



Uso do CO₂ como Matéria-Prima para Produção de Combustíveis e Intermediários

Amanda Borges Vasconcelos
Diogo Cetto de Oliveira
Marcio Najnudel Assayag

Projeto de Final de Curso

Orientador

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Janeiro de 2010

USO DO CO₂ COMO MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS E INTERMEDIÁRIOS

Amanda Borges Vasconcelos

Diogo Cetto de Oliveira

Marcio Najnudel Assayag

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Adriano de Couto Fraga, Eng.

Anderson Valente Borges, Eng

Chrystine dos Santos Corbellini, Eng

Orientado por:

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
06 de Janeiro de 2010

Ficha Catalográfica

Vasconcelos, Amanda Borges. Oliveira, Diogo Cetto de. Assayag, Marcio Najnudel. Uso do CO₂ como Matéria-Prima para Produção de Combustíveis e Intermediários/Amanda Borges Vasconcelos, Diogo Cetto de Oliveira, Marcio Najnudel Assayag. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009. v, 73 p., il. (Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009. Orientador: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar. 1. Dimetil Éter. 2. Dióxido de Carbono. 3. Combustíveis. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc..

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaríamos de agradecer muito ao nosso querido mestre Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc, que com todo seu carisma e inteligência, soube nos orientar e ajudar a realizar esse projeto de final de curso.

Em segundo lugar, mas não menos importante, gostaríamos de agradecer aos nossos pais e familiares que nos apoiaram e nos suportaram ao longo desses 5 anos de faculdade, entendendo todas as nossas dificuldades.

Agradecemos também aos avaliadores da banca que disponibilizaram tempo para se fazerem presente no dia da defesa.

E para finalizar um agradecimento especial aos nossos amigos e companheiros de faculdade por estarem com a gente durante todos esses anos, vivendo os bons e maus momentos que a Escola de Química da UFRJ pode nos proporcionar, sempre com muito bom humor e alegria. Tenho certeza que se não fossem por esses momentos não estaríamos aqui hoje.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Engenheiro Químico.

USO DO CO₂ COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS E INTERMEDIÁRIOS

Amanda Borges Vasconcelos

Diogo Cetto de Oliveira

Marcio Najnudel Assayag

Janeiro, 2010

Orientador: Professor Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Um dos assuntos mais discutidos atualmente é o aquecimento global, estando este sempre atribuído à emissão de gases de efeito estufa. O aproveitamento desses gases em reações químicas surge como alternativa para um desenvolvimento industrial sustentável e, nesse momento, o dióxido de carbono, visto como o grande vilão do meio ambiente, se torna um produto químico de múltiplas aplicações e necessidades.

O presente trabalho tem por objetivo realizar o levantamento de reações que consomem CO₂ apresentando as vantagens e desvantagens de cada uma, de modo a investigar quais as melhores rotas a serem aplicadas no segmento de combustíveis e intermediários.

Dentre as rotas estudadas, estão importantes produtos químicos como o metanol, metano, dimetil éter e dimetil carbonato. Algumas foram descartadas após verificarmos que seus produtos estariam fora do ramo dos combustíveis. Por fim, uma das rotas foi selecionada para um estudo um pouco mais aprofundado sobre a possibilidade de construção de uma planta.

ÍNDICE

1- Objetivo.....	2
2- Introdução.....	2
2.1- O Efeito Estufa	7
2.2- Emissões no Mundo no Contexto Atual.....	9
2.3- Contexto Atual de Emissões no Brasil	10
2.4- Métodos de Consumo de CO ₂	11
3- Reações envolvendo consumo de CO ₂	15
3.1- Hidrogenação de CO ₂ para produção de Metanol	15
3.1.1- Produção de Metanol para aplicação como combustível.....	18
3.1.2- Produção de Metil Tert-Butil Éter (MTBE)	20
3.1.3- Produção de Dimetil Carbonato (DMC).....	21
3.1.4- Produção de Dimetil Éter (DME)	24
3.1.5- Breve revisão bibliográfica	27
3.2- Hidrogenação de CO ₂ para Produção de Etanol.....	31
3.3- Hidrogenação de CO ₂ para produção de Dimetil Éter.....	34
3.4- Síntese de Metano a partir de CO ₂	36
3.5- Síntese de Eteno a partir de CO ₂	37
3.6- Síntese de Ácido Fórmico a partir de CO ₂	37
3.7- Síntese de Ácido Acético a partir de CO ₂	38
3.8- Síntese de Grafite a partir de CO ₂	40
3.9- Síntese de Metanol por Hidrólise e Redução Fotocatalítica.....	41
3.10- Síntese de Ácido Fórmico por Hidrólise e Redução Fotocatalítica.....	43
3.11- Síntese de Metano por Hidrólise e Redução Fotocatalítica.....	44
3.12- Síntese de Estireno a partir de CO ₂	44
3.13- Produção de Gás de Síntese por Reforma	46
3.14- Síntese de Metilaminas a partir de CO ₂	47
3.15- Síntese de Uréia a partir de CO ₂	48
3.16- Síntese de Propileno a partir de CO ₂ com água como Subproduto.....	49
4- Resultados e Discussões.....	50
5- Rota escolhida	52
6- Bibliografia.....	60

1- Objetivo

O objetivo desse trabalho será fazer um levantamento prático de algumas reações que utilizam o CO₂ emitido industrialmente, para reduzir os efeitos que as emissões podem causar ao ambiente. Além disso, fazer um estudo um pouco mais aprofundado de uma das rotas propostas.

2- Introdução

Nos últimos anos, o planejamento ambiental e o desenvolvimento sustentável, tornaram-se questões prioritárias em qualquer tipo de empreendimento devido à crescente preocupação com relação às mudanças climáticas no âmbito mundial. Ao mesmo tempo, a indústria se desenvolve elevando os níveis de poluição e levando os governos a inúmeras tentativas de buscar soluções.

Na indústria do petróleo, o problema é ainda mais grave. Apesar de não ser a principal responsável por emissões de gases de efeito estufa no Brasil (Mudanças no uso da terra e florestas correspondem a cerca de 75% das emissões de CO₂ – segundo informações da comunicação nacional inicial do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre mudança do clima de 2004), o mundo atribui à queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) para geração de energia a elevação dos teores de CO₂ na atmosfera [2]. Dados mais concretos podem ser observados na **Figura 1**.

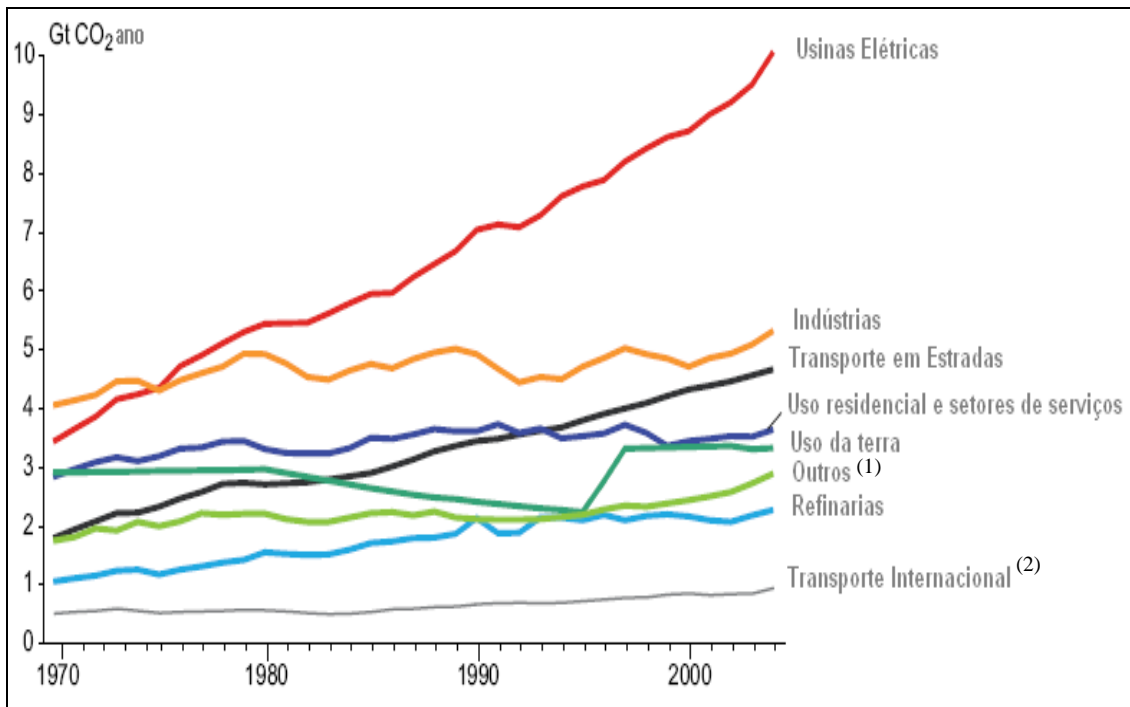


Figura 1 - Origens das Emissões Globais de CO₂ entre 1970 e 2004 [27]

- (1) Corresponde a outros tipos de transporte doméstico, produção de cimento e queima de gases provenientes da produção de petróleo (flares e vents).
- (2) Inclui transporte marítimo e aéreo.

Historicamente, um marco foi a Convenção das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO-92). Nesta conferência, ocorrida no Rio de Janeiro em 1992, foi assinada a Convenção do Clima, tratado que tinha por principal objetivo a estabilização das concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera de forma a impedir uma interferência antrópica (produzida pelo homem) perigosa no sistema climático. A Convenção foi negociada e assinada por 162 países em pouco mais de dois anos, e cerca de 193 já a ratificaram, a aceitaram, aderiram ou aprovaram o seu texto estando, assim, juridicamente vinculados a ela.

A convenção do Clima atribuiu aos países desenvolvidos a maior responsabilidade na luta contra a mudança do clima, fazendo com que estes assumam alguns compromissos a mais como adotar políticas destinadas a limitar suas emissões de gases de efeito estufa e proteger e aumentar seus "sumidouros" e "reservatórios" de gases de efeito estufa; retornar suas emissões aos níveis de 1990 até o final desta década. Também submeter informações detalhadas sobre seu progresso; Transferir recursos tecnológicos e financeiros para países em desenvolvimento além da assistência que já seja por eles oferecida, e apoiar os esforços desses países no cumprimento de

suas obrigações sob a Convenção; Ajudar países em desenvolvimento que sejam particularmente vulneráveis aos efeitos adversos da mudança do clima para fazer frente aos custos de adaptação [15].

Este tratamento diferenciado se tornou uma tendência para a elaboração de tratados nos anos posteriores, principalmente no Protocolo de Kyoto, maior legado da Convenção de Clima, aberto para assinaturas em 16 de março de 1998.

Quando entrou em vigor visando à redução na emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, promovendo o desenvolvimento sustentável das suas economias, o Protocolo contava com a adesão de 141 países, correspondendo a 61,6% das emissões globais e previa três mecanismos de flexibilização: Comércio de Emissões (realizado entre países listados no Anexo B, de maneira que um país, que tenha diminuído suas emissões para abaixo de sua meta, transfira o excesso de suas reduções para outro país que não tenha alcançado tal condição); Mecanismo de Desenvolvimento Limpo; e Implementação Conjunta – implantação de projetos de redução de emissões de gases de efeito estufa em países que apresentam metas no âmbito do protocolo.

No Brasil, adotou-se apenas o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), por ser o único mecanismo do Protocolo de Kyoto que admite a participação voluntária de países em desenvolvimento. O MDL permite a certificação de projetos de redução de emissões nos países em desenvolvimento e a posterior venda das reduções certificadas de emissões, para serem utilizadas pelos países desenvolvidos como modo suplementar para cumprirem suas metas. Esse mecanismo deve implicar em reduções de emissões adicionais àquelas que ocorreriam na ausência do projeto, garantindo benefícios reais, mensuráveis e de longo prazo para a mitigação da mudança do clima.

Para que um projeto resulte em reduções certificadas de emissões, as atividades de projeto do MDL devem, necessariamente, passar por etapas de ciclo de projeto. Ao completar o ciclo de validação, aprovação e registro, a atividade registrada torna-se efetivamente uma atividade de projeto no âmbito do MDL.



Figura 2 - Participação de Atividades de Projeto no Âmbito do MDL no mundo (CQNUMC)

A figura anterior mostra o cenário das atividades de projeto em estágio de validação, aprovação e registro. Segundo a última compilação do CQNUMC (Conferencia Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima), datada de 02 de outubro de 2009, um total de 5448 projetos encontrava-se em alguma fase do ciclo de projetos do MDL, sendo 1.836 já registrados pelo Conselho Executivo do MDL e 3.612 em outras fases do ciclo. Como pode ser verificado no gráfico, o Brasil ocupa o 3º lugar em número de atividades de projeto, com 417 projetos (8%), sendo que em primeiro lugar encontra-se a China com 2024 (37%) e, em segundo, a Índia com 1446 projetos (27%).

Também segundo a CQNUMC de 02 de outubro de 2009, em termos do potencial de reduções de emissões associado aos projetos no ciclo do MDL, o Brasil ocupa a terceira posição, sendo responsável pela redução de 367.382.059t de CO₂ e, o que corresponde a 6% do total mundial, para o primeiro período de obtenção de créditos, que podem ser de no máximo dez anos para projetos de período fixo ou de sete anos para projetos de período renovável (os projetos são renováveis por no máximo três períodos de sete anos dando um total de vinte e um anos). A China ocupa o primeiro lugar com 2.976.539.238t de CO₂ e a serem reduzidas (48%), seguida pela Índia com

1.380.980.226t de CO₂ e (22%) de emissões projetadas para o primeiro período de obtenção de créditos.

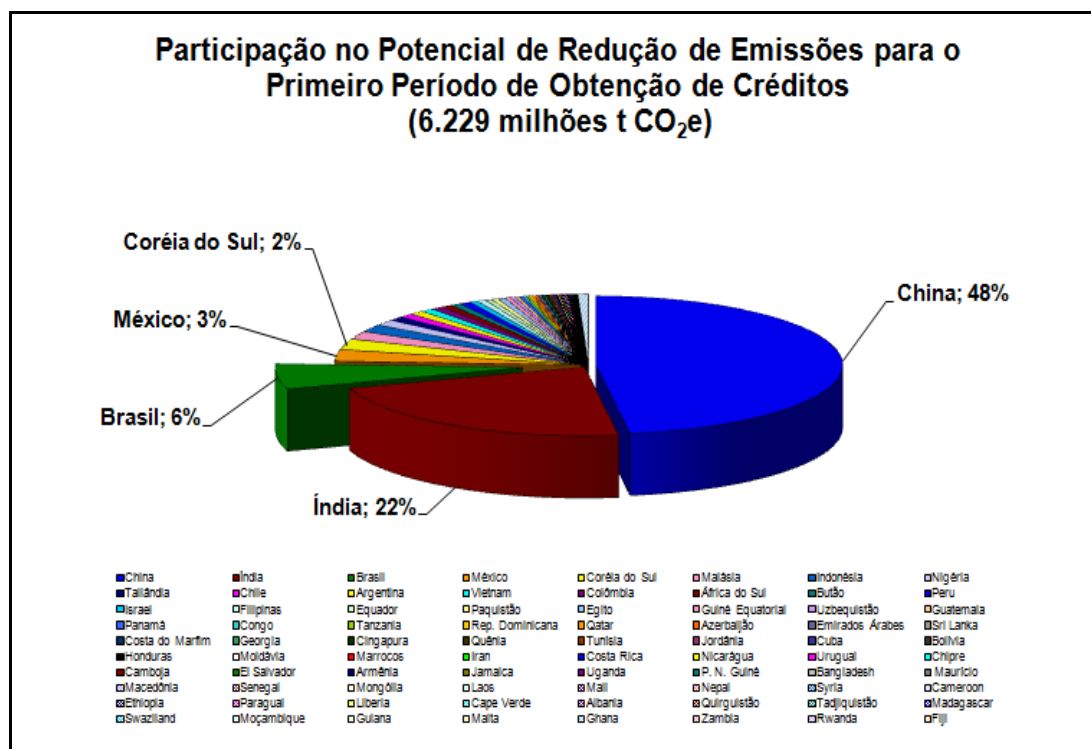


Figura 3 - Participação no Potencial de Redução de Emissões para o Primeiro Período de Obtenção de Créditos (CQNUMC)

Apesar de estar cumprindo as metas, o ideal para o Brasil é buscar reduzir ainda mais as emissões de CO₂ tamanho seu potencial. Por conta disso, o governo busca impor limites ao setor instituindo portarias, leis e resoluções visando à redução das emissões de gases de efeito estufa e a limitação do uso de certos reagentes ambientalmente nocivos.

A Lei 9.478/97, por exemplo, um marco, por ter instituído a Agência Nacional do Petróleo (ANP) como órgão regulador da indústria de petróleo e gás natural no Brasil, estabeleceu como dois dos deveres da ANP: Artigo 1º, inciso IV: "Proteger o meio ambiente e promover a conservação de energia" e Artigo 8º, inciso IX: "Fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, dos derivados e do gás natural e de preservação do meio ambiente".

Leis e portarias cada vez mais específicas são implementadas como mecanismos de controle de comércio e utilização de produtos químicos como, por exemplo, aditivos para combustíveis, borrachas e tintas.

Como forma de respeito às imposições do governo, um novo conceito se estabeleceu no mercado, o chamado “marketing verde”, através do qual as empresas ganham um maior reconhecimento e popularidade em função de seus projetos mais ambientalmente sustentáveis. Algumas fundações inclusive premiam determinados projetos pelos conceitos novos ou por conquistas técnicas importantes para o desenvolvimento da indústria.

Esta tendência tem aumentado os investimentos em pesquisas fazendo com que muitos cientistas estudem maneiras de otimizar processos utilizando a chamada “tecnologia limpa”, que corresponde a um processo sustentável. Houve um aumento da procura por processos regenerativos (que não envolvem consumo contínuo de reagentes) e pesquisas que envolvam seqüestro ou fixação de CO₂.

2.1- O Efeito Estufa

O efeito estufa é o efeito causado por alguns gases (metano, dióxido de carbono e até mesmo o vapor d’água) que absorvem radiações infravermelhas (longos comprimentos de onda) que saem do planeta Terra, retendo-as na atmosfera e fazendo, assim, com que a temperatura se eleve. Esse fenômeno é natural e mantém o clima no planeta ideal para a sobrevivência. Sem ele, a temperatura seria, em geral, 30°C mais baixa, o que congelaria toda a água.

No entanto, nos últimos anos, as concentrações dos chamados gases de efeito estufa na atmosfera têm aumentado de forma descontrolada por conta de emissões artificiais, o que caracteriza uma influência antropológica no fenômeno. Esta elevação é atribuída, em termos históricos, principalmente à queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) para geração de energia, e secundariamente à destruição da vegetação natural, especialmente das florestas. Desde o início da Revolução Industrial (meados do Século XVIII) até os dias de hoje, os teores de CO₂ na atmosfera aumentaram de 280 ppm (partes por milhão) para 370 ppm. Com isso, o planeta tem ficado mais quente tornando freqüentes variações climáticas, geradas pelo aquecimento.

Com tantos problemas relacionados ao clima, foi fundamental a criação do Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), uma organização científica que busca o esclarecimento de questões relacionadas a alterações climáticas e suas potenciais conseqüências ambientais e sócio-econômicas [21].

O IPCC promove, entre outras atividades, a publicação de artigos e relatórios que trazem informações claras sobre ocorrências ambientais como a temperatura média em determinados locais, a incidência de chuvas, a área ocupada por calotas polares, entre outras. Abaixo, segue figura originária do 4º Relatório de Avaliação do IPCC apresentando a evolução da concentração de dióxido de carbono, metano e óxido nítrico na atmosfera ao longo do tempo, durante um período de 10.000 anos.

Este tipo de informação aliado a verificações e experimentos, pode levar a conclusões robustas a respeito do aquecimento global e suas conseqüências.

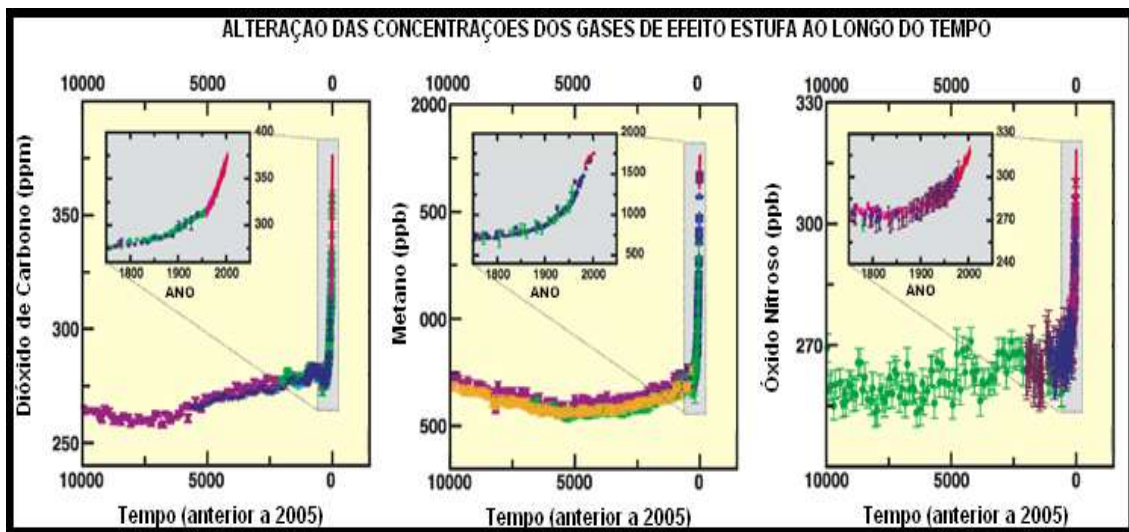


Figura 4 - Gráficos de Variação de Concentrações de Gases de Efeito Estufa
 Fonte: 4º Relatório de Avaliação do IPCC

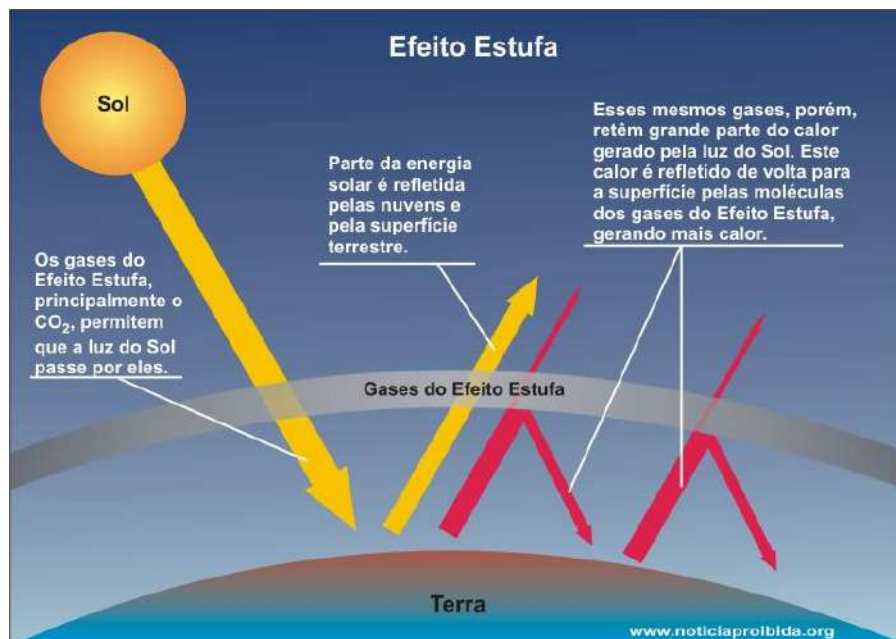


Figura 5 – Uma breve explicação sobre o Efeito Estufa

O aquecimento do planeta pode levar a sérios transtornos climáticos e ambientais, com intensificação de secas, enchentes, furacões e inundações, que causarão extinção de espécies (perda de biodiversidade), perdas agrícolas (aumento da fome), subida do nível do mar (alagamento de áreas costeiras), difusão de doenças (entre as quais cólera, malária, febre amarela e dengue), etc. Estas mudanças trarão sérios prejuízos materiais (econômicos) e humanos, com o deslocamento forçado de milhões de pessoas, a expansão da fome e o aumento da mortalidade.

Por tudo isto, existe, atualmente, uma grande preocupação mundial com o monitoramento dos gases de efeito estufa e a quantificação de sua emissão para a atmosfera.

2.2- Emissões no Mundo no Contexto Atual

Historicamente, os países industrializados foram responsáveis pela maior parte das emissões globais de gases de efeito estufa, sendo os Estados Unidos o país líder de emissão destes gases. Entretanto, na atualidade, vários países em desenvolvimento, entre eles China, Índia e Brasil, também se encontram entre os grandes emissores. Mesmo assim, numa base per capita, os países em desenvolvimento continuam tendo emissões muito mais baixas do que os países industrializados.

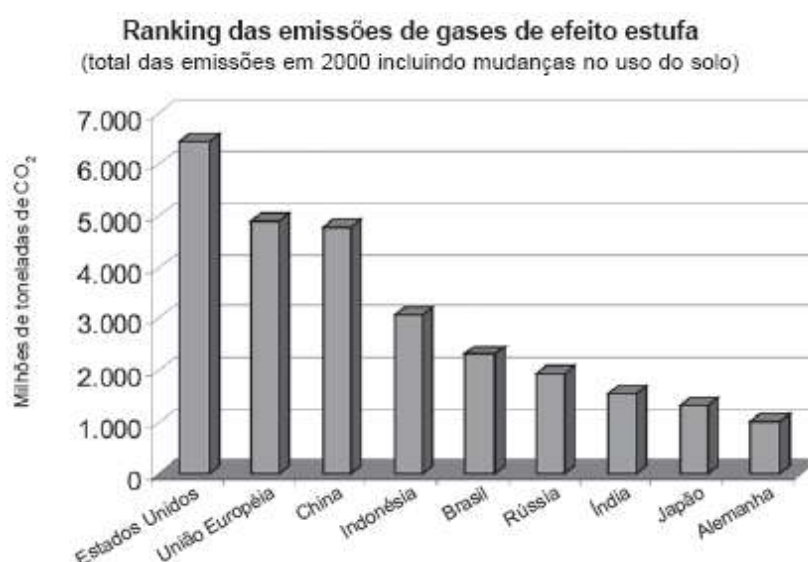


Figura 6 - Ranking das Emissões de Gases de Efeito Estufa [37]

Em relação à fonte da emissão, também pode se observar um padrão global. Enquanto as maiores partes das emissões decorrentes da queima de combustíveis fósseis

provem dos países industrializados, as emissões decorrentes das mudanças no uso da terra têm como seus maiores responsáveis os países em desenvolvimento, conforme pode ser observado a seguir na Figura 7.

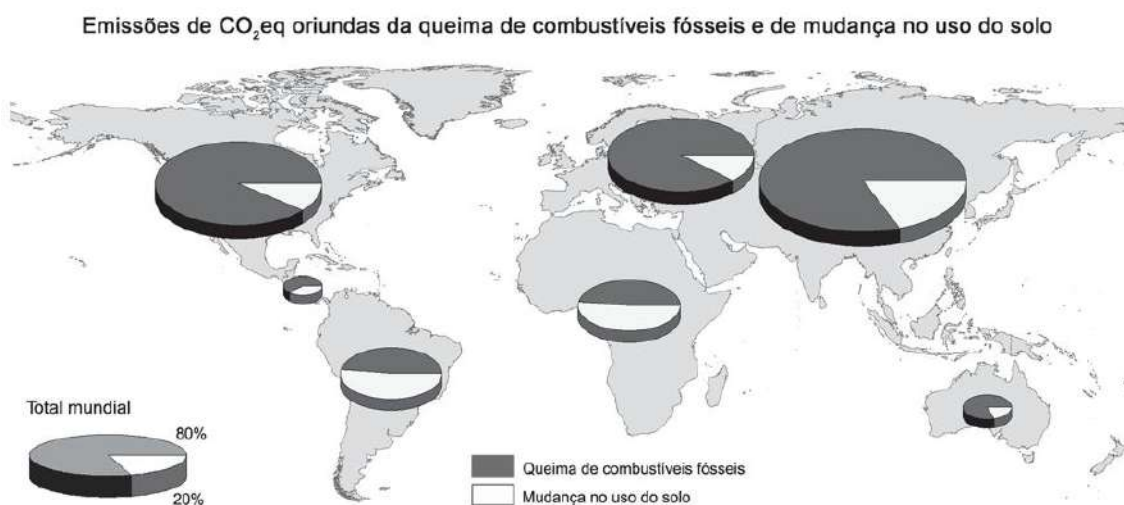


Figura 7 - Emissões de CO₂ oriundas da queima de combustíveis fósseis e de mudança no uso do solo [1][22]

2.3- Contexto Atual de Emissões no Brasil

Estima-se que, em 1994, o Brasil emitiu aproximadamente 280 milhões de toneladas de carbono, das quais cerca de 70 milhões resultaram da queima de combustíveis fósseis e 210 milhões de mudança no uso do solo e queima de florestas. A quantidade de emissões por queima de combustíveis fósseis é relativamente baixa quando comparada à quantidade emitida por outros países. Isto é devido ao fato de que a matriz energética brasileira é considerada relativamente limpa pelos padrões internacionais uma vez que se baseia na energia hidrelétrica (renovável).

No entanto, a maior parte das emissões do Brasil ($\frac{3}{4}$) é resultado de atividades de uso do solo, tais como o desmatamento e as queimadas. Devido ao desmatamento, somente na região Amazônica, nosso país emite por ano 200 milhões de toneladas de carbono (média do período de 1989 a 1998). Tais estimativas colocam o Brasil entre os cinco países mais poluidores do mundo. Atualmente, as emissões brasileiras representam cerca de 5% das emissões globais.

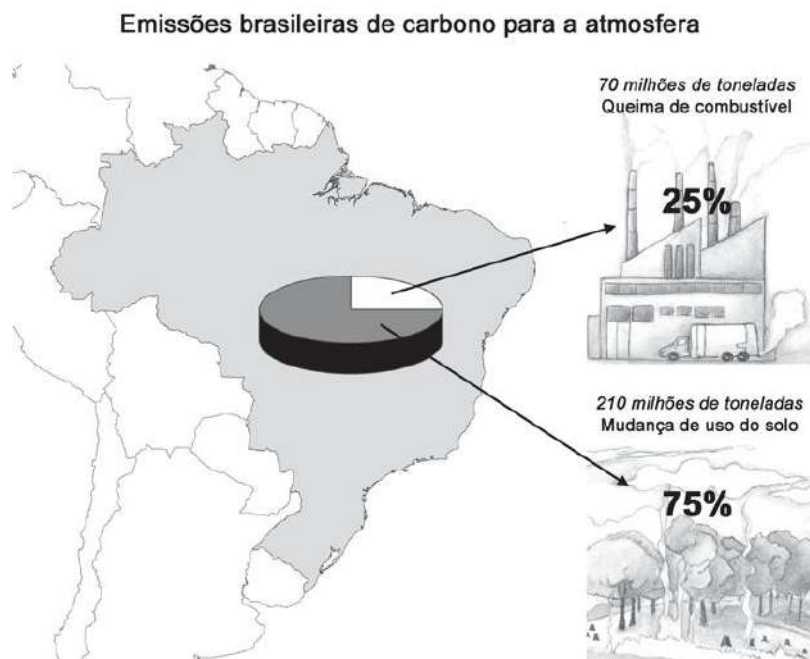


Figura 8 - Emissões Brasileiras de Carbono para a Atmosfera [1][22]

2.4- Métodos de Consumo de CO₂

O seqüestro de CO₂ é a absorção de grandes quantidades do gás presentes na atmosfera. A forma mais comum de seqüestro de carbono é naturalmente realizada pelas florestas. Na fase de crescimento, as árvores demandam uma quantidade muito grande de carbono para se desenvolver, tirando esse elemento do ar. Esse processo natural ajuda a diminuir consideravelmente a quantidade de CO₂ na atmosfera.

As atividades de reflorestamento promovem a remoção ou “seqüestro” de CO₂ da atmosfera, diminuindo a concentração deste gás de efeito estufa e, conseqüentemente, desempenhando um importante papel no combate à intensificação do efeito estufa. A remoção do gás carbônico da atmosfera é realizada graças à fotossíntese, permitindo a fixação do carbono na biomassa da vegetação e nos solos. Conforme a vegetação vai crescendo, o carbono vai sendo incorporado nos troncos, galhos, folhas e raízes. Cerca de 50% da biomassa vegetal é constituída de carbono, e a floresta amazônica é um grande estoque mundial de carbono pela sua área e densidade de biomassa. A floresta Amazônica armazena cerca de 140 toneladas de carbono por hectare.

As atividades de reflorestamento foram reconhecidas pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima e pelo Protocolo de Kyoto como medidas mitigadoras de grande importância no combate às mudanças climáticas. Elas foram

vinculadas ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo estimulando a obtenção de recursos para a sua implementação [39].

Microalgas também promovem um tipo de fixação natural. Outra forma em estudo avançado é o seqüestro geológico de carbono. Os gases de exaustão produzidos pelas indústrias são separados através de um sistema de filtros que coletam o CO₂ que é comprimido, transportado e depois injetado em um reservatório geológico apropriado – que podem ser campos de petróleo maduros (já explorados ou em fase final de exploração), aquíferos salinos (lençóis de água subterrânea com água salobra não aproveitável) ou camadas de carvão que foram encontradas no solo.

Diversas conferências ocorreram e artigos foram publicados a respeito da utilização deste gás como matéria-prima de processos nos últimos 20 anos. Em seu trabalho, Xu e colaboradores [11], realizaram um levantamento de reações propondo uma separação das principais reações que utilizam CO₂ como reagente categorizando-as pelos produtos importantes industrialmente, o que pode ser conferido na Tabela 1.

Tabela 1 - Algumas reações que utilizam CO₂ como matéria-prima

REAÇÃO		PRODUTO	
Hidrogenação	1)	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol
	2)	$2 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Etanol
	3)	$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Dimetil Eter
Síntese de Hidrocarbonetos	4)	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Metano
	5)	$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	Eteno
Síntese de ácidos carboxílicos	6)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH}$	Ácido Fórmico
	7)	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido Acético
Síntese de grafite	8)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	Grafite
Hidrólise e redução fotocatalítica	9)	$2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2$	Metanol
	10)	$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HCOOH} + \text{O}_2$	Ácido Fórmico
	11)	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$	Metano
Síntese de estireno	12)	$\text{CO}_2 + \text{Etilbenzeno} \leftrightarrow \text{Estireno} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Estireno
Reforma	13)	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	Gás de Síntese
Síntese de aminas	14)	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Metilamina
Síntese de uréia	15)	$\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Uréia
Desidrogenação de propano	16)	$\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	Propileno + CO + Água

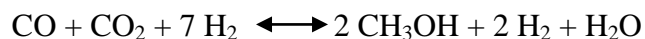
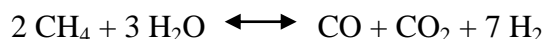
3- Reações envolvendo consumo de CO₂

3.1- Hidrogenação de CO₂ para produção de Metanol

A reação consome CO₂ através de sua hidrogenação obtendo metanol como produto.

Hoje em dia, o maior uso do metanol é como reagente na indústria. Ele é produzido em grandes quantidades, cerca de 32 milhões de toneladas ao ano distribuídas por 90 plantas no mundo, como intermediário na produção de uma variedade de produtos químicos.

É importante ressaltar que o processo mais simples e mais comum para sintetizar o metanol é pela produção de gás de síntese através da reforma com vapor:



Quase 70% da produção mundial de metanol é voltada pra a obtenção de formaldeído (38%), metil tert-butil éter (MTBE, 20%) e ácido acético (11%). Além disso, ele também costuma ser utilizado para síntese de clorometanos, metilaminas, metacrilato de metila, tereftalato de dimetila, etc. Esses intermediários são então processados para obtenção de muitos produtos conhecidos do cotidiano como tintas, resinas, silicones e plásticos. O metanol também pode ser usado como produto final como combustível, pode ser misturado à gasolina ou mesmo convertido em gasolina, através do uso da zeólita ZSM-5 como catalisador (esse processo foi desenvolvido nos anos 1970s por pesquisadores da Mobil).

Além dos fins mais comuns, existem outras reações diretas que podem levar a derivados de grande uso industrial. As reações estão descritas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Principais Reações com Metanol

REAÇÃO	OUTROS REAGENTES	PRODUTOS
Esterificação	Ácido Acético	Acetato de Metila
	Fosgênio	Dimetil Carbonato (DMC)
	Ácido Tereftálico	Dimetil Tereftalato
Adição	Acetona	Cetal
	Isobuteno	Metil Tert-Butil Éter (MTBE)
Halogenação	HCl	Cloreto de Metila
Carbonilação	CO	Ácido Acético
Desidratação	-	Dimetil Éter (DME)
Amonólise	NH ₃	Metilaminas
Desidrogenação Oxidativa	O ₂	Formaldeído
Dissociação	-	CO e H ₂

Para melhor visualização, a Tabela 3 exibe as aplicações mais comuns destes compostos.

Tabela 3 - Principais Aplicações dos do Metanol e seus Derivados

PRODUTO QUÍMICO	APLICAÇÃO
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível • Misturado à gasolina • Convertido em gasolina • Solventes • Agente de Resfriamento • Inibidor de Processos • Substrato em Culturas
Formaldeído	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de Resinas Uréia-Formaldeído • Produção de Resinas Fenólicas • Produção de Derivados Acetilênicos • Produção de Diisocianato de Metila
MTBE	<ul style="list-style-type: none"> • Aditivo Oxigenado

PRODUTO QUÍMICO	APLICAÇÃO
Ácido Acético	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de Acetato de Vinila • Produção de Anidrido Acético • Produção de Acetato de Etila • Solvente para Ácido Tereftálico
Acetato de Metila	<ul style="list-style-type: none"> • Colas • Esmaltes de Unha
Dimetil Carbonato (DMC)	<ul style="list-style-type: none"> • Aditivo Oxigenado • Produção de Poliuretanos
Dimetil Tereftalato (DMT)	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de PET
Dimetil Éter (DME)	<ul style="list-style-type: none"> • Aerosóis • Combustível Alternativo • Substâncias Agrícolas • Cosméticos
Clorometanos	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de Removedores de Tintas • Solvente para Limpeza
Metilaminas	<ul style="list-style-type: none"> • Explosivos • Produção de Dimetil Formamida • Produção de Dimetil Acetamida
Metacrilato de Metila	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de Filmes Plásticos • Produção de Resinas • Produção de Biopolímeros
Tereftalato de Dimetila	<ul style="list-style-type: none"> • Poliéster

Tendo todas as possibilidades demonstradas, é possível concluir quais destinos da reação 1 seriam interessantes para este trabalho, sendo o objetivo sintetizar combustíveis e seus intermediários: produção do próprio metanol como combustível, produção de Metil Tert-Butil Éter (MTBE), produção de Dimetil Carbonato (DMC) e produção de Dimetil Éter (DME)

1-	Produção de Metanol para Aplicação como Combustível
2-	Produção de Metil Tert-Butil Éter (MTBE)
3-	Produção de Dimetil Carbonato (DMC)
4-	Produção de Dimetil Éter (DME)

3.1.1- Produção de Metanol para aplicação como combustível

A tendência é que haja um crescimento significativo na demanda pelo produto puro nos próximos anos devido ao desenvolvimento de pesquisas na área de biocombustíveis. O biodiesel, por exemplo, utiliza o metanol como reagente. Algumas vertentes apóiam a substituição da gasolina por metanol ou mesmo a mistura dos dois combustíveis para reduzir a emissão de particulados, já que o metanol gera um ciclo de carbono limpo utilizando o CO₂ que emite como matéria-prima para sua própria produção, isto é, ele recicla o carbono que emite [13].

O metanol é um dos grandes focos de pesquisa no que se diz respeito a combustíveis limpos. Apesar de sua queima produzir CO₂, o balanço seria favorável, pois seria necessário CO₂ para sintetizar o produto. Ele é um combustível potente com alta taxa de octanagem promovendo maior compressão e mais eficiência que a gasolina [1][10] Atualmente, o álcool metílico, como também é chamado, é usado em motores de alta compressão, células-combustível ou parcialmente oxidado em veículos [12]. Por conta da alta potência no motor, implicando em combustão mais rápida, é muito utilizado em corridas automobilísticas.

De certos pontos de vista, o metanol tem carência de características requeridas por combustíveis. Por exemplo, ele queima com uma chama não-luminosa, o que constitui grande perigo, mas que pode ser evitado com o auxílio de um aditivo [7].

Do ponto de vista químico, o metanol puro é uma molécula pequena e simples completamente miscível em água. É incolor, transparente, altamente fluido com pouco odor e gosto. Por isso, o risco de confundir o metanol com água é real e precisa ser minimizado até que atinja níveis aceitáveis antes de ser exposto. Ele tem um alto momento dipolo e uma alta constante dielétrica. É um bom solvente para substâncias ionizáveis, como ácidos e sais, assim como para certos plásticos, tornando-se incompatível com os veículos e com a maior parte dos equipamentos presentes nas plantas, constituídos de plásticos, borrachas e metais que podem sofrer problemas de corrosão [8]. Assim, para popularizar a utilização de metanol puro como combustível, deveria haver um processo de adaptação de todos os veículos, o que mobilizaria praticamente toda a frota em circulação, além dos meios de transporte de distribuição do produto [9].

Outra grande desvantagem gerada pelo uso de metanol puro como combustível é a sua falta de habilidade de promover partida fria. Como ele não possui compostos altamente voláteis como butano, isobutano e propano, por exemplo, pode não dar partida no veículo em condições mais frias [7]. Misturá-lo com gasolina resolveria este problema, mas haveria o inconveniente da queima da gasolina, produzindo particulados.

Por conta de sua baixa densidade volumétrica, a questão do transporte de combustível também seria desvantajosa para o metanol, em comparação com a gasolina pois seria necessária uma capacidade maior de caminhões, navios e tubulações para mover a quantidade equivalente de combustível [9]. Já em comparação com o hidrogênio, o metanol possui densidade volumétrica maior e não possui os seus problemas de estocagem e transporte.

No Brasil, o álcool metílico já foi utilizado como combustível, mas, logo foi substituído pelo etílico devido a sua alta toxicidade. Hoje em dia, o metanol é muito usado como intermediário e reagente em processos. O uso como combustível foi proibido por diversos estados brasileiros que proibiram através de suas legislações estaduais, no âmbito nacional o uso é condenável, mas não proibido pois uma vez proibido, fica comprometida a produção de biodiesel, que utiliza uma fração de metanol.

Segue a seguir uma pequena análise mercadológica do Metanol:

No Brasil existem três unidades de produção:

A Metanor está localizada no pólo Petroquímico de Camaçari, próximo às fontes de matéria-prima (gás natural) e a vários clientes, além de contar com toda a estrutura do pólo, tanto em relação a utilidades quanto ao escoamento da produção [77]

A unidade da GPC Química, maior produtora de metanol do país, está localizada na cidade do Rio de Janeiro e utiliza como matéria-prima o gás natural proveniente da CEG e da Petrobrás [78]

A Fosfertil e a Vicunha Têxtil comercializam o metanol gerado como subproduto de seus processos. Em dezembro de 2007, a produção de metanol pela unidade da Vicunha Têxtil de Simões Filho (BA) foi descontinuada [79].

Tabela 4 - Capacidade instalada de metanol em 2007. (ABIQUIM)

Empresa	Localização	Capacidade (t)
Metanor/Copenor	Camaçari (BA)	82.500
GPC Química	Rio de Janeiro (RJ)	220.000
Fosfertil	Araucária (PR)	7.000
Vicunha Têxtil	Simões Filho (BA)	7.680
TOTAL		317.180

Em relação a importação e exportação Brasileira desse produto, temos os seguintes dados de 2000 até 2009:

.Exportação:

Parâmetros	Total da Consulta		
Exportação Brasileira	Período	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)
Mercadoria: 29051100 - METANOL (ALCOOL METILICO)	01/2000 até 11/2009	111.234	138.505
Período 1: 01/2000 a 11/2009			

. Importação

Parâmetros	Total da Consulta		
Importação Brasileira	Período	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)
Mercadoria: 29051100 - METANOL (ALCOOL METILICO)	01/2000 até 11/2009	781.181.714	2.961.867.127
Período 1: 01/2000 a 11/2009			

3.1.2- Produção de Metil Tert-Butil Éter (MTBE)

O MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether) é um produto químico resultado de reação entre metanol e isobutileno [5]. Hoje em dia, ele é usado como um aditivo oxigenado, aumentando o conteúdo de oxigênio à reação durante a queima, mas quando seu uso se iniciou (no início da década de 80), sua finalidade na gasolina era aumentar a octanagem, atuando como substituto do chumbo no mercado.

Com a conscientização da sociedade com relação ao problema da emissão de gases na atmosfera, novos limites foram impostos às formulações de combustíveis e programas foram criados para reduzir essas emissões. Foi observado que além da função de aumentar o número de octanos, os aditivos também melhoravam a combustão [1]. Em 1981, a EPA, Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental, aprovou a adição de 10% em volume do éter na gasolina. Em 1990, então, foi instituído o “Clean

Air Act Amendments” nos Estados Unidos que apoiava a utilização de aditivos oxigenados na gasolina não para aumentar a octanagem, mas para diminuir emissões de CO e NO_x, conforme havia sido observado [16].

Nos 5 anos seguintes (1991 a 1995) houve um aumento para mais que o dobro da capacidade de produção de MTBE [1].

O grande problema do é sua grande miscibilidade em água e sua resistência à decomposição por agentes químicos ou biológicos, o que permite facilidade de movimento pelo solo. Assim, é grande o risco do éter entrar em contato com a água freática e contaminá-la, representando um alerta para a sociedade já que ele apresentou efeitos cancerígenos em animais. Nos últimos anos o MTBE ganhou destaque por conta de alguns acidentes deste gênero ocorridos nos Estados Unidos e praticamente caiu em desuso [16].

No Brasil, devido ao programa Pro-Álcool, foi muito incentivado o uso de álcool etílico misturado à gasolina, em vez de MTBE, para aumentar a octanagem.

Com o uso MTBE condenado, a hipótese de utilizar CO₂ para produzi-lo foi descartada, abrindo espaço para a produção de possíveis substitutos. Um deles, o Dimetil Carbonato, uma das três possibilidades, a partir de metanol, restantes neste trabalho.

3.1.3- Produção de Dimetil Carbonato (DMC)

Recentemente muita atenção tem sido dada ao dimetil carbonato (DMC). O DMC apresenta versatilidade em suas propriedades químicas e é usado, principalmente, para metilação e metoxicarbonilação sendo um substituto seguro para o dimetil sulfato ou haletos de metila. Ele também é usado como solvente substituindo solvente halogenados como o clorobenzeno. Além disso, acredita-se que o DMC se torne um bom aditivo oxigenado para diesel no futuro devido ao seu alto teor de oxigênio (53%), por não possuir ligações carbono-carbono, por seu ponto de ebulição adequado e por sua solubilidade no diesel [19].

Conforme ilustrado na Figura 10, a ausência de ligações carbono-carbono em sua estrutura reduz a emissão de material particulado com a queima do combustível, já que evita a formação de fuligem.

Oxigênio

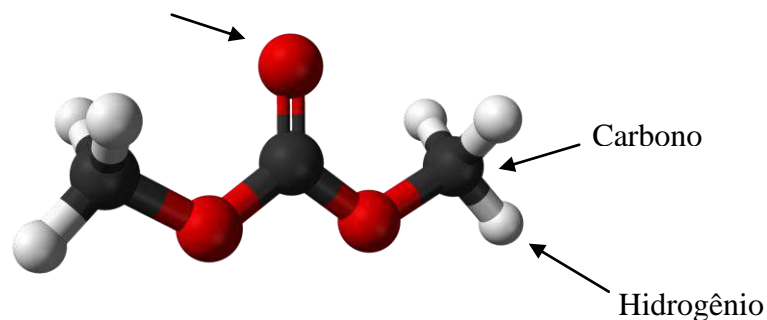
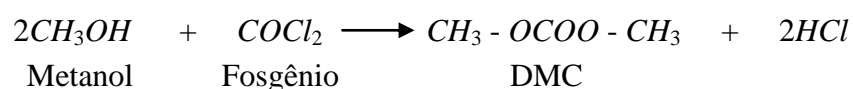


Figura 10 - Estrutura do Dimetil Carbonato (DMC)

Dimetil Carbonato é comumente produzido via reação entre metanol e fosgênio, conforme reação abaixo.



Em razão da reação via fosgênio, a síntese do DMC foi condenada na indústria, já que o mesmo é extremamente tóxico podendo causar problemas ao sistema respiratório humano (desde edemas pulmonares à morte, dependendo do grau de exposição) [18].

Além de produzir DMC com grande concentração de cloro, a indústria que utiliza essa rota tem sua capacidade de produção limitada, por conta dos impedimentos impostos à utilização do fosgênio.

Na busca por aditivos oxigenados dentro das especificações, algumas empresas têm investido em novas rotas de produção de DMC. A primeira rota livre de fosgênio foi colocada em prática pela EniChem-Ravenna usando CuCl como catalisador. No entanto, a baixa taxa de produção e o alto custo da separação limitaram o uso do processo [54]. Uma das alternativas mais visadas é a produção a partir de reação entre metanol e dióxido de carbono. No entanto, algumas reações envolvendo metanol, CO ou CO₂ e outros reagentes têm sido investigadas. Sabe-se que, na presença do catalisador adequado, resultados satisfatórios podem ser obtidos.

Uma das vias é reação entre metanol (que seria, neste caso, produzido a partir do CO₂), monóxido de carbono e oxigênio. Essa reação já é bem conhecida e, inclusive usada comercialmente. A Polimeri Europa, companhia controlada pela Eni SpA, produz dimetil carbonato por esta via. Segundo divulgação corporativa, o processo não infringe

o Protocolo de Kyoto, pois o CO₂ gerado como subproduto é enviado à unidade de geração de CO, retornando ao processo como reagente [51]. Caso essa rota fosse escolhida para o planejamento da construção de uma planta, seria complexo adicionar ao projeto uma unidade de produção de metanol via CO₂. Para tanto, deveria haver também uma unidade de geração de hidrogênio.

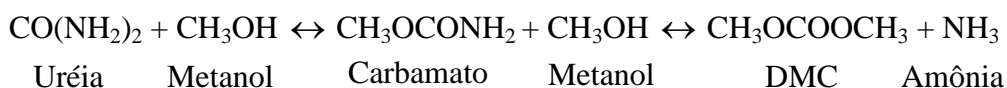
Unidades de geração de hidrogênio têm uma imagem ameaçadora ao meio ambiente na indústria, porém, dessa vez, a geração de gases antes prejudicial torna-se uma ferramenta útil por transformar o processo em um ciclo estratégico, já que o dióxido e o monóxido de carbono produzidos poderiam ser reutilizados como reagentes.

Outra forma de produção é a partir de seqüestro químico de CO₂ por óxido de etileno, que resulta em carbonato de etileno. Esse carbonato de etileno, por sua vez, reage com metanol e CO₂ gerando DMC.

Cao e colaboradores fizeram um trabalho em que usaram catalisadores a base de resinas de troca aniônica heterogênea. A primeira etapa da reação é a reação do óxido de etileno com CO₂ formando carbonato de etileno. Subseqüentemente, ocorre a transesterificação do carbonato de etileno com metanol para produzir DMC. Segundo a publicação, a produção obtida foi considerável e a seletividade foi alta, mas não houve divulgação de dados mais concretos.

Outra possível forma de sintetizar DMC é por meio dos reagentes metanol e uréia, conforme trabalho divulgado por Wang e colaboradores. Eles utilizaram óxidos metálicos como CaO, MgO, ZnO e ZrO₂ como catalisadores, dos quais o ZnO apresentou a mais alta atividade catalítica. Primeiramente, a uréia reagiu com metanol produzindo carbamato e amônia, então o carbamato e o metanol foram convertidos em DMC e amônia, que, por sua vez, poderia ser reciclada para produzir uréia, o que elevaria a possibilidade de o processo ser economicamente viável. Porém, o alto custo e a alta complexidade do preparo dos catalisadores inviabilizaram o processo que, até hoje, não possui grandes referências no mundo [54].

O modelo reacional proposto por Wang e colaboradores é o apresentado a seguir.



Dentre os modelos pesquisados, a possibilidade de uma planta de dimetil carbonato sintetizado a partir de metanol, monóxido de carbono e oxigênio com uma unidade de metanol a partir de CO₂ e uma unidade de geração de hidrogênio pareceu uma opção atraente estrategicamente por promover uma integração permitindo reciclo de produtos. Esta rota será revista mais adiante.

3.1.4- Produção de Dimetil Éter (DME)

Para substituir o óleo diesel já são conhecidas inúmeras rotas para obtenção de biodiesel. O óleo diesel é um derivado da destilação do petróleo bruto usado como combustível nos motores Diesel, constituído basicamente por hidrocarbonetos. O óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. O diesel é selecionado de acordo com suas características de ignição e de escoamento, adequadas ao funcionamento dos motores ciclo diesel. É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Ele pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis. As rotas conhecidas podem ser o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Ele pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras. Porém, junto com o apelo ambiental do biodiesel vem uma série de desvantagens para o mercado, sejam de ordem econômica ou de logística e para o próprio meio ambiente.

Primeiramente, o balanço de CO₂ da reação de obtenção do biodiesel não é neutro, mesmo sendo inúmeras vezes menos emissor de CO₂ que o diesel de petróleo, se

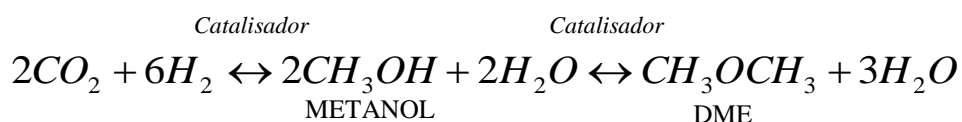
for levado em conta a energia necessária à sua produção, mesmo que as plantas busquem o carbono à atmosfera: é preciso ter em conta a energia necessária para a produção de adubos, para a locomoção das máquinas agrícolas, para a irrigação, para o armazenamento e transporte dos produtos. Além disso, não se sabe ao certo como o mercado irá assimilar a grande quantidade de glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel (entre 5 e 10% do produto bruto). A queima parcial da glicerina gera acroleína, produto suspeito de ser cancerígeno.

Apesar de a substituição imediata de óleo diesel por biodiesel parecer a solução mais viável, outros compostos com a mesma função ainda podem ser buscados. Um dos destaques pode ser o DiMetil Éter (DME), combustível originado do processamento do gás natural (e alternativamente de carvão ou biomassa).

O DME, à pressão atmosférica, é um gás amplamente usado na fabricação de pinturas tipo spray, em substâncias químicas agrícolas e em cosméticos. Ele se liquefaz a uma pressão de 6 bar, ligeiramente inferior à requerida pelo GLP (cerca de 13 a 15 bar) e consideravelmente menor que a requerida para estocagem do GNV (200 bar) a bordo do veículo [14]. Ele é inócuo e, além disso, sua queima produz baixo índice de emissões de particulado e NOx, já que o composto não apresenta ligação carbono-carbono [5].

Por suas excelentes características de ignição (alto número de cetano) é especialmente adequado para motores do ciclo diesel. No entanto, devido a sua pressão de vapor elevada, requer sistemas de injeção de alta pressão, o que estabelece um desafio tecnológico significativo para garantir a segurança contra fogo e explosão [14].

Atualmente, o DME é empregado como combustível na China, sendo sua produção a partir do carvão [49]. A idéia mais viável seria a sua obtenção aliada à necessidade de reduzir emissões de CO₂. Uma boa alternativa seria a utilização da seguinte rota:



Esta rota permitira o consumo de CO₂ que, reagido com H₂ produziria metanol que, por sua vez, desidratado, é convertido em DiMetil Éter.

Dentre todas as opções de combustíveis alternativos, o DME é o que se encontra menos desenvolvido, inclusive em termos tecnológicos, considerando-se as necessidades de adequação aos motores [14].

Com isso, o problema seria a origem destes reagentes. O hidrogênio, por exemplo, obtido do gás de síntese não seria uma boa alternativa, pois paralela à produção de hidrogênio, haveria uma produção substancial de monóxido de carbono, o que anularia a sustentabilidade do processo.

Uma idéia que tem sido bem recebida é a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água. A fotólise é a capacidade de realizar a cisão da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por meio da luz do Sol. Os experimentos mais comuns utilizam células fotoeletroquímicas, chamadas PEC do inglês Photo Electro Chemical, que possuem eletrodos fotoativos imersos em água (ou algum outro eletrólito aquoso)[40].

As pesquisas a respeito de células PEC ainda estão em suas etapas preliminares. Porém os passos fundamentais de funcionamento, semelhantes aos de outras células, já foram estabelecidos. O primeiro é a geração de carga elétrica na superfície do anodo sob radiação solar, produzindo elétrons. O segundo passo consiste na oxidação de água por esses elétrons no anodo, produzindo moléculas de oxigênio. O terceiro passo é o transporte de íons de hidrogênio (H^+) e elétrons do anodo para o catodo por meio de um eletrólito e de uma conexão eletrônica, respectivamente. Finalmente, a redução do H^+ no catodo pelos elétrons, produzindo moléculas (H_2).

Uma fase do estudo das células PEC é a escolha do material semicondutor para o anodo. O dióxido de titânio é o material mais investigado, mas, nos últimos anos, esforços têm sido feitos para incluir aos materiais alternativos os possíveis semicondutores, mais especificamente o trióxido de tungstênio (WO_3) e a hematita (Fe_2O_3) [40].

Os principais desafios que hoje impedem que as células PEC sejam comercializadas e que a fotólise se popularize no mercado estão na ciência dos materiais e na tecnologia dos sistemas. O mais importante nestes desafios é o desenvolvimento de fotoeletrodos de alta eficiência e resistentes a corrosão além de seus processos de transformação. Caso não haja um material ideal disponível no mercado, novos devem ser criados.

Células PEC oferecem um grande potencial em termos de simplicidade, aplicação e materiais ambientalmente benignos. Porém, conforme relatado anteriormente, as investigações ainda estão em estágios iniciais e, o custo é alto comparando a outras formas de obtenção de hidrogênio, apesar de ter um custo bem reduzido em relação a outras opções por meio da luz solar.

3.1.5- Breve revisão bibliográfica

Nos últimos anos, diversas pesquisas pelo mundo tiveram as sínteses apresentadas por objetivo. Tendo a base de pesquisa Scopus como fonte de dados, pôde ser realizada uma análise bibliográfica das três reações.

A busca por publicações que envolviam as palavras “Methanol” e “CO₂”, por exemplo, apresentou 4.473 resultados desde o ano de 1928. Esse resultado pode dar uma idéia errada que desde este ano são publicados artigos envolvendo a síntese de metanol a partir de CO₂.

O artigo de Smith D.F. e Hawk C.O. de 1928 tem como título “The catalytic decomposition of methanol”. Na realidade, a maior parte dos artigos publicados nos primeiros anos dizia respeito à reação de decomposição do metanol que pode gerar CO₂.

Para analisar a tendência de desenvolvimento de pesquisas de síntese de metanol a partir de CO₂, foi feita uma comparação com as publicações a respeito das emissões de CO₂ por ano.

Com base no Gráfico 1, pode ser vista uma tendência maior de crescimento das publicações sobre metanol e CO₂ a partir do momento em que se começa a falar em emissão de CO₂ no mundo. Isso ocorreu no início dos anos 70 e pode ser aliado a fatores históricos como o NEPA (National Environmental Policy Act) e a Conferência de Estocolmo, que instituíram consciência ambiental no mundo.

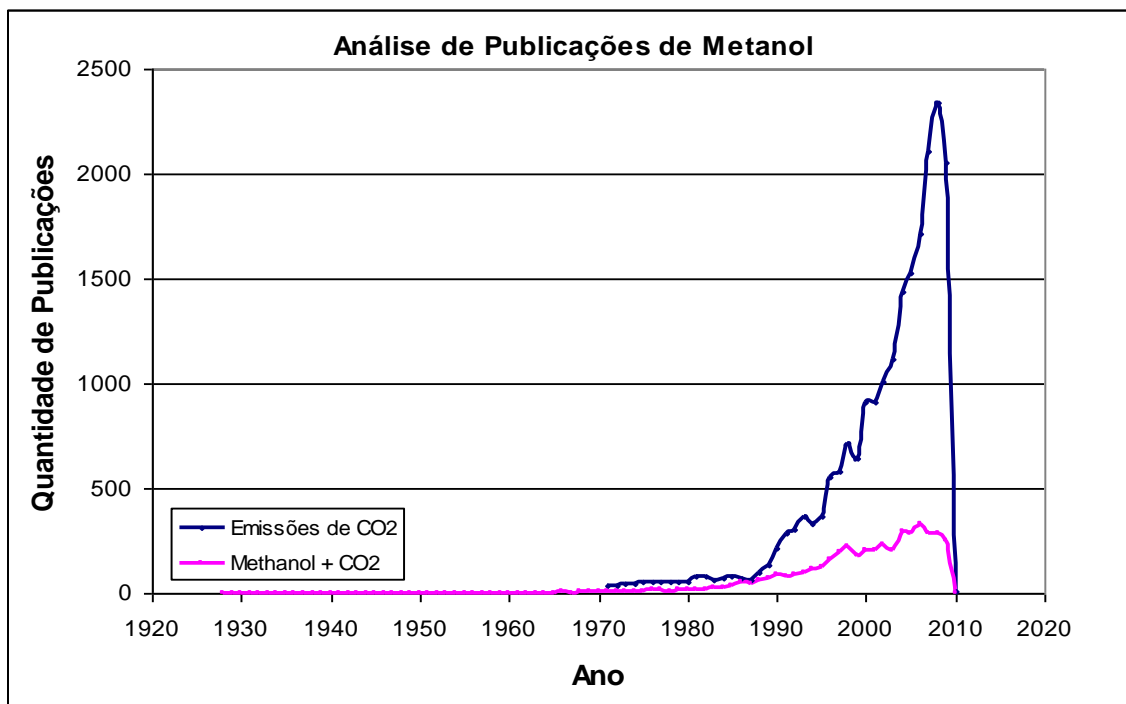


Gráfico 1 - Análise Bibliográfica de Publicações sobre Metanol a partir de Dióxido de Carbono

Após analisar o histórico de artigos de produção de metanol, se pode ter uma noção mais apurada da análise bibliográfica da produção de DME, já que uma das rotas de produção de DME a partir de CO_2 possui o metanol como intermediário.

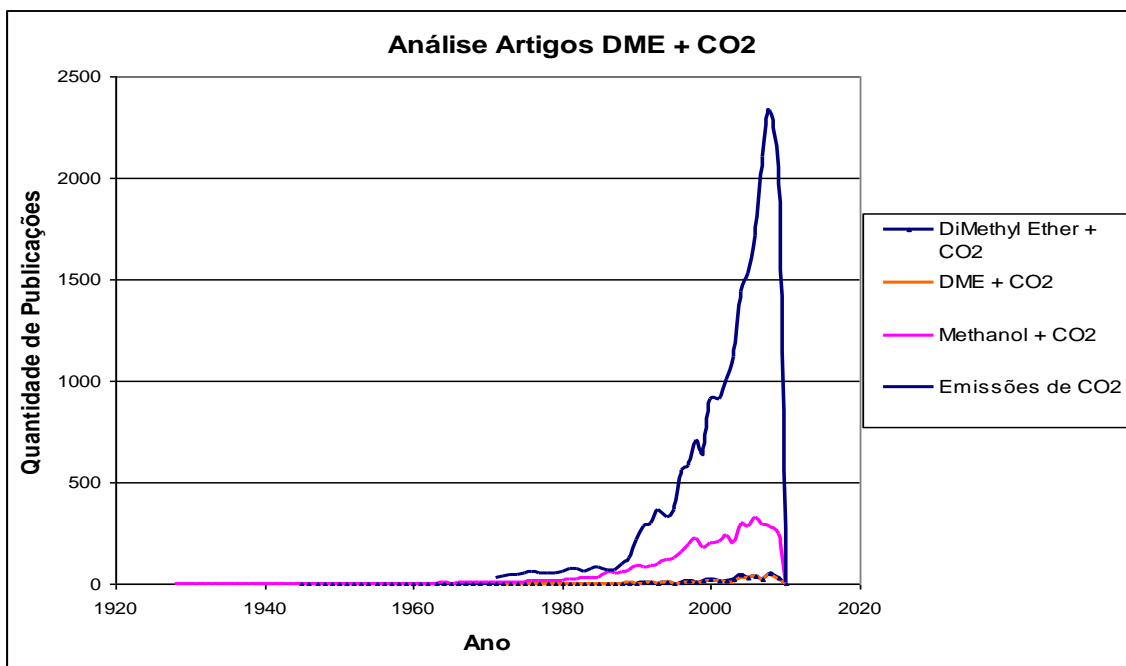


Gráfico 2 - Análise Bibliográfica de Publicações sobre DME a partir de Dióxido de Carbono

O Gráfico 2 apresenta um número ainda pequeno de publicações envolvendo dimetil éter e dióxido de carbono (foram encontradas apenas 384 respostas para a busca), indicando uma área com potencial a ser explorado. Um pequeno crescimento nos últimos anos pode ser observado, onde pode ser feito um paralelo com o aumento da curva relativa ao metanol e da de emissões de CO₂.

A base Scopus apresenta mais de 10.000 publicações a respeito do dimetil éter e essa quantidade tem crescido vertiginosamente nos últimos anos. O Gráfico 3 a seguir apresenta, além dos dados do Gráfico 2, a produção bibliográfica de DME (ou dimetil éter).

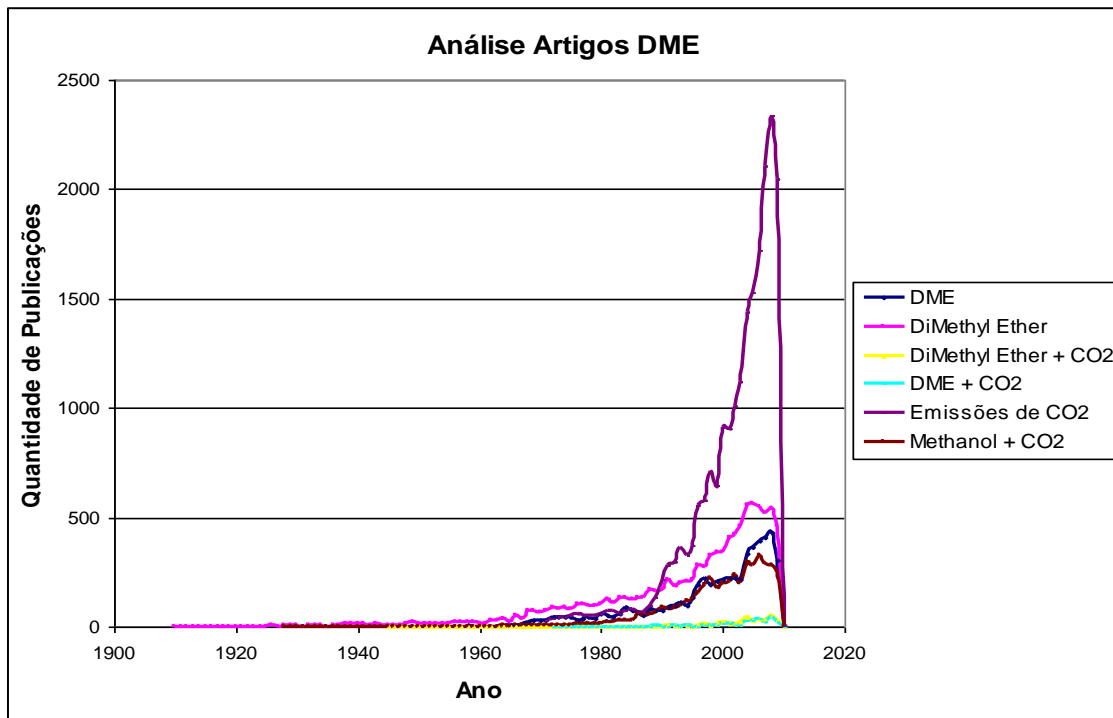


Gráfico 3 - Análise Bibliográfica de Publicações sobre DME

Mais uma vez, a tendência ao crescimento recentemente é observada. No entanto, desta vez, pode-se notar que havia uma quantidade significativa de artigos referentes a dimetil éter antes mesmo dos primeiros sobre emissões de CO₂, indicando possíveis estudos de produção do mesmo não relacionados a CO₂ ou a sua utilização como substituto do óleo diesel.

Seguindo os históricos anteriores, o dimetil carbonato também pode ter o seu histórico de publicações ligado às emissões de dióxido de carbono, conforme apresentado no gráfico 4. O aumento na quantidade de artigos ocorreu na mesma época.

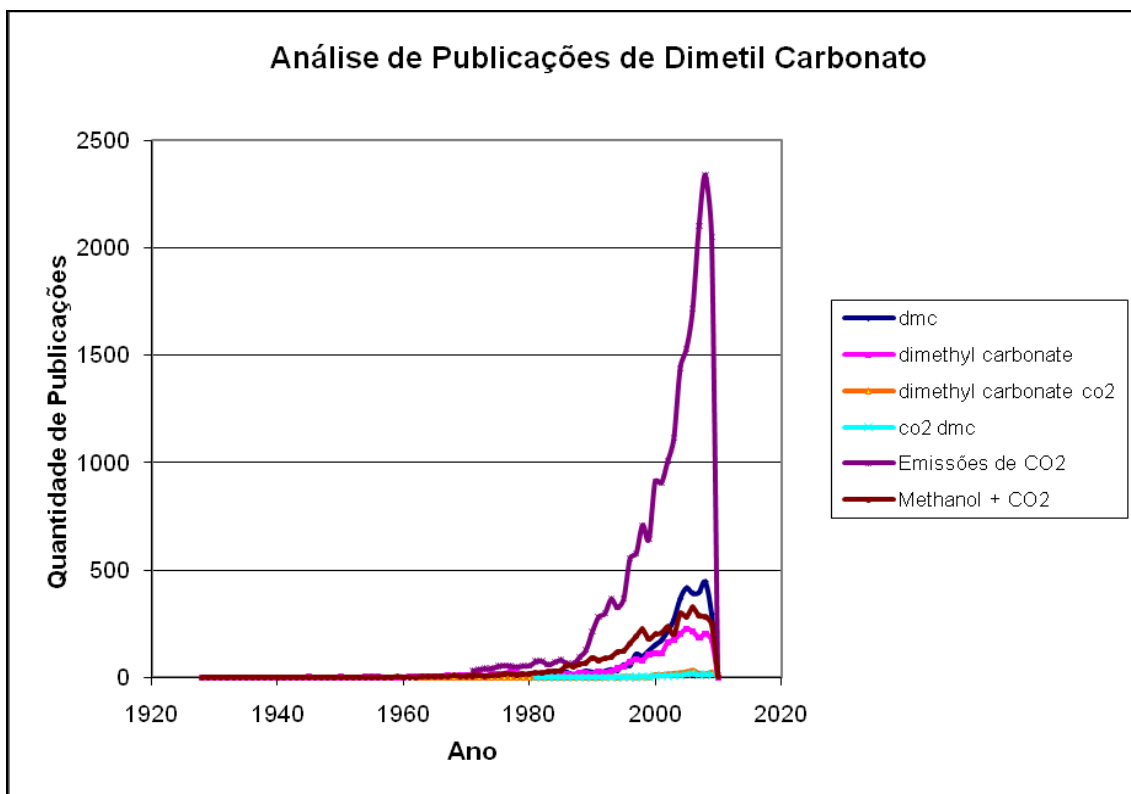


Gráfico 4 - Análise Bibliográfica de Publicações sobre DME

Em comparação ao que foi publicado de DME, a ordem de grandeza foi a mesma. A tendência de crescimento, assim como nos gráficos anteriores, acompanha a de publicações de metanol, o que é coerente com o presente estudo.

No gráfico 5, essa tendência pode ser notada mais uma vez, além de os dados estarem mais evidenciados com relação às emissões de dióxido de carbono.

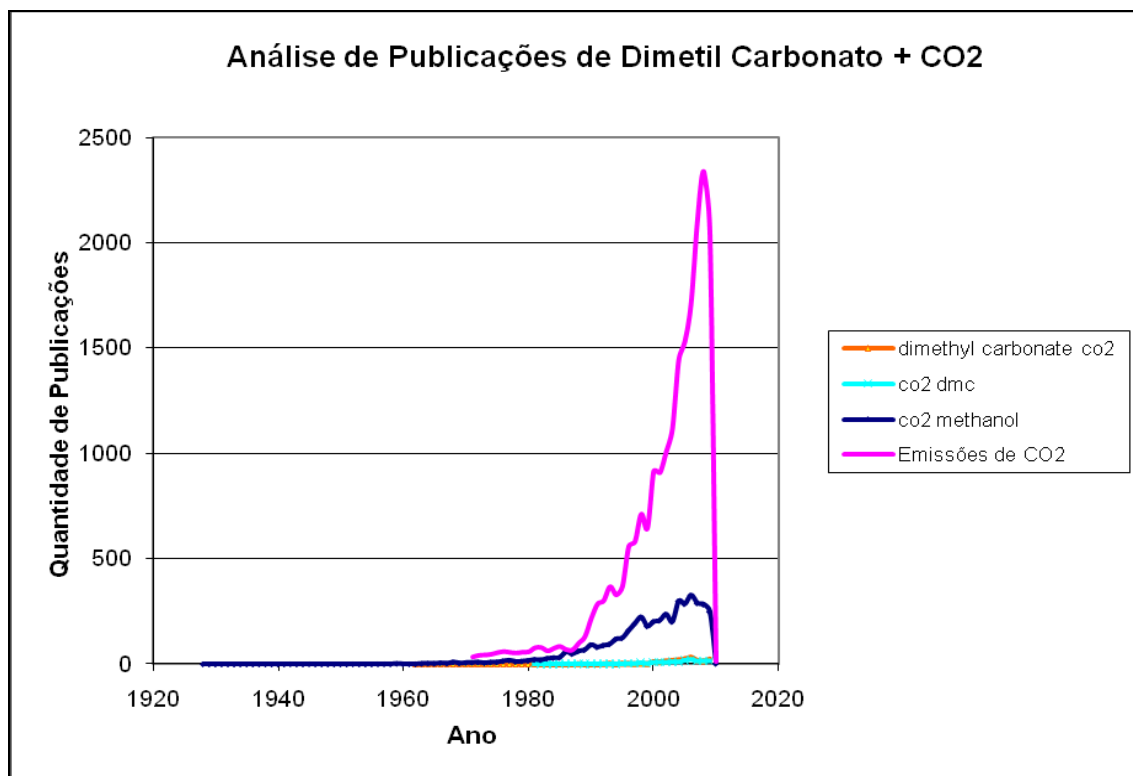


Gráfico 5 - Análise de Publicações de Dimetil Carbonato envolvendo CO₂

3.2- Hidrogenação de CO₂ para Produção de Etanol

O foco deste tópico é apresentar a reação de hidrogenação do CO₂ produzindo etanol.

Amplamente empregado como combustível no Brasil, o álcool etílico é produzido principalmente através da cana-de-açúcar no país. Sua síntese a partir da hidrogenação do CO₂ seria praticamente inviável. Tal fato pode ser justificado historicamente pelo incentivo dado pelo governo federal ao consumo de álcool combustível em substituição à gasolina pura.

A decisão de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, além do preço do açúcar, é política e econômica, envolvendo investimentos adicionais. Tal decisão foi tomada em 1975, com o objetivo de reduzir as importações de petróleo, então com um grande peso na balança comercial externa. Nessa época, o preço do açúcar no mercado internacional vinha decaindo rapidamente, o que tornou conveniente a mudança de produção de açúcar para álcool [4].

A cana-de-açúcar tem o mais alto retorno para os agricultores por hectare plantado. O custo de produção do açúcar no país é baixo (inferior a US\$ 200/toneladas),

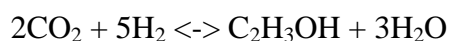
podendo, dessa maneira, competir no mercado internacional. Tal mercado é, entretanto, volátil e apresenta grandes oscilações de preços.

A produção mundial de açúcar em 2000 foi de 131 milhões de toneladas, sendo de cerca de 13% a participação do Brasil. Já em 2008, a produção brasileira foi de 24,5 bilhões de litros [31], equivalente ao 37,3% da produção mundial de etanol [29]. As etapas na produção do açúcar e do álcool diferem apenas a partir da obtenção do suco, que poderá ser fermentado para a produção de álcool ou tratado para o açúcar. Caso a produção de açúcar se torne menos atrativa devido às reduções de preços internacionais o que freqüentemente ocorre, poderá ser mais vantajoso a mudança na produção para o álcool [4].

Juntos, o Brasil e os Estados Unidos lideram a produção do etanol, e foram responsáveis em 2008 por 89% da produção mundial [28] e quase 90% do etanol combustível [29]. Os Estados Unidos possuem por insumo principal o milho. A indústria brasileira de etanol tem 30 anos de história e o país usa como insumo agrícola a cana de açúcar, além disso, por regulamentação do Governo Federal, toda a gasolina comercializada no país é misturada com 25% de etanol, e desde Julho de 2009 circulam no país mais de 8 milhões de veículos, automóveis e veículos comerciais leves, que podem rodar com 100% de etanol ou qualquer outra combinação de etanol e gasolina, e são chamados popularmente de carros "flex".

Produzir etanol a partir de CO₂ em vez de insumos agrícolas exige investimento e justificativas fundamentadas, já que no Brasil, esse é um assunto mais político que científico. A etapa mais difícil do processo seria popularizar uma rota na qual o reagente dióxido de carbono competiria com um insumo agrícola.

Além da desvantagem apresentada, a reação de hidrogenação do CO₂, apresentada a seguir, exige a utilização de catalisadores caros para que possua rendimentos satisfatórios.



Conforme Kieffer e colaboradores [35], os alcoóis de cadeias carbônicas mais elevadas são sempre obtidos como sub produtos da reação de produção de metanol. O que influencia na obtenção do produto final é o tipo de catalisador utilizado. Em seu trabalho, Kieffer pesquisou o efeito do acréscimo de óxidos de metais dos grupos VI e

VIII, como óxidos de molibdênio ou cobalto, ao catalisador $\text{Cu-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e verificou uma redução da produção de metanol e um aumento da formação de metano, alcoóis ($\text{C}_1\text{-C}_5$) e misturas de hidrocarbonetos. No entanto, o álcool é formado, nesses casos, secundariamente, o que apenas sugere que a utilização de cobalto no catalisador pode colaborar na obtenção de etanol, porém não sendo conclusivo a respeito da reação apresentada.

Alguns autores, como Kusama e colaboradores [32], por exemplo, obtiveram uma conversão de CO_2 de até 7.0%, usando como catalisador Rh/SiO_2 .

Com base nos pontos destacados, a hidrogenação do CO_2 , caso viável, seria mais uma rota alternativa em tempos de clima desfavorável ao plantio da cana, sendo a oferta de matéria-prima agrícola bem alta, além do fato de o processo não possuir grande complexidade tecnológica. No contexto atual, essa alternativa está muito longe de ser utilizada, pois a produção de etanol no Brasil, embora substancial, não está ameaçada.

O clima é um fator de mais alta influência na produtividade da cana-de-açúcar, matéria-prima da produção de álcool no Brasil. Mas os resultados deste estudo indicam que as principais regiões produtoras do país continuarão dentro dos limites de temperatura propícios ao cultivo de cana. É possível que haja modificação na distribuição geográfica, com algumas áreas ficando climaticamente desfavoráveis ao cultivo e outras se tornando mais favoráveis. No cômputo geral, porém, não parece que haverá grande impacto da mudança do clima sobre a produção brasileira de álcool.

Segundo as projeções da EPE, a área plantada com cana-de-açúcar deve aumentar 148% entre 2005 e 2030, atingindo 13,9 milhões de hectares. A produtividade agrícola deve crescer 7%, de 77 t/ha para 82 t/ha. Em consequência, a produção crescerá 161%, atingindo 1,14 bilhão de toneladas em 2030.

Sem considerar a tecnologia de hidrólise, a produtividade industrial aumentará 57%, subindo de 74 l/t, em 2005, para 117 l/t, em 2030. Supondo que, em 2030, 50% da cana se destinem à produção de álcool e 50% à produção de açúcar, a quantidade de álcool produzido saltará de 16 bilhões para 66 bilhões de litros em 2030. Além disso, a EPE estima que 11% de todo o bagaço e resíduos de cana também serão usados para produzir álcool em 2030. Assim, considerando uma produtividade estimada em 91,1 l/t, a produção de álcool a partir da hidrólise pode atingir 29,1 bilhões de litros em 2030, resultando numa produção total superior a 95 bilhões de litros de álcool.

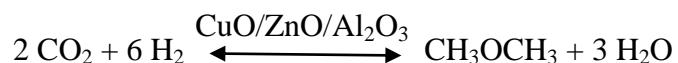
A cana-de-açúcar geralmente tolera altas temperaturas, desde que haja muita umidade no solo, por meio de irrigação ou das chuvas. Os resultados deste estudo mostram que as principais regiões produtoras do país continuarão dentro dos limites de temperatura para a cana-de-açúcar. Apenas alguns estados, como Pará, Piauí e Tocantins, ficarão fora do intervalo ótimo. Embora esses estados atualmente não sejam grandes produtores, eles integram as previsões da EPE de possíveis áreas de expansão. Mas, tendo em vista que a cana-de-açúcar cresce em todas as regiões do país, mesmo se o cultivo se tornar impraticável em algumas áreas por causa de mudanças climáticas, outras poderão ocupar o lugar. Isso é válido especialmente para o Centro-Oeste, que continuará a ter uma faixa de temperaturas favorável à cana-de-açúcar e tem grandes extensões de terra disponíveis [36].

3.3- Hidrogenação de CO₂ para produção de Dimetil Éter

Pouco se tem publicado sobre a produção de dimetil éter diretamente a partir da hidrogenação do dióxido de carbono. A grande maioria das publicações encontradas faz menção ao processo de síntese a partir do gás de síntese, ou a processos de reação de produção a partir de metanol.

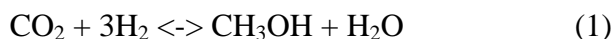
A reação direta a partir de CO₂ e H₂ é desejada porque a formação de metanol da hidrogenação de CO₂ é desfavorecida termodinamicamente sob condições de operação industrial. A produção simultânea de metanol e DME aumentam a conversão de CO₂, ultrapassando as limitações relacionadas ao equilíbrio químico [43].

Alguns artigos citam a possibilidade da reação de produção simultânea de metanol e dimetil éter pela hidrogenação de CO₂ através do uso de catalisadores especiais. Para aumentar o rendimento, pode-se converter o metanol sintetizado em DME. Ki-Won Jun e colaboradores[42] estudaram a reação via um sistema catalítico híbrido composto de CuO/ZnO/Al₂O₃ (com razão molar de Cu : Zn : Al = 1 : 0.81 : 0.16).

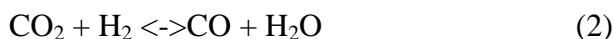


Em seu trabalho, eles pesquisaram a influência da razão molar entre os metais componentes do catalisador e da pressão na reação. A reação seria favorecida a temperaturas mais baixas que 543K e com tempos de contato mais longos.

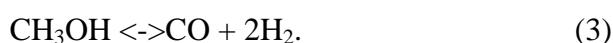
Durante a reação, CO₂ reage com hidrogênio, sob ação dos catalisadores produzindo metanol e água conforme reação (1) a seguir.



Paralelamente, também ocorre a formação de CO e água, pela reação de Shift Reverso, apresentada a seguir.



O monóxido de carbono também é formado a partir da decomposição do metanol:



A adição de sólidos metálicos ao metanol faz com que o metanol se desidrate formando dimetil éter.



A combinação das reações (1) e (4), resulta na reação global (5).



Kunpeng Sun e colaboradores[44] usaram o catalisador modificado de CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 a baixa temperatura (200°C) e pressão de 3.0 MPa. Os resultados indicaram que a adição de Paládio retardou a formação de CO, reforçando a síntese de DME. As melhores conversões de CO₂ ficaram próximas de 18%, sendo a seletividade, isto é, o % molar de formação do DME, de 73,56%.

Por fim, Ki-Won Jun e colaboradores obtiveram conversões de CO₂ entre 10 e 20% variando as concentrações de catalisadores e pressões. Após discussões, chegaram à conclusão que, embora financeiramente seja desvantajoso promover esse processo por conta do alto custo dos catalisadores empregados, a conversão ainda é mais alta que a de sínteses convencionais de metanol.

Com relação ao custo dos catalisadores, esse é um fato inegável e primordial no momento em que se deseja projetar uma planta e promover este processo comercialmente. Portanto, por mais eficientes que sejam as conversões, esse é um ponto que precisa ser melhorado a fim de tornar o processo viável técnica e comercialmente.

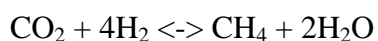
3.4- Síntese de Metano a partir de CO₂

O metano é o principal constituinte do gás natural. É o alcano de fórmula mais simples, a molécula CH₄. É usado em processos químicos e pode ser transportado na forma de líquido refrigerado (GNL, o Gás Natural Liquefeito). Ele é matéria-prima na produção de hidrogênio, metanol, ácido acético e anidrido acético. Em todos esses casos, o metano é convertido a gás de síntese (CO + H₂) através da reforma com vapor, processo no qual metano e vapor reagem em meio a um catalisador de níquel a altas temperaturas (700 - 1100°).

Como combustível, suas principais aplicações envolvem sua queima em turbinas ou aquecedores. Comparada a de outros hidrocarbonetos, a queima do metano produz menos dióxido de carbono por unidade calorífica liberada e mais calor por unidade de massa. Em muitas cidades, ele é usado para aquecimento doméstico e como gás de cozinha. Nesse contexto, é chamado gás natural e a ele é atribuída uma energia de 39 MJ/m³. Comprimido, é usado como combustível veicular e é alegado que seja mais ambientalmente amigável que outros combustíveis fósseis como a gasolina e o diesel. Estudos conduzidos pela NASA têm investigado o potencial do metano como combustível para foguetes.

O metano existe em relativa abundância sendo, por isso, um combustível bem atrativo. Em 1998, a concentração de metano na atmosfera era de 1.745 ppb, enquanto, em 1750, era de 700 ppb, o que demonstra um aumento considerável. Para critérios de comparação, no mesmo período, a concentração de CO₂ na atmosfera subiu de 278 para 365 ppb. Além disso, uma quantidade grande, mas desconhecida se encontra aprisionada em clatratos no fundo dos oceanos. Porém, assim como o CO₂, ele é um gás de efeito estufa e sua queima produz mais CO₂ e CO.

A reação pretendida neste tópico tem como reagentes o dióxido de carbono e o hidrogênio, nos termos abaixo. O consumo do dióxido de carbono é justamente o desejado neste trabalho, restando novamente o problema da obtenção de hidrogênio.



Conforme citado no tópico da produção de dimetil éter, a forma mais sustentável de se obter hidrogênio seria por fotólise da água, que traz consigo desvantagens como o

fato de os estudos ainda estarem em fases iniciais de pesquisa e a inviabilidade financeira frente outros métodos (menos sustentáveis) de obtenção de hidrogênio.

Na realidade, a reação apresentada (de produção de hidrocarbonetos a partir de CO_2) não tem tanto espaço em publicações quanto a reação de obtenção de metano por hidrólise e redução fotocatalítica. Esse processo é o mais indicado por conta de seu destaque estratégico ambiental, o que será mais bem detalhado no tópico destinado a sua discussão.

3.5- Síntese de Eteno a partir de CO_2

O eteno é o hidrocarboneto mais simples da família das olefinas. É um gás incolor e odor etéreo. Este composto tem nos seus derivados inúmeras aplicações, também é utilizado na geração de etanol, mas tem fundamental importância como uma das principais matérias-primas da indústria petroquímica para geração de plásticos.

De acordo com um artigo desenvolvido no departamento de química aplicada no Japão [65], um novo sistema de eletrólise foi desenvolvido para a conversão seletiva de CO_2 para a produção de etileno, onde uma redução eletroquímica ocorre em três fases (interface gás/líquido/sólido) em um eletrodo de cobre com haletos de cobre (I) em solução aquosa de haletos de potássio. A porcentagem de conversão de CO_2 (volume inicial: 577 cm^3) atinge cerca de 90% pela eletrólise com a carga elétrica de 8,9 KC, e a seletividade para a formação do C_2H_4 é de cerca de 75%. A conversão seletiva de CO_2 para C_2H_4 é atribuído ao haleto de cobre (I) imobilizado que funciona como um catalisador heterogêneo, oferecendo locais de adsorção para a redução de intermediários, como o monóxido de carbono.

Apesar da boa viabilidade técnica na produção deste composto observado no artigo pesquisado, não foram encontrados outros artigos ou pesquisas relacionadas a obtenção de eteno pela rota direta de sequestro de CO_2 .

3.6- Síntese de Ácido Fórmico a partir de CO_2

A BP Chemicals desenvolveu o processo no qual ácido fórmico é produzido a partir de CO_2 e hidrogênio em um processo de múltiplas etapas. Na primeira, uma base nitrogenada (triethylamina) reage com CO_2 e H_2 em presença de um complexo de rutênio para produzir formiato de amônia. O formiato é então separado do catalisador e do constituinte de baixo ponto de ebulição. O formiato de amônio reage com uma base que

possui alto ponto de ebulição, por exemplo, 1-(n-butil)imidazola, para produzir um formiato que pode ser decomposto termicamente. A base de baixo ponto de ebulição é então liberada e destilada. Finalmente, o formiato é termicamente decomposto, o ácido fórmico é destilado e a base com alto ponto de ebulição é regenerada.

Mais de dois terços da capacidade mundial de produção de Ácido Fórmico se concentra na Europa, tendo a BASF por líder. O Ácido Fórmico é amplamente empregado nas indústrias de couro e têxtil. Ele também é usado para ajustar o pH durante a coloração de fibras naturais e sintéticas, na coagulação de borrachas de látex, na produção de farmacêuticos, ou como agente protetor de culturas. Na Europa, a maior parte do Ácido Fórmico é usado como inibidor de formação de Ácido Butírico durante a fermentação do Ácido Láctico [45].

Sendo suas principais aplicações fora do ramo dos combustíveis, não foi dado destaque ao estudo de sua síntese.

3.7- Síntese de Ácido Acético a partir de CO₂

O ácido acético também chamado como ácido etanóico, é conhecido por ser um ácido fraco e corrosivo. Trata-se de um reagente químico importante e largamente empregado na indústria química, usado na produção de politereftalato de etila (PET), de acetato de celulose e de acetato de polivinila, além de auxiliar na produção de borracha, tinturaria, produção de aspirina entre alguns outros.

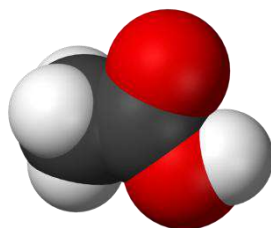


Figura 11 - A molécula do ácido acético

A demanda global do ácido acético é em torno de 6,5 milhões de toneladas por ano. No Brasil, segundo o site da ABIQUIM [55], as empresas produtoras são a Cloroetil, Rhodia Poliamida e Butilamil.

A produção de ácido acético através da reação de CH₄ com CO₂ é mais uma opção para o aproveitamento do CO₂. Foram pesquisados alguns artigos que tentam mostrar a viabilidade desse método. Seguem as conclusões:

Wilcoxe colaboradores [56] analisaram o comportamento termodinâmico dessa reação. Eles perceberam que sua energia de Gibbs seria positiva, o que a tornaria desfavorável. Ou seja, isso indica que o maior rendimento baseado no equilíbrio termodinâmico, sem considerar a cinética da reação seria de algo aproximadamente $1,5 \times 10^{-6}$.

Aprofundando a pesquisa, encontramos mais dois autores que pesquisaram essa reação. Wang e colaboradores [60] realizaram um estudo em condições ambientes, mas utilizando uma forte descarga elétrica de forma que a reação inicialmente desfavorável obtivesse uma maior conversão. Em determinadas condições, o autor afirma ter conseguido uma conversão de 2,7% de metano. Já Ding e colaboradores [61] propuseram um novo mecanismo para tentar contornar as limitações termodinâmicas previamente vistas. Porém, o mecanismo proposto pode funcionar conceitualmente, diminuindo a energia de Gibbs, mas na prática não seria tão simples assim e ele sofreu com graves dificuldades operacionais para efetuar o experimento. Com isso, o rendimento máximo encontrado foi de $20 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$.

Para finalizar, Taniguchi e colaboradores [62] viram que os resultados das pesquisas anteriores destoarem bastante da sua. Nesse artigo, a reação ocorre 80°C, com a pressão variando entre 5 e 25 atm, e o autor afirma conseguir um rendimento máximo de 97% baseado no metano. Taniguchi afirma ainda que o grande responsável por este aumento considerável no rendimento foi a escolha do ácido tri-fluor-ácetico como solvente. Porém, podemos perceber um dado curioso que o próprio autor menciona no seu artigo: aparentemente, a reação não só independe da pressão parcial de CO₂, como houve formação de ácido acético, mesmo na ausência de CO₂. O primeiro comportamento não corresponde a análise termodinâmica da reação, e o segundo promove sérias dúvidas sobre o mecanismo de reação, que o próprio autor não soube explicar.

Outro ponto a ser notado, é que o tri-fluor-acético (TFA), é extremamente ácido, cerca de 100.000 vezes mais ácido que o ácido acético e é muito resistente, ou seja, não é facilmente consumido ou destruído por outros compostos. Visto isso, um comentário

presente no artigo em relação ao aparecimento de traços de CHF₃, devido a decomposição do TFA, seria bem improvável.

Enfim, com todas essas evidências, tivemos a seguinte conclusão: O mecanismo de reação que ocorreu nos experimentos mencionados acima, não foi devido a reação do CO₂ com o metano, como sugere Xu e colaboradores [11] ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$), que já vimos ter termodinâmica desfavorável e sim que possa ter ocorrido uma decomposição do TFA pelo por ação metano, formando agora sim o CHF₃, uma vez que essa reação é extremamente favorável termodinamicamente nas condições já mencionadas, com equilíbrio estimado em quase 99,5% de conversão baseada no metano.

Visto tudo isso, concluímos que essa reação ainda está longe de ser aproveitada como solução para a utilização do CO₂. A mesma não aparenta de simples viabilidade termodinâmica e necessita ser estudada mais a fundo para um dia se tornar viável.

3.8- Síntese de Grafite a partir de CO₂

Grafite tem múltiplas e importantes aplicações industriais, embora seja mais conhecida popularmente por sua utilização como mina do lápis. A grafite corresponde a uma das três formas alotrópicas do carbono. As outras são o carbono amorfo e o diamante. Cristaliza-se no sistema hexagonal regular com simetria rômica. Em geral, seus cristais são tubulares, de contorno hexagonal e plano basal bem desenvolvido. A grafita apresenta-se, habitualmente, sob a forma de massas laminadas ou escamosas, radiadas ou granuladas.

A grafite tem numerosas aplicações industriais. É mole, facilmente desgastável, untuosa e de boa condutibilidade elétrica. A grafita natural encontra-se em três formas, que determinam o emprego industrial: amorfa, cristalina e em lâminas. A grafita amorfa formou-se por intrusões ígneas em leitos de carvão, que se calcinou, convertendo-se em grafita, cuja pureza raramente é superior a 85%. A forma cristalina ocorre em grupos maciços de cristais de brilho argênteo e sua pureza supera 99%. A grafita em escamas, a mais rara e em alguns casos a mais valiosa, encontra-se disseminada em rochas que experimentaram alto grau de metamorfose local. Nessas formas, o enxofre é escasso ou se acha ausente.

A grafite é utilizada na fabricação de cadinhos refratários para as indústrias do aço, do latão e do bronze. Para essa finalidade emprega-se a grafita importada do Sri Lanka. A grafita é usada, também, como lubrificante. Misturada com argila muito fina forma a mina do lápis. Ela é empregada ainda largamente na fabricação de tinta para proteção de estruturas de ferro e de aço e de eletrodos.

Não foi encontrado material a respeito da produção de grafite a partir de CO₂. A grafite até tem participação na composição de alguns lubrificantes, mas nada muito relevante. Dadas as condições, a reação de consumo de CO₂ para obtenção de grafite não foi enfatizada neste estudo.

3.9- Síntese de Metanol por Hidrólise e Redução Fotocatalítica

O metanol é o mais promissor dos produtos de redução do CO₂, porque ele é facilmente transportado, armazenado e como já visto, se trata de um produto químico usado como combustível final ou como um produto intermediário com inúmeras aplicações. Este método de obtenção é uma rota alternativa para esse produto a partir do gás carbônico. Trata-se de um método limpo, que está sendo muito estudado ultimamente (vários artigos estão sendo escritos nesse sentido em diversos lugares do mundo), porém ainda não muito prático.

A reação se dá da seguinte forma: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2$

A reação é processada podendo utilizar lâmpada de mercúrio com comprimento de onda de aproximadamente 365 nm (para irradiação U.V) num fotorreator de fibra ótica (feito para espalhar a luz internamente) em estado estacionário. Soluções de titânio com cobre carregado são preparadas por um método de hidrólise térmica. Essa película de Cu/TiO₂ consiste em partículas esféricas, muito finas de 14 nm de diâmetro.

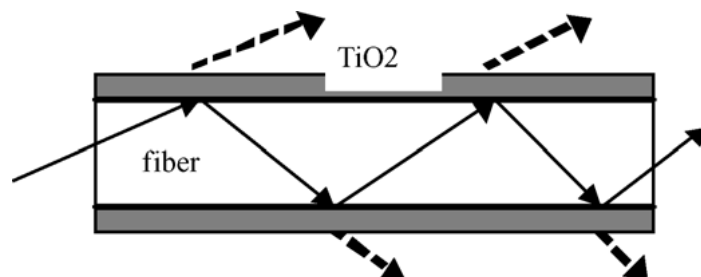


Figura 12 - Esquema de transmissão de luz e dispersão de TiO₂ cobrindo a fibra ótica

A taxa máxima obtida de metanol por este método é de 0,45 $\mu\text{moles/ g.cat.}\cdot\text{h}$ utilizando aproximadamente 1,2 % peso de catalisador numa pressão de 1,29 bar de CO_2 , 0,026 bar de H_2O e um tempo de residência médio de 5000 segundos a 16 W/cm^2 de irradiação U.V. Uma vez que é aumentada essa quantidade de cobre carregado, resulta numa baixa taxa de produção de metanol devido ao efeito de blindagem dos clusters de CuO_2 na superfície do TiO_2 .



Figura 13 - Fotorreator de Fibra Ótica

A produção sofre variações com diferentes condições experimentais de comprimento de onda U.V, intensidade da luz, configuração do reator, pressão do CO_2 , tempo de residência, etc.

Abaixo seguem gráficos [46] para observar a variação da produtividade de metanol com relação a diferentes parâmetros, como intensidade de luz, pressão de dióxido de carbono e razão entre pressões de água e dióxido de carbono.

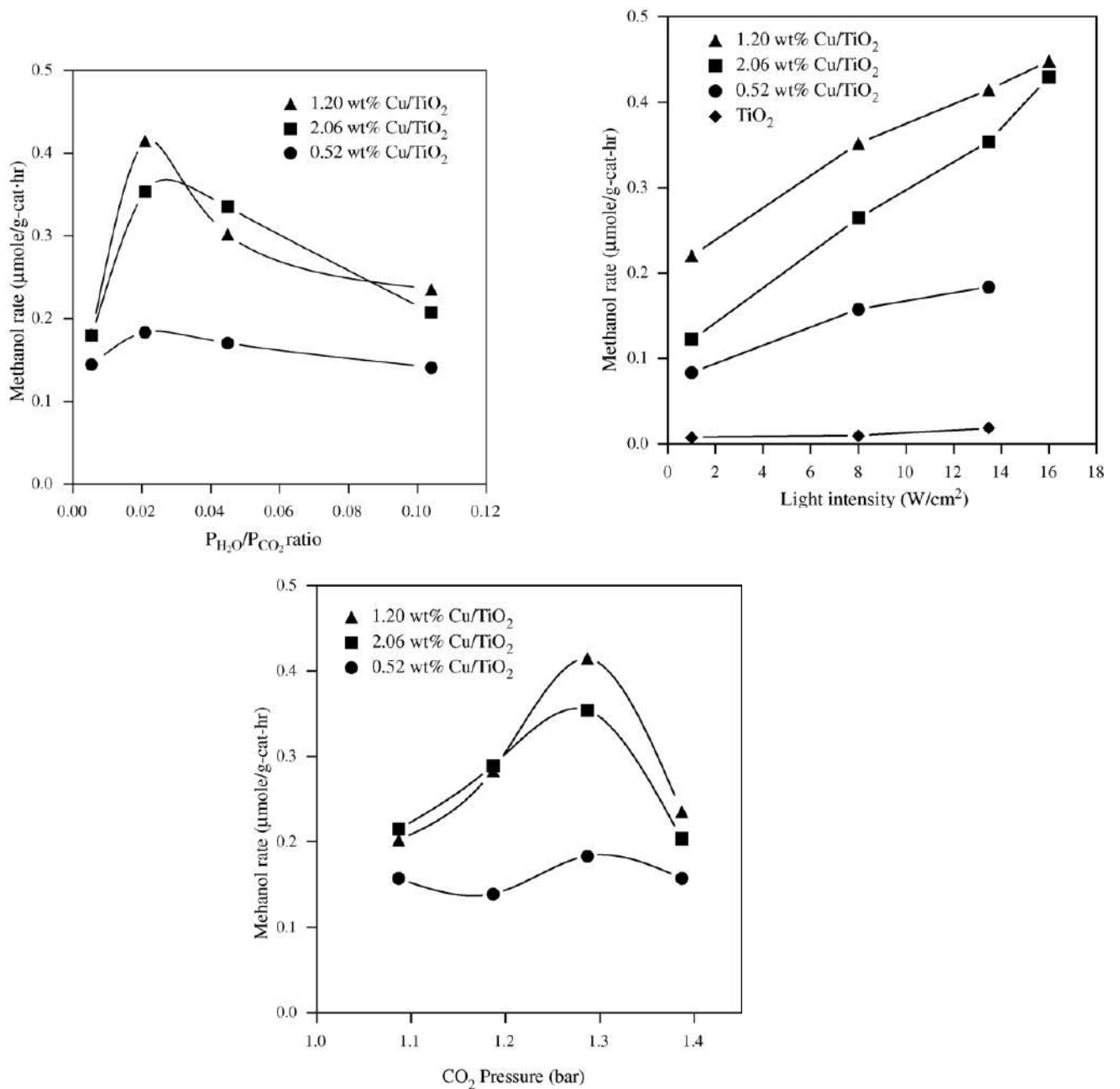


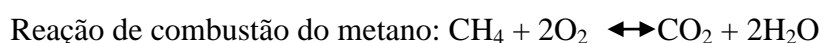
Gráfico 6 – Variação da produtividade do Metanol em relação a diferentes parâmetros

3.10- Síntese de Ácido Fórmico por Hidrólise e Redução Fotocatalítica

Uma breve introdução sobre o do ácido fórmico e suas aplicações já foi citada anteriormente. Não foi encontrado nenhum material a respeito da síntese de ácido fórmico por hidrólise e redução fotocatalítica. Como o produto não possui aplicações relevantes no segmento de combustíveis e derivados, não foi dado enfoque a esta rota.

3.11- Síntese de Metano por Hidrólise e Redução Fotocatalítica

De acordo com informações passadas anteriormente, é o mais indicado por conta de sua possibilidade de promover um ciclo de síntese quase ideal. A idealidade seria atingida já que a combustão de metano produz energia, além de água e dióxido de carbono. Esses subprodutos, reagindo em meio à luz solar, formariam novamente metano e oxigênio.



Dey e colaboradores [47] estudaram a reação com uso, assim como em muitas outras publicações, do fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2) como suspensão aquosa. A formação de metano só ocorreu na presença de 2-propanol, mas ainda assim com baixas conversões, exceto quando se verifica a conversão de CO_2 por grama de catalisador utilizado. O problema é justamente esse, o preço dos catalisadores costuma ser extremamente alto, fazendo com que o processo se torne inviável.

Tan e colaboradores [48] propuseram um modelo diferenciado, baseado na utilização de óxido de titânio como catalisador e na aplicação de energia ultravioleta sintética para estudar a viabilidade desta reação. O rendimento máximo encontrado por Tan não ultrapassa $40 \mu\text{mol/gcat}$. Esta conversão ainda é considerada muito baixa para uso comercial. Nguyen e colaboradores também promoveram esta reação via catalisadores de titânio e de cobre, e atingindo rendimento máximo de 0,05%.

Dessa forma, apesar do grande apelo tecnológico acerca da reação, a impossibilidade de realizá-la comercialmente faz com que, frente outras reações apresentadas nesse trabalho, a redução fotocatalítica do dióxido de carbono a metano tenha menos destaque.

3.12- Síntese de Estireno a partir de CO_2

O estireno é um hidrocarboneto aromático insaturado. À temperatura ambiente é líquido oleoso incolor, que polimeriza com facilidade na presença do oxigênio e oxida na presença da luz e de ar.

O estireno é bastante volátil e possui um cheiro adocicado, apesar de, a concentrações elevadas, o cheiro ser bastante desagradável. Ele pode ser encontrado em plantas, frutos, vegetais, nozes, bebidas e carnes, os quais possuem naturalmente níveis baixos da substância.

Devido ao fato de a molécula do estireno possuir um grupo vinil com uma dupla ligação, ele pode polimerizar e dar origem a uma grande variedade de materiais plásticos tal como o Poliestireno, ABS, Borracha de Estireno-Butadieno (SBR), Estireno-Isopreno-Estireno (SIS), Estireno-Divinilbenzeno (S-DVB) e poliésteres insaturados. Estes materiais são utilizados em borracha artificial, isolamentos, fibra de vidro, tubagens, componentes para automóveis e embarcações, embalagens de comida, etc.

O processo de desidrogenação do etil-benzeno a estireno depende de um oxidante, que provoca um aumento no rendimento ao promover a diminuição da pressão parcial de etil-benzeno e fornece energia a reação endotérmica. Por anos, as plantas de produção de estireno têm usado vapor d'água como diluente. Isto implica em um alto custo energético, pois é necessário gerar o vapor superaquecido. O dióxido de carbono tem surgido com maior destaque como um possível carreador nos processos de desidrogenação, pois ele promoveria um aumento de conversão, deslocando o equilíbrio ao consumir o hidrogênio formado. Para o caso específico do estireno, seu uso também implicaria em uma redução de custo, pois o CO_2 já se encontra em estado gás.

Sakurai e colaboradores [52] propõem que a reação seja conduzida em catalisadores a base de vanádio e magnésio, a pressão atmosférica e temperaturas em torno de 873K. Como base de comparação, Sakurai realizou experimentos na presença e ausência de CO_2 . Com dióxido de carbono presente, a conversão de etil-benzeno foi de 82% e a seletividade a estireno foi de 74%.

Hong e colaboradores [53] promovem uma discussão sobre os possíveis oxidantes para o processo de desidrogenação do etil-benzeno. Em comparação com vapor d'água e oxigênio, o dióxido de carbono apresentou maior rendimento, seletividade elevada e praticamente constante em relação ao tempo de reação.

3.13- Produção de Gás de Síntese por Reforma

Durante os últimos anos, retornou o interesse pela reforma catalítica do metano com dióxido de carbono, a chamada, reforma seca do metano, para a produção de gás de síntese rico em monóxido de carbono.

A reforma do metano com CO_2 produz uma mistura de H_2 e CO (gás de síntese), com potencial para as sínteses de vários produtos químicos tais como: hidrocarbonetos, compostos oxigenados, policarbonatos e síntese do metanol via Fischer-Tropsch. O gás de síntese é tradicionalmente produzido através do processo de reforma a vapor de água. A reforma do metano com CO_2 é uma rota alternativa para a produção do gás de síntese e produz baixa razão de H_2/CO , adequada à síntese de Fischer-Tropsch, hidroformilação e síntese de ácido acético [50].

Yusuke e colaboradores [63] investigaram a reação descrita sob ação de um catalisador de níquel sob pressão atmosférica. Porém, houve formação de água depósito de carbono na alumina, usada como suporte catalítico, o que prejudicou o progresso reacional, até impedir a sua continuidade por bloquear o contato do meio com o catalisador. A adição de óxidos de lantânio e bário ao complexo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduziu a deposição de carbono e a formação de água. Em especial, sob condições de 800°C não houve nenhuma formação de água e a conversão de CO_2 foi de 97%, usando como catalisador $\text{BaNiAl}_{10}\text{O}_{17}$.

Schmal e colaboradores também estudaram o uso de catalisadores de níquel na reforma do metano com CO_2 . A ativação do catalisador também ocorreu a 800°C sob uma mistura de razão $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Os resultados mostraram que partículas dispersas de Ni foram sítios ativos para a reforma do metano com CO_2 . Eles também entenderam que a conversão aumentou com o uso do Ni como catalisador e que a adição de zircônia ao processo não alterou o comportamento catalítico.

Dessa forma, conforme citado no trabalho de Yusuke e colaboradores, a eficiência da reação em seu trabalho é excelente e o uso do Ni como catalisador, porém o custo com catalisadores, além da complexidade de seu preparo é um fator essencial e deve ser levado em conta, tornando o processo inviável.

3.14- Síntese de Metilaminas a partir de CO₂

As metilaminas são compostos orgânicos utilizados como produtos intermediários para diferentes áreas como na agricultura (para produção de herbicidas, fungicidas, etc.), indústria farmacêutica, de solventes, tratamento de água, entre outros. Esses compostos também têm sua importância como aditivos de combustíveis. Mono, di e tri-metilaminas reagem com outros compostos para serem adicionados em combustíveis de aviação e também serem aplicados como depressor do ponto de congelamento de alguns motores **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

A produção de metilaminas a partir do dióxido de carbono é um dos poucos processos propostos por Xu et al [57] que apresenta reais vantagens sobre o processo usual (a partir do metanol e amônia).

A primeira vantagem é que a reação entre CO₂, hidrogênio e amônia gera mais da monometilamina e pouquíssimo da di e tri-metilaminas. Em termos de valor agregado e importância no mercado, a di-metilamina é a líder, seguida pela monometilamina.

A tri-metilamina tem pouca importância comercial. Apesar de não promover a formação do componente com mais valor, é possível aumentar a produção da di-metilamina ao recircular a mono-metilamina de volta a reação.

Outra vantagem do processo proposto são as condições mais brandas de temperatura e pressão no reator. Além disso, este processo não depende do uso de metanol como matéria-prima, que dificultaria a purificação.

Gredig e colaboradores [58] testaram diversos catalisadores metálicos para a reação, em uma faixa de temperatura de 450 a 600K. A pressão foi mantida a 0.6 MPa e a proporção entre os componentes foi de 1:1:3 (CO₂:NH₃:H₂). Os resultados indicam que os catalisadores a base de cobre tem maior seletividade a formação de metilaminas, especialmente a mono-metilamina.

Auer e colaboradores [59] promoveram a reação em catalisadores com composições diferentes de cobre, magnésio e alumínio, de forma a maximizar a seletividade de formação das metilaminas. Seus resultados indicam seletividades médias

de 80% para as aminas e de 20% para formação de monóxido de carbono. Dentre as metilaminas, as diferenças de composições provocaram variações de 85 a 100% na preferência de formação da mono-metilamina.

3.15- Síntese de Uréia a partir de CO₂

A uréia é um sólido branco solúvel em água e em álcool. Sua principal aplicação é como fertilizante, pois possui o maior conteúdo de nitrogênio (46.7%p/p) já que sua molécula possui dois átomos de nitrogênio conforme pode ser notado na Figura 14. É, geralmente, vendida na forma de cristais, flocos ou grãos. Ela é um composto ativo que pode reagir com outros diversos, reagindo com formaldeído, por exemplo, produz um importante polímero comercial, resinas uréia-formaldeído, que são usadas como cola para alguns materiais como madeira de compensado, por exemplo.

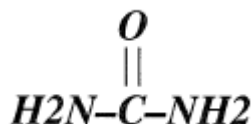


Figura 14 - Estrutura da Uréia

Sua maior aplicação é na indústria de fertilizantes, que conta com aproximadamente 80% de sua produção. Outros 10% são usados para produzir adesivos de plásticos (a já citada resina uréia-formaldeído, além da resina melamina-formaldeído). E cerca de 5% correspondem à composição de rações para animais [26].

A produção de uréia é baseada na reação entre dióxido de carbono e amônia:



A reação ocorre em duas etapas: primeiro, a formação de carbamato de amônio, seguida pela etapa de decomposição do carbamato a uréia e água. A primeira reação é exotérmica e o equilíbrio é favorecido a baixas temperaturas e altas pressões. Pressões de operação mais altas são também desejáveis na etapa de absorção que resulta em uma concentração de solução de carbamato mais alta. Para compensar as perdas de amônia, que dissolve no condensado, é utilizada uma concentração da mesma maior que a

necessária. As condições dessa reação são, geralmente, pressão de 200 atm e temperatura entre 170 e 220°C.

A segunda reação representa a decomposição do carbamato. Suas condições são 200°C e 30 atm. Até 1955, os reatores eram projetados com materiais como prata, chumbo, ou monel para reduzir a corrosão provocada por contaminantes sulfurados e pelo dióxido de carbono. Hoje em dia, este problema foi resolvido pela utilização de aços especiais de Cr-Ni [25]. Excesso de amônia limita problemas de corrosão e inibe a decomposição do carbamato em amônia e dióxido de carbono. A uréia produzida é expandida a altas temperaturas e baixas pressões.

De acordo com o explicado, a uréia tem aplicações diferenciadas e fora da área de combustíveis. Portanto, não foi dado enfoque à sua produção.

3.16- Síntese de Propileno a partir de CO₂ com água como Subproduto

O propeno, segundo petroquímico básico em volume de produção (73 milhões de toneladas consumidas em 2007), ficando atrás apenas do eteno, cuja capacidade atual de produção mundial é 116 milhões de toneladas, pode ser usado na fabricação tanto de compostos para combustíveis automotivos quanto de produtos químicos, como o polipropileno (principal uso do propeno, correspondendo a dois terços do total, em 2007), ácido acrílico/acrilatos, acrilonitrila e óxido de propeno. É quase sempre um subproduto, seja do refino do petróleo (dois terços do propeno produzido no mundo provêm do refino), seja da produção de eteno por craqueamento da nafta e do etano (um terço do propeno existente)[23]. Mesmo com forte crescimento da demanda e custos abaixo do eteno, a produção de propeno passou por redução da oferta em função do fechamento de fábricas de craqueamento térmico na década de 1990, fruto do processo de reestruturação[22].

Na maior parte das vezes, o propileno é produto de reações de craqueamento a vapor e craqueamento catalítico, além da recuperação de correntes de refinaria. Mais recentemente, tem se tornado popular a desidrogenação do propano, processo que opera com altas temperaturas, mas baixas pressões.



A produção de olefinas e poliolefinas “verdes”, ou seja, de origem sustentável, ganhou popularidade nos últimos anos, pela grande utilidade destes produtos na indústria química. A maior parte das reações utiliza etanol, da cana-de-açúcar, como produto. Alguns autores, como Michorczyk e colaboradores [24], estudaram a influência de determinados catalisadores na desidrogenação do propano e tiveram como conclusão de seu estudo que a conversão de propano em propeno é mais alta na presença do CO₂ do que na presença de um gás inerte, podendo ser até duas vezes maior. O favorecimento à produção se deve, em parte, ao fato de que o CO₂ consome o hidrogênio que sai do propano, deslocando o equilíbrio no sentido dos produtos e, em parte, à escolha do catalisador a ser utilizado no processo.

O foco do trabalho é produção de combustíveis e intermediários, grupo do qual o propileno não faz parte, portanto, não foi dada ênfase ao estudo desta reação.

4- Resultados e Discussões

A primeira medida para que o nosso trabalho tivesse uma conclusão, foi fazer um resumo de todas as reações estudadas, como veremos a seguir:

Tabela 5- Resumo de todas as reações estudadas

REAÇÕES	PRODUTO DE INTERESSE	APROVEITAMENTO DO PRODUTO
$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	DMC	Boa viabilidade técnica e uma boa fonte alternativa para aditivos de combustíveis
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	DME	Boa viabilidade técnica a partir do metanol gerado por CO ₂ e um aproveitamento promissor como combustível
$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	Etanol	Rota inviável economicamente
$\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	Propileno + CO + Água	Poucas publicações desta rota
$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Eteno	Poucas publicações desta rota
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido acético	Inviável, pois a reação é desfavorável termodinamicamente
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol	Boa viabilidade técnica e econômica e com boas perspectivas em seu uso
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Metano	Poucas publicações desta rota

$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	Grafite	Não foram encontradas publicações desta reação
$\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Uréia	Poucas publicações desta rota, não foi dado enfoque
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Metilamina	Boa viabilidade técnica e com significativas vantagens sobre o processo de obtenção usual (a partir do metanol e amônia)
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	Gás de síntese	Boa viabilidade técnica, porém não econômica
$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	DME	Poucas publicações desta rota, mas se trata de uma rota promissora
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	Metano	Inviável economicamente, já que foram obtidas baixas taxas de conversão para este produto por esta rota
$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2$	Metanol	Boa viabilidade técnica, porém é necessária grande quantidade de catalisador para o processo
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HCOOH} + 3\text{O}_2$	Ácido fórmico	Não foi encontrado material a respeito desta síntese
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH}$	Ácido fórmico	Poucas publicações desta rota

Com base na Tabela 5, chegamos à conclusão que as reações na Tabela 6 a seguir são as principais no segmento de combustíveis.

Tabela 6 - Reações Relevantes para o Trabalho Envolvendo Consumo de CO_2

	REAÇÃO	PRODUTO
Hidrogenação	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol
	$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	Etanol
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	Dimetil Eter
Síntese de Hidrocarbonetos	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Metano
Hidrólise e redução fotocatalítica	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2$	Metanol
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	Metano
A partir do metanol	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{COCOOCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	DMC
	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Dimetil Eter

5- Rota escolhida

Dentre as opções, escolhemos a produção de DME para dar prosseguimento ao estudo. Porém, por falta de dados técnicos a respeito de outras rotas, foi selecionada a reação de obtenção de dimetil éter por meio da desidratação de metanol da Tabela 6. Sabemos que essa síntese se divide em etapas. Elas serão separadas para melhor esclarecimento.

1ª Etapa - Obtenção do CO₂

2ª Etapa - Obtenção do H₂

3ª Etapa - Formação de Metanol: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

4ª Etapa - Síntese de DME: $2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

1ª Etapa – Obtenção de CO₂:

A idéia do projeto é justamente aproveitar o CO₂ emitido e retido na atmosfera terrestre. Portanto a obtenção de dióxido de carbono não é o problema, mas o foco do trabalho.

2ª Etapa – Obtenção de Hidrogênio:

A forma mais comum de se obter hidrogênio para produzir não só metanol como diversos outros produtos é através do gás de síntese (CO + H₂), vindo da reforma do gás natural e da nafta. Porém, o gás de síntese gera CO, convertido em CO₂ pela reação de Shift, o que vai contra o objetivo deste trabalho, uma vez que o mesmo é viabilizar a fixação de CO₂ reduzindo a sua emissão e não produzir mais. Logo, a origem deste hidrogênio não pode ser desprezada.

Algumas rotas de cunho mais sustentável foram investigadas e propostas para a solução deste problema:

- a) Fotólise da Água
- b) Reforma do Etanol
- c) Reforma do Glicerol

a) Fotólise da Água:

Essa seria uma ótima solução para o problema da geração de hidrogênio. Contudo, trata-se de um processo de desenvolvimento complexo relacionado às dificuldades citadas em tópicos anteriores em relação à criação de fotoeletrodos resistentes à corrosão e com alta eficiência além do alto custo do processo comparado a outras formas de produzir hidrogênio.

Muitas pesquisas objetivaram esse assunto por muitos anos, mas ainda não existe nenhum resultado conclusivo a ponto de colocar o processo em escala comercial. Com isso, essa possibilidade foi descartada.

b) Reforma do Etanol:

O Brasil é um dos líderes mundiais em produção de etanol e grande parte da sua produção é originária da cana-de-açúcar. Portanto, trata-se de um produto cuja obtenção é bastante difundida e de origem renovável.

O seu uso para geração de hidrogênio é considerado amigável ambientalmente e, além disso, não acarreta em custos em termos de crédito de carbono. Embora a reação gere CO₂, não é caracterizada como um problema já que o CO₂ não mais provém de uma fonte fóssil, pode ser consumido no processo como reagente, além de, no balanço global do processo, a cana-de-açúcar também consumir parte do gás.

Em seu trabalho, Ni e colaboradores [66] promoveram a reforma do etanol via diversos catalisadores sob altas temperaturas (de 923 a 1123K) a pressão atmosférica atingindo conversões acima de 95% para mais de 90% dos catalisadores investigados. A fração molar média de hidrogênio na corrente correspondeu a cerca de 65% da total, atingindo 68% em um dos casos.

c) Reforma do Glicerol:

O glicerol é o principal subproduto da fabricação do biodiesel. Um dos desafios que o biodiesel tem pela frente é justamente encontrar aplicações para a grande quantidade de glicerol que será gerada, caso o bicomcombustível tenha o futuro esperado. O

glicerol também surge como uma ótima opção para servir como matéria-prima para geração de hidrogênio.

Assim, o glicerol, além de ser gerado de uma fonte renovável, visto que o processo usual de fabricação de biodiesel envolve a reação de óleos (extraídos de plantas) e um álcool (normalmente metanol ou etanol), também deve sofrer uma redução de preço pelo aumento de oferta e pouca utilidade comercial.

Adhikari e colaboradores [68] realizaram uma análise termodinâmica da reforma a vapor do glicerol. Ele concluiu que a conversão do glicerol se aproxima de 100% em temperaturas acima de 900K, com maior produção de hidrogênio. Além disso, de acordo com os autores, a melhor relação Glicerol:Água é de 1:9.

Slinn e colaboradores [69] promoveram estudos de reforma do glicerol em catalisadores de platina em alumina. Seu trabalho é um dos poucos a comparar a reforma de glicerol puro com o glicerol proveniente de uma planta de biodiesel. O glicerol impuro foi considerado com 40% de ácidos graxos, 33% de glicerol, 23% metanol, 3,2% água e 3,8% de cinzas. Apesar da péssima qualidade do glicerol analisado, uma eficiência média de 70% pode ser observada em comparação ao glicerol puro. As condições ótimas de operação foram estimadas em 880°C e proporção Glicerol:Água de 1:7,5.

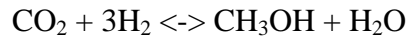
Nestas condições, o glicerol foi totalmente convertido em gases e o glicerol impuro obteve bom rendimento médio comparado ao glicerol puro. A eficiência mais baixa pode ser atribuída à presença de ácidos graxos e cinzas pois os mesmos favorecem a deposição de coque nos catalisadores promovendo a menor eficiência.

Valliyapan **Erro! Fonte de referência não encontrada.** estudou a pirolise e a gasificação do glicerol puro e do subproduto da produção do biodiesel. No entanto, sua consideração de glicerol impuro foi de 60% de glicerol, 31% de metanol, 7,5% de água e 1,5% de KOH. Novamente, mesmo o glicerol impuro apresentou altas conversões, especialmente em altas proporções de água por molécula de glicerol.

Apresentadas as possibilidades de obtenção de hidrogênio, foi escolhida a reforma do etanol para dar continuidade ao processo.

3ª Etapa - Formação de Metanol:

Com as correntes de alimentação selecionadas, o metanol é, enfim, produzido reagindo o CO₂ acumulado no ar e o proveniente da reforma do etanol, com o hidrogênio também saído da reforma.



A formação de metanol por hidrogenação de dióxido de carbono foi amplamente estudada e divulgada em diversas publicações. A maior parte delas considerou o cobre como catalisador, por vezes em conjunto com outros óxidos metálicos.

A formação de metanol da hidrogenação de CO₂ é desfavorecida termodinamicamente, conforme citado anteriormente, requerendo cuidados para a sua realização [44]. Autores como Kunpeng e colaboradores, Gao e colaboradores [71] chegaram a resultados em meio a temperatura de cerca de 200°C usando catalisadores de cobre dopados com outros óxidos metálicos.

Seguindo a mesma linha, Rahimpour [72] propôs um modelo cinético em leito catalítico de dois estágios a 230°C e 72 bar. a temperatura e um fator complicado, visto que a reação é exotérmica uma diminuição na temperatura favoreceria o rendimento em produto. No entanto, pela Lei de Arrhenius, o aumento de temperatura sempre aumenta a cinética de reação.

Portanto, temperatura, pressão e catalisadores, que são condições críticas de operação não possuem dados conclusivos. O que pode ser feito, nesse caso, é considerar as condições normais de operação industrial [73].

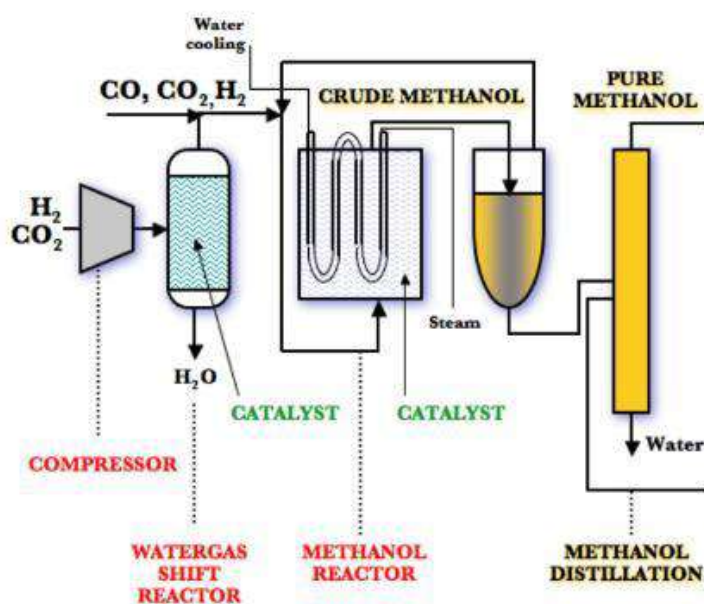


Figura 15 – Processo simplificado de obtenção de Metanol [80]

4ª Etapa - Síntese de DME:

Com relação ao procedimento reacional e aplicações do DME, algumas informações já foram relatadas anteriormente, no tópico destinado a esta reação. No caso de escala industrial, as condições de operação podem consideradas de processos já existentes, conforme mostrado na tabela a seguir.

Tabela 7 - Métodos de Produção Industrial de DME

Companhia	JFE Holdings	Air products and Chemicals	Haldor Topsøe
Fonte	Gás Natural / Carvão	Carvão	Gás Natural
Razão H ₂ /CO	1,0	0,7	2,0
Tipo de reator	Leito de lama	Leito de lama	Leito fixo
Temperatura (°C)	250 – 280	250 – 280	210 – 290
Pressão (MPa)	3 – 7	5 – 10	7 – 8
Reação	(1)	(2)	(2)
Conversão (%)	50	33	18
DME/(DME+MeOH)	90	30 – 80	60 – 70
Status do desenvolvimento	Planta piloto 100 t / dia	Planta piloto 4 t / dia	?

A síntese do DME se daria pela desidratação do metanol, conforme reação seguinte.



Sobre os catalisadores, na literatura foram encontradas algumas referências, onde se destacam misturas físicas entre o catalisador clássico de síntese de metanol ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [76] e catalisadores desidratantes (Al_2O_3 , zeólitas) e a síntese de catalisadores contendo sítios de hidrogenação e desidratação [75].

Selecionamos o processo da JFE Holdings, uma companhia especializada na produção de tubos e materiais de aço que agora procura processos sustentáveis, visando produzir 100t/dia. O processo teria que seguir o seguinte modelo.

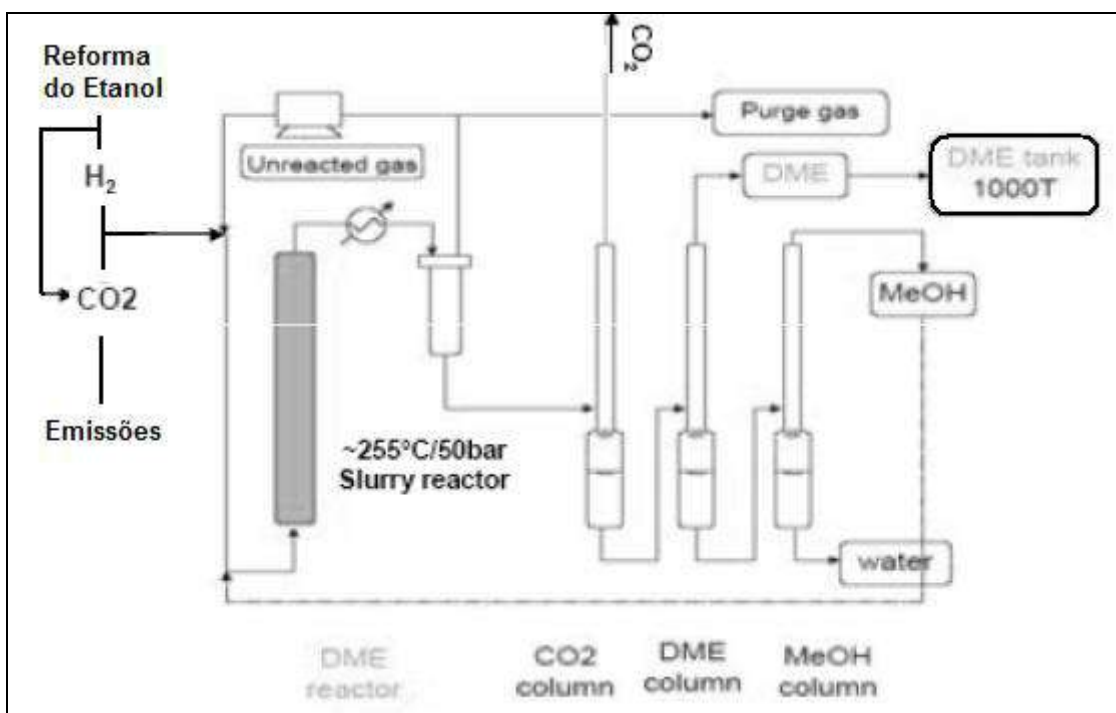


Figura 16- Produção de DME via Processo JFE

Fonte: I. Landalv, 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels, 2005

Dadas as condições, já se pode chegar à conclusão que a viabilidade do processo realmente ocorre. Restando apenas espaço para mais pesquisas de catalisadores mais eficientes e para o estudo da possível reação direta da hidrogenação de CO_2 para produzir DME, que é de difícil execução.

A idéia é boa, inovadora e extremamente promissora. Com investimento e pesquisa pode trazer muitos benefícios no futuro.

É importante que haja motivação para tal. No contexto mundial, pode-se dizer que em relação aos países envolvidos neste processo de inovação, foram verificadas

diferentes motivações para o desenvolvimento do DME como combustível, sendo tais motivações, relacionadas com as características econômicas e regionais de cada país. Para os países possuidores de grandes reservas de gás natural, verificou-se que a principal motivação está relacionada ao aproveitamento das reservas irrecuperáveis do gás natural. Neste caso, enquadram-se os países como a Rússia e o Irã.

A presença dos Estados Unidos e da Europa neste processo de inovação ocorre em função da participação de empresas americanas e européias, através do fornecimento de tecnologia ou de matéria prima, ou ainda na adequação de motores para o uso do novo combustível (Air Products, 2002). Tanto nos Estados Unidos quanto na Europa não foram identificadas iniciativas de projetos de plantas industriais, com exceção das iniciativas na Suécia para a produção do BIO-DME (Swedish National Energy Administratin, 2002). Em relação aos países asiáticos, como China, Índia e Japão, a principal motivação para o desenvolvimento do DME como combustível é garantir a segurança no abastecimento energético, visto que estes países são altamente dependentes de importações de petróleo (EIA, 2003). Entre as iniciativas de aplicação comercial identificadas na base Chemical Business NewsBase, destacam-se diversos projetos de plantas industriais na China e no Japão para a produção do DME em larga escala (Oliveira, 2005).

Entre os esforços no sentido de desenvolver e difundir o uso do DME como combustível, destaca-se a forte característica da estratégia de inovação no Japão, onde, o Japan DME Fórum (JDF) exerce um papel central de coordenação, funcionando como um elo entre os diversos atores, facilitando o fluxo da informação através de um processo de cooperação. O JDF é uma associação sob a orientação da Agência para Recursos Naturais e Energia do Ministério de Economia, Comércio e Indústria (Japan DME Forum, 2004). Destaca-se portanto, neste processo, uma outra característica da estratégia de inovação no Japão, onde o governo funciona como um importante agente neste sistema, atuando com o estabelecimento de políticas e exercendo um papel de liderança. Entre as atuações do JDF cita-se a implementação de investigações referentes à produção, transporte, utilização, tecnologia e regulação ambiental (Oliveira, 2005).

No Brasil, o Ministério da Ciência e Tecnologia e a Petrobras, através de suas respectivas unidades tecnológicas, (o INT - Instituto Nacional de Tecnologia e o CENPES) vêm conduzindo, desde 2002, atividades de pesquisa relativas ao desenvolvimento de tecnologia para a obtenção de DME em uma etapa. Essas

atividades envolvem a participação de uma rede de instituições composta pelo IME, UFRJ, PUC-Rio e, mais recentemente, a Universidade de Salvador-UNIFACS (DME, 2005) [74].

O movimento de proteção da tecnologia referente ao uso do DME como combustível está ocorrendo não somente nas empresas que atuam na área de petróleo e gás, como também em empresas químicas, de equipamentos e automobilística.

Verifica-se que as empresas potenciais fornecedoras e produtoras do DME, como BP Amoco e Exxon Mobil, buscam a agregação de valor aos negócios do gás. As potenciais produtoras como a NKK Corporation visam a entrada em um novo negócio. A Air Products tem como interesse concentrar recursos nos negócios de gases e químicos e a Mitsubsihi Gas Chemical desenvolver novos negócios baseados no gás natural.

O principal interesse da Haldor Topsoe e Toyo Engineering está focado no fornecimento de tecnologia para a produção do DME. As potenciais usuárias, integrantes da indústria automobilística e da indústria de equipamentos elétricos e eletrônicos visam a adequação de seus produtos ao novo combustível - o DME.

Constatam-se diferentes motivações para o desenvolvimento do DME como combustível, que variam conforme as características regionais e econômicas de cada país. Considerando especificamente o caso do Japão, verifica-se uma estratégia de inovação de cooperação com a coordenação do Japan DME Forum e orientação do Ministério da Economia, Comércio e Indústria. Sugere-se desta forma, que a estratégia de inovação de cooperação com coordenação externa adotada no Japão tende a “queimar” etapas do ciclo de vida da tecnologia, acelerando o desenvolvimento tecnológico e o processo de inovação.

6- Bibliografia

- [1] Site do Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/MTBE/>) – Acessado em 29/10/2009.
- [2] Home Page do Ministério da Ciência e Tecnologia (http://www.mct.gov.br/upd_blob/0019/19545.pdf) – Acessado em 22/10/2009.
- [3] Home Page da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>) – Acessado em 29/09/2009.
- [4] Portal do Biodiesel (<http://www.biodiesel.gov.br/>) – Acessado em 30/10/2009.
- [5] Site da Wikipédia (<http://pt.wikipedia.org/wiki>) para pesquisas de definições de Biodiesel, Diesel, Dimetil Éter – Acessado em 30/10/2009.
- [6] Site do NPR - National Public Radio (<http://www.npr.org/templates/story/story.php?storyId=5369301>); Exploring the Methanol Economy; (28/04/2006)
- [7] Olah, George A., Goepfert, Alain, Prakash, G.K.S.; Beyond Oil and Gas: the Methanol Economy; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2006); pp 173-253
- [8] Cheng, Wu-Hsun, Kung, Harold H.; Methanol Production and Use; Marcel Dekker, Inc (1994); pp 1-250
- [9] Toll, John S.; Replacing Gasoline: Alternative Fuels for Light-Duty Vehicles – Advisory Panel; U.S. Government Printing Office (1990); pp 83-95

- [10] Butcher, David R.; Alternative-Fuel Vehicles on the Road: A 'Real-World' Guide; Industry Market Trends Site (http://news.thomasnet.com/IMT/archives/2006/05/alternative_fuel_vehicles_on_the_road_guide.html); Publicado em 23/05/2006.
- [11] Xu A., Indala S., Hertwig T.A., Pike R.W., Knopf F.C., Yaws C.L., Hopper J.R.; Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes; *Clean Techn Environ Policy* (2005) 7; pp 97-115.
- [12] Ortelli E.E., Wambach, J., Wokaun, A.; Methanol Synthesis reactions over CuZr based catalyst investigated using periodic variations of reactant concentrations; *Applied Catalysis A: General* 216 (2001); pp 227-241.
- [13] Home Page da Chemical Industry News & Intelligence Site (ICIS) - (<http://www.icis.com/v2/chemicals/9076035/methanol/uses.html>); Methanol Uses and Market Data; (2009); Acessado em 04/11/2009.
- [14] Kahn, S., Valle Real, M.; *Novos Combustíveis*; E-papers Serviços Editoriais (2006); pp 7-92
- [15] Menon, M. G. K.; O que a ciência pode fazer pelo desenvolvimento sustentável; Conselho Internacional de Uniões Científicas, Paris, França (1994); pp 10-14.
- [16] Ortega, R. J. C.; TAEE (Terc-Amil Etil Éter) como Aditivo para Gasolinas Automotivas – Síntese, Purificação e Aplicação; Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química – UFRS (2006); pp 1-21.
- [17] Zimmerman, C.; Highlights from World Ethanol 2009; Portal Domestic fuels.com (<http://domesticfuel.com/2009/11/05/highlights-from-world-ethanol-2009/>) (2009); Acessado em 06/11/2009.
- [18] Phosgene: Health and Safety Guide nº106; World Health Organization, Geneva (1998); pp 1-26.

- [19] Zhang, G. D., Liu H., Xia, X.X., Zhang, W.G., Fang, J.H.; Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances; Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D, Journal of automobile engineering (2005); vol. 219, n^o7, pp 897-903.
- [20] Sun, Y.; Chemicals from CO₂ via heterogeneous catalysis at moderate conditions; Carbon Dioxide utilization for global sustainability; Elsevier (2004); pp 1-15
- [21] Site do IPCC (<http://www.ipcc.ch/>) – Acessado em 01/12/2009.
- [22] Bastos, Valéria D.; Desafios da Petroquímica Brasileira no Cenário Global; BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, mar. 2009.
- [23] Dantas Neto, Afonso A., Gurgel, A.; “Curso refino de petróleo e petroquímica”; Centro de Tecnologia/Departamento de Engenharia Química/UFRN, PRH-ANP-14, sem data.
- [24] Michorczyk, P., Ogonowski, J., Ralowicz, D.; Dehydrogenation of Propane over Chromium-Based Catalysts; Nato Science Series, Portugal, vol. 191, p. 338-343, jul. 2003.
- [25] Matar, S., Mirbach, Manfred J., Tayim, Hassan A.; Catalysis in Petrochemical Processes; D Reidel Pub Co. (1989).
- [26] Matar, S., Hatch, Lewis F.; Chemistry of Petrochemical Processes; Gulf Publishing Company, Houston, 2nd Ed., p 145-147.
- [27] Relatório IPCC 2007 – Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change – Chapter 1.
- [28] Sanchez, M.; Latin America -- the 'Persian Gulf' of Biofuels?; The Washington Post. 23/02/2007.
- [29] Biofuels: The Promise and the Risks, in World Development Report 2008 (em inglês) pp. pp. 70-71. The Worl Bank (2008). Página visitada em 2008-05-04.

- [30] Daniel Budny and Paulo Sotero, editor (2007-04). Brazil Institute Special Report: The Global Dynamics of Biofuels (em inglês). Brazil Institute of the Woodrow Wilson Center. Página visitada em 2008-05-03.
- [31] Industry Statistics: Annual World Ethanol Production by Country (em inglês). Renewable Fuels Association. Página visitada em 2008-05-02
- [32] Tomoyuki Inui, Tetsuo Yamamoto, Masahito Inoue, Hideki Hara, Tatsuya Takeguchi and Jin-Bae Kim; Highly effective synthesis of ethanol by CO₂-hydrogenation on well balanced multi-functional FT-type composite catalysts; Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan Available online 16 September 1999.
- [33] Hitoshi Kusama, Kiyomi Okabe^{1,2}, Kazuhiro Sayama and Hironori Arakawa; CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalysts; Department of Surface Chemistry, National Institute of Materials and Chemical Research, MITI, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan Available online 15 January 1999.
- [34] Status atual das atividades de projeto do MDL no Brasil e no mundo. Última compilação do site da CQNUMC: 02 de outubro de 2009.
- [35] Kieffer, R., Fujiwara, M., Udron, L., Souma, Y.; Hydrogenation of CO and CO₂ toward methanol, alcohols and hydrocarbons on promoted copper-rare earth oxides catalysts; Catalysis Today, 36 (1997), pp 15-24.
- [36] Mudanças Climáticas e Segurança Energética no Brasil; Assessoria de Comunicação da COPPE/UFRJ; Junho de 2008.
- [37] Site do Climate Analysis Indicators Tool - <http://cait.wri.org/> - Acessado em 13/12/2009.
- [38] Site do UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change - <http://unfccc.int/2860.php> - Acessado em 13/12/2009.

- [39] Pinto, Erika de P., Moutinho P., Rodrigues L., França, Flavia G. O., Moreira, Paula F., Dietzsch, Laura.; Perguntas e Respostas sobre Aquecimento Global; IPAM – Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia, Belem, Brasil, abril (2009), 4ªEd.
- [40] Luzzi, Andreas; Hydrogen production by water photolysis?; Clefs CEA, Canberra, N° 50/51, (2005)
- [41] Halmann, Martin M., Steinberg, M.; Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology; CRC Press LLC (1999), pp 543-545.
- [42] Jun, Ki-Won, Shen, Wen-Jie, Lee, Kyu-Wan ;Concurrent Production of Methanol and Dimethyl Ether from Carbon Dioxide Hydrogenation: Investigation of Reaction Conditions; Bull. Korean Chem. Soc., (1999), v 20, N°9, pp 993-998.
- [43] Shen, Wen-Jie, Jun, Ki-Won, Choi, Ho-Suk, Lee, Kyu-Wan; Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation; Korean J. Chem. Eng. (2000), pp 210-216.
- [44] Sun, Kunpeng, Lu, Weiwei, Wang, Min, Xu, Xianlun; Low-temperature Synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 Catalysts; Catalysis Communications 5 (2004), pp 367-370.
- [45] Aresta, Michele; Carbon Dioxide Recovery and Utilization; Kluwer Academic Publishers (2003).
- [46] Jeffrey C.S. Wu, Hung-Ming Lin, Chao-Ling Lai; Photoreduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor; Applied Catalysis A: General (2005), pp 194-200.
- [47] Dey, G. R., Belapurlar, A. D., Kishore, K.; Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water; Journal of Photchemistry and Photobiology A: Chemistry, v 163 (2004), pp 503-508.
- [48] Tan S., Zou L., Hu E.; Kinetic modelling for photosynthesis of hydrogen and methane through catalytic reduction of carbon dioxide with water vapour; Catalysis Today 131 (2008), pp 125–129.

- [49] Site da International DME Association (IDA); (<http://www.aboutdme.org/index.asp?sid=48>). Acessado em 01/12/2009.
- [50] Chen, D., Lodeng, R., Anundskas, A., Olsvik, O., Holmen, A.; Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: microkinetic analysis. *Chemical Engineering Science*; v 56 (2001), pp 1371-1379.
- [51] Polimeri Europa; Dimethylcarbonate – Proprietary Process Technology; Crugnola Comunicazione & Design, Itália (2005).
- [52] Sakurai Y, Takamasa S, Kiyoharu N, Na-oki I, Hiroyuki A, Toshimitsu S Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO Catalyst: Promoting Effect of Carbon Dioxide; *Journal of Catalysis* 209, 16–24, 2002.
- [53] Hong D-Y, Chang J-S, Lee J-H, Vislovskiy V, Jhung S, Park S-E, Park Y-H – Effect of carbon dioxide as oxidant in dehydrogenation of ethylbenzene over alumina-supported vanadium–antimony oxide catalyst; *Catalysis Today* 112 86–88, 2006
- [54] Wang, M., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y.; Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over Metal Oxides; *Studies on Surface Science and Catalysis* 153, Elsevier B.V. (2004), pp 197-198.
- [55] Site da ABIQUIM - <http://www.abiquim.org.br> - Acessado em 20/12/2009.
- [56] Wilcox E, Roberts G, Spivey J – Direct catalytic formation of acetic acid from CO₂ and methane; *Catalysis Today* 88 (2003), pp 83–90.
- [57] Site Youtube (<http://www.youtube.com/watch?v=XW10almlMv0>) – Vídeo sobre Dimetil Éter.
- [58] Gredig S, Koeppel R, Baiker A – Synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃. Catalytic behaviour of various metal-alumina catalysts; *Applied Catalysis A: General* 162 249-260, 1997.

- [59] Auer S, Gredig S, Koppel R, Baiker A – Synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃ over Cu–Mg–Al mixed oxides; *Journal of Molecular Catalysis A*: 141 193–203, 1999
- [60] Wang J-G, Liu C-J, Zhang Y-P, Eliasson B – A DFT study of synthesis of acetic acid from methane and carbon dioxide; *Chemical Physics Letters* 368 (2003), pp 313–318,
- [61] Ding Y-, Huang W, Wang Y-G – Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a step-wise route over Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts; *Fuel Processing Technology* 88 (2007), pp 319–324.
- [62] Tanuguchi Y, Taizo H, Tsugio K, Yuzo F.; Vanadium-catalyzed acetic acid synthesis from methane and carbon dioxide; *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide*, vol. 114, 1998
- [63] Yusuke, T., Masashiro N., Yoshinori M., Masaru S.; Methane Reforming with Carbon Dioxide. I. Effect of addition of basic compound to Ni/Al₂O₃ catalyst on its performance; *Research Bulletin of the Horoshima Institute of Technology*, v 35 (2001), pp 207-216.
- [64] Site da Dupont – (www2.dupont.com/methylamines). Acessado em 19/12/2009.
- [65] Kotaro Ogura, Hiroshi Yano and Takayasu Tanaka; Selective formation of ethylene from CO₂ by catalytic electrolysis at a three-phase interface; *Catalysis Today* 4 v 98 (2004), pp 515-521
- [66] Ni M., Leung D., Leung M.; A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), pp 3238–3247.
- [67] Rochedo, Pedro Rúa Rodriguez, Barcellos, Julie Frota, Nakasato, Rodrigo Tibana. Utilização de CO₂ na produção de Petroquímicos

- [68] Adhikari S., Sandun F., Steven G., To F., Bricka M., Steele P., Haryanto A.; A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), pp 2875–2880.
- [69] Slinn M., Kendall K., Mallon C., Andrews J.; Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen; *Bioresource Technology* 99 (2008), pp 5851–5858.
- [70] Valliyappan, T.; Hydrogen or SynGas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes; Thesis of Master of Science; University of Saskatchewan.
- [71] Gao, L.Z., Au, C.T.; CO₂ Hydrogenation to Methanol on a YBa₂Cu₃O₇ Catalyst; *Journal of Catalysis* 189 (2000), pp 1-15.
- [72] Rahimpour M.R.; A two-stage catalyst bed concept for conversion of carbon dioxide into methanol; *Fuel Processing Technology* (2007).
- [73] Lee, S.; *Methanol Synthesis Technology*; CRC Press (1990), pp 29-46.
- [74] Site GasNet –
(http://www.gasnet.com.br/novo_novidades_view.asp?tipo=producao&cod=482). Acessado em 19/12/2009.
- [75] Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X.; *Applied. Catalysis. A* 252 (2003) 243.
- [76] X.D. Peng, G.E. Parris, B.A. Toseland, P.G. Battavio, US Patent 5,753,716 (1998).
- [77] METANOR. Disponivel em: <<http://www.metanor.com.br/>>. Acesso em: 2 mar.2009
- [78] GPC Quimica. Disponivel em: <<http://www.gpcquimica.com.br/>>. Acesso em: 2 mar.2009

- [79] ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), Anuário da Indústