the Ni-based Dual-function Materials for CO<sub>2</sub> Capturing and in Situ Methanation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, vol. 67, nº 6, p. 998–1008. 2021.

CHAUVY, R., *et al.* Techno-Economic Feasibility and Sustainability of an Integrated Carbon Capture and Conversion Process to Synthetic Natural Gas. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 47, p. 101488. 2021.

CHEN, Z., *et al.* Rational design of novel catalysts with atomic layer deposition for the reduction of carbon dioxide. **Advanced Energy Materials**, vol. 9, nº 37, p. 1900889. 2019.

CHENG, Y., *et al.* Integrated Capture and Electroreduction of Flue Gas CO<sub>2</sub> to Formate Using Amine Functionalized SnO<sub>x</sub> Nanoparticles. **ACS Energy Letters**, vol. 6, nº 9, p. 3352–58. 2021.

CLIMATE WATCH. **Historical GHG Emissions**: banco de dados. Disponível em: <[https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end\\_year=2020&start\\_year=1990](https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2020&start_year=1990)>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2022.

CLIMATEWORKS. **As Global Stocktake Kicks Off at COP26, iGST Offers Tips for Assessing Progress**. 2021. Disponível em: <<https://www.climateworks.org/press-release/as-global-stocktake-kicks-off-at-cop26-igst-offers-tips-for-assessing-progress/>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2022.

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 9, p. 82–102. 2015.

DINIZ, E. M. Lessons from the Kyoto Protocol. **Ambiente & Sociedade**, vol. 10, nº 1, p. 27–38. 2007.

DOE. **Pre-Combustion Carbon Capture Research**. Office of Fossil Energy and Carbon Management, 2021. Disponível em: <<https://www.energy.gov/fecm/science-innovation/carbon-capture-and-storage-research/carbon-capture-rd/pre-combustion-carbon>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2022.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. **Greenhouse Gas Emissions: Understanding Global Warming Potentials**. United States Environmental Protection Agency, 2021. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2022.

GOYAL, A., *et al.* Competition between CO<sub>2</sub> reduction and hydrogen evolution on a gold electrode under well-defined mass transport conditions. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 142, nº 9, p. 4154–61. 2020.

GUNTERMANN, N., *et al.* Bio-Energy Conversion with Carbon Capture and Utilization (BECCU): Integrated Biomass Fermentation and Chemo-Catalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation for Bioethanol and Formic Acid Co-Production. **Green Chemistry**, vol. 23, n° 24, p. 9860–64. 2021.

HAN, N., *et al.* Promises of main group metal-based nanostructured materials for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate. **Advanced Energy Materials**, vol. 10, n° 11, p. 1902338. 2020.

HAN, Z., *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalysts with ordered mesoporous structure. **Journal of Catalysis**, vol. 396, p. 242–50. 2021.

HASSAN, M. F., *et al.* Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications – A comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 145, p. 104715. 2020.

HE, H., *et al.* A stable metal-organic framework featuring a local buffer environment for carbon dioxide fixation. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 57, n° 17, p. 4657–62. 2018.

HU, J., *et al.* Efficient Integration of CO<sub>2</sub> Capture and Conversion over a Ni Supported CeO<sub>2</sub>-Modified CaO Microsphere at Moderate Temperature. **Chemical Engineering Journal**, vol. 426, p. 130864. 2021.

HUANG, P., *et al.* Insights into Nickel-Based Dual Function Materials for CO<sub>2</sub> Sorption and Methanation: Effect of Reduction Temperature. **Energy & Fuels**, vol. 35, n° 24, p. 20185–96. 2021.

IEA. **About CCUS**. 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/about-ccus>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2022.

IEA. **Global Energy Review 2021**, Paris, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021>>. Acesso em: 24 de janeiro de 2022.

IEA. **Global Energy Review: CO<sub>2</sub> Emissions in 2021**, Paris, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2022.

INPI. **Perguntas frequentes: Patentes**. Ministério da Economia, 2008. Disponível em: <<https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/perguntas-frequentes/patentes>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2022.

INT. **Nota técnica 14: Prospecção tecnológica: Metodologias e experiências nacionais e internacionais**. Rio de Janeiro: INT, 2003.

IPCC. **Climate Change 2019: The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press. 2019.

JEONG-POTTER, C., *et al.* Feasibility Study of Combining Direct Air Capture of CO<sub>2</sub> and Methanation at Isothermal Conditions with Dual Function Materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 282, p. 119416. 2021.

JI, G., *et al.* Design of porous organic polymer catalysts for transformation of carbon dioxide. **Green Chemical Engineering**, vol. 3, nº 2, p. 96–110. 2022.

JIANG, X., *et al.* Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, vol. 120, nº 15, p. 7984–8034. 2020.

JO, S., *et al.* Coke-Promoted Ni/CaO Catal-Sorbents in the Production of Cyclic CO and Syngas. **Sustainable Energy & Fuels**, vol. 6, nº 1, p. 81–88. 2021.

KAWANAMI, H., *et al.* Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System. **Advances in Inorganic Chemistry**, vol. 70, p. 395–427. 2017.

KOBAYASHI, M. **Dry Syngas Purification Processes for Coal Gasification Systems**. Elsevier Science. 2021.

KOHL, A. L.; NELSEN, R. **Gas Purification**. Texas: Gulf Publishing Company. 1983.

KOROS, W. J. Evolving beyond the thermal age of separation processes: Membranes can lead the way. **AIChE Journal**, vol. 50, p. 2233–326. 2004.

LAMB, W. F., *et al.* A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. **Environmental Research Letters**, vol. 16, n° 7, p. 073005. 2021.

LAN, J., *et al.* A novel water-stable MOF Zn(Py)(Atz) as heterogeneous catalyst for chemical conversion of CO<sub>2</sub> with various epoxides under mild conditions. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 35, p. 216–24. 2020.

LE TREUT, H., *et al.* **Historical Overview of Climate Change Science**. In: IPCC 4RG. 2007.

LI, XIUKAI, *et al.* Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, vol. 429–430, p. 31–38. 2012.

LI, Y., *et al.* Covalent Organic Frameworks for Simultaneous CO<sub>2</sub> Capture and Selective Catalytic Transformation. **Catalysts**, vol. 11, n° 9, p. 1133. 2021.

LIN, X., *et al.* MOF-derived hierarchical hollow spheres composed of carbon-confined Ni nanoparticles for efficient CO<sub>2</sub> methanation. **Catalysis Science & Technology**, vol. 9, n° 3, p. 731–38. 2019.

LOPES, J. V. M., *et al.* Multi-Criteria Decision Approach to Select Carbon Dioxide and Hydrogen Sources as Potential Raw Materials for the Production of Chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 151, p. 111542. 2021.

LOPEZ-RODRÍGUEZ, S, *et al.* Elucidating the Role of the Metal Catalyst and Oxide Support in the Ru/CeO<sub>2</sub>-Catalyzed CO<sub>2</sub> Methanation Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 125, n° 46, p. 25533–44. 2021.

LUO, R., *et al.* Recent advances in CO<sub>2</sub> capture and simultaneous conversion into cyclic carbonates over porous organic polymers having accessible metal sites. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 8, nº 36, p. 18408–24. 2020.

LV, Z., *et al.* Efficient-and-Stable CH<sub>4</sub> Reforming with Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Utilization Using Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Sorbent. **Separation and Purification Technology**, vol. 277, p. 119476. 2021.

MA, X., *et al.* Metal Oxide-doped Ni/CaO Dual-function Materials for Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Conversion: Performance and Mechanism. **AIChE Journal**. 2021.

MAC DOWELL, N., *et al.* The role of CO<sub>2</sub> capture and utilization in mitigating climate change. **Nature Climate Change**, vol. 7, nº 4, p. 243–49. 2017.

MARCHESE, M., *et al.* CO<sub>2</sub> from Direct Air Capture as Carbon Feedstock for Fischer-Tropsch Chemicals and Fuels: Energy and Economic Analysis. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 46, p. 101487. 2021.

MARKETPLACE. **Sales of electric vehicles doubled in 2021**. 2022. Disponível em: <<https://www.marketplace.org/2022/02/03/sales-of-electric-vehicles-doubled-in-2021/>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2022.

MARKETSANDMARKETS. **Methanol Market**. 2016. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/methanol-market-425.html>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2022.

MENDIETA, L. F. F. **Estudo da absorção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> do gás combustível**. Departamento de Engenharia Química – UFRGS. Trabalho de conclusão de curso. 2011.

MEUNIER, N., *et al.* Alternative production of methanol from industrial CO<sub>2</sub>. **Renewable Energy**, vol. 146, p. 1192–203. 2019.



MONDAL, M. K., *et al.* Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review. **Energy**. 2012.

MURDOCK, C. R., *et al.* Direct capture of CO<sub>2</sub> from ambient air. **Chemical Reviews**, vol. 116, nº 19, p. 11840–76. 2016.

MUSTAFA, A., *et al.* Current technology development for CO<sub>2</sub> utilization into solar fuels and chemicals: A review. **Journal of Energy Chemistry**, vol. 49, p. 96–123. 2020.

NASA. **Vital Signs: Global Temperature**. NASA's Goddard Institute for Space Studies, 2021. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2021.

NATURE CONSERVANCY. **Climate Change Stories**. 2018. Disponível em: <<https://www.nature.org/en-us/what-we-do/our-priorities/tackle-climate-change/climate-change-stories/climate-change-frequently-asked-questions/>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2021.

NAZERIFARD, R., *et al.* Design and Thermodynamic Analysis of a Novel Methanol, Hydrogen, and Power Trigeneration System Based on Renewable Energy and Flue Gas Carbon Dioxide. **Energy Conversion and Management**, vol. 233, p. 113922. 2021.

NIU, P., *et al.* Cobalt Phosphide Cocatalysts Coated with Porous N-doped Carbon Layers for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. **ChemCatChem**, vol. 13, nº 16, p. 3581–87. 2021.

NUMPILAI, T., *et al.* Structure-activity relationships of Fe-Co/K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at different temperatures for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins. **Applied Catalysis A: General**, vol. 547, p. 219–29. 2017.

OLAH, G. A., *et al.* **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**. Weinheim: Wiley-VCH. 2009.

OLAJIRE, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, vol. 35, nº 6, p. 2610–2628. 2010.

OLIVEIRA, G. M. T. S. **Roteiro tecnológico (roadmap) da captação, utilização e armazenamento de dióxido de carbono (CCUS) em Portugal**. Curso de Programa de Doutorado em Ciências da Terra – Universidade Fernando Pessoa. Tese de Doutorado. 2016.

PARK, S. J., *et al.* Integrated Capture and Conversion of CO<sub>2</sub> into Methane Using NaNO<sub>3</sub>/MgO + Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Catalytic Sorbent. **Chemical Engineering Journal**, vol. 420, p. 130369. 2021.

PATENT INSPIRATION. **Which patent data does your database contain?**. 2021. Disponível em: <<https://support.patentinspiration.com/hc/en-gb/articles/207203473-Which-patent-data-does-your-database-contain->>. Acesso em: 22 de janeiro de 2022.

PAZDERA, J., *et al.* Conversion of CO<sub>2</sub> to Methanol over Bifunctional Basic-Metallic Catalysts. **Catalysis Communications**, vol. 159, p. 106347. 2021.

PEDRAZA, J., *et al.* On the Road to Net Zero-Emission Cement: Integrated Assessment of Mineral Carbonation of Cement Kiln Dust. **Chemical Engineering Journal**, vol. 408, p. 127346. 2021.

PERPIÑÁN, J., *et al.* CO<sub>2</sub> Recycling in the Iron and Steel Industry via Power-to-Gas and Oxy-Fuel Combustion. **Energies**, vol. 14, nº 21, p. 7090. 2021.

PIZZANI, L., *et al.* Bases de dados e bibliometria: A presença da Educação Especial na base Medline. **Revista Brasileira de Biblioteconomia e Documentação**, vol. 4, nº 1, p. 68–85. 2008.

PORTER, A., *et al.* Technology futures analysis: toward integration of the field and new methods. **Technological Forecasting & Social Change**, vol. 71, nº 3, p. 287–303. 2003.

QUINTANA-GOMEZ, L., *et al.* Energy and Economic Analysis of the Hydrothermal Reduction of CO<sub>2</sub> into Formate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 60, nº 39, p. 14038–50. 2021.

QUINTELLA, C. M., *et al.* **Busca de anterioridade**. In: Série Prospecção Tecnológica, vol. 1. Bahia: Editora do IFBA. 2018.

RAMDIN, M., *et al.* Electroreduction of CO<sub>2</sub>/CO to C<sub>2</sub> Products: Process Modeling, Downstream Separation, System Integration, and Economic Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 60, nº 49. p. 17862–80. 2021.

ROCHEDO, P. **Análise econômica sob incerteza da captura de carbono em termelétricas a carvão: Retrofitting e Capture-Ready**. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE – UFRJ. Dissertação de Mestrado. 2011.

RUFFORD, T. E., *et al.* The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 94, p. 123–154. 2012.

RUMAYOR, M., *et al.* Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO<sub>2</sub> Recycling to Methanol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 10, nº 1, p. 267–78. 2021.

RUNGTAWEEVORANIT, B., *et al.* Copper nanocrystals encapsulated in Zr-based metal–organic frameworks for highly selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Nano Letters**, vol. 16, nº 12, p. 7645–49. 2016.

S&P GLOBAL. **High natural gas prices lead to increased coal generation**. 2021. Disponível em: <<https://www.spglobal.com/commodityinsights/pt/market-insights/latest-news/natural-gas/081021-high-natural-gas-prices-lead-to-increased-coal-generation-2021-carbon-emissions-eia>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2022.

SABRI, M. A., *et al.* Current and future perspectives on catalytic-based integrated carbon capture and utilization. **Science of The Total Environment**, vol. 790, p. 148081. 2021.

SCHMIDT, G. A., *et al.* Attribution of the present-day total greenhouse effect. **Journal of Geophysical Research**, vol. 115, n° D20, p. D20106. 2010.

SCOPUS. **Scopus Roadmap: What's coming up in 2020 & 2021?**. 2020. Disponível em: <<https://blog.scopus.com/posts/scopus-roadmap-whats-coming-up-in-2020-2021>>. Acesso em: 5 de janeiro de 2022.

SEN, R., *et al.* Glycol Assisted Efficient Conversion of CO<sub>2</sub> Captured from Air to Methanol with a Heterogeneous Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 54, p. 101762. 2021.

SHIMEKIT, B.; MUKHTAR, H. **Natural gas purification technologies-major advances for CO<sub>2</sub> separation and future directions**. In: *Advances in Natural Gas Technology*. Malásia: InTech. 2012.

STANGER, R., *et al.* Oxyfuel combustion for CO<sub>2</sub> capture in power plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, vol. 40, p. 55–125. 2015.

STUARDI, F. M., *et al.* Integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: A priority research direction. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, vol. 16, p. 71–76.

SUN, S., *et al.* A New Ceramic–Carbonate Dual-Phase Membrane for High-Flux CO<sub>2</sub> Capture. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 9, n° 15, p. 5454–60. 2021.

SUN, S., *et al.* Recent advances in integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: A Review. **Sustainable Energy & Fuels**, vol. 5, n° 18, p. 4546–59. 2021.

SURYWANSHI, G. D., *et al.* CO<sub>2</sub> Capture and Utilization from Supercritical Coal Direct Chemical Looping Combustion Power Plant – Comprehensive Analysis of Different Case Studies. **Applied Energy**, vol. 304, p. 117915. 2021.

TERAMURA, K., *et al.* Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in water over layered double hydroxides. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 51, p. 8008–11. 2012.

TSIOTSIAS, A. I., *et al.* The role of alkali and alkaline earth metals in the CO<sub>2</sub> methanation reaction and the combined capture and methanation of CO<sub>2</sub>. **Catalysts**, vol. 10, nº 7, p. 812. 2020.

TZIMAS, E.; PETEVES, S. D. **Controlling Carbon Emissions: The Option of Carbon Sequestration**. European Commission, 2003.

UNER, D., *et al.* CO<sub>2</sub> utilisation by photocatalytic conversion to methane and methanol. **International Journal of Global Warming**, vol. 3, nº 1–2, p. 142–62. 2011.

UNFCCC. **Glasgow Climate Pact**. 2021. Disponível em: <<https://unfccc.int/documents/310475>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2022.

UNFCCC. **Nationally Determined Contributions (NDCs)**. 2021. Disponível em: <<https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/nationally-determined-contributions-ndcs/nationally-determined-contributions-ndcs>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2022.

UNFCCC. **What is the United Nations Framework Convention on Climate Change?**. 2021. Disponível em: <<https://unfccc.int/process-and-meetings/the-convention/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2022.

WANG, G., *et al.* Electrocatalysis for CO<sub>2</sub> conversion: From fundamentals to value-added products. **Chemical Society Reviews**, vol. 50, nº 8, p. 4993–5061. 2021.

WANG, G., *et al.* Highly selective conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons over composite catalysts of ZnO-ZrO<sub>2</sub> and SAPO-34. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 284, p. 133–40. 2019.

WASHINGTON POST. **Rejoining Paris Climate Agreement**. 2021. Disponível em: <<https://www.washingtonpost.com/graphics/politics/policy-2020/climate-change/rejoining-paris-climate-agreement/>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2022.

XI, H., *et al.* Artificial Intelligent Based Energy Scheduling of Steel Mill Gas Utilization System towards Carbon Neutrality. **Applied Energy**, vol. 295, p. 117069. 2021.

YU, C. H., *et al.* A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, vol. 12, nº 5, p. 745–769. 2012.

ZHAO, S., *et al.* SnS Nanoparticles Grown on Sn-Atom-Modified N,S-Codoped Mesoporous Carbon Nanosheets as Electrocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to Formate. **ACS Applied Nano Materials**, vol. 4, nº 2, p. 2257–64. 2021.

ZHAO, Y., *et al.* Layered Double Hydroxide Derived Bifunctional Ca-Fe-Mg Material for Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Utilization via Chemical Looping Strategy. **Chemical Engineering Journal**, vol. 431, p. 133826. 2021.

ZHENG, L., *et al.* CO<sub>2</sub> Capturing and in Situ Conversion at Mild Condition: Efficient Synthesis of Methyl Phenyl Carbonate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, nº 5, p. 105862. 2021.

ZHU, Q. Developments on CO<sub>2</sub>-utilization technologies. **Clean Energy**, vol. 3, nº 2, p. 85–100. 2019.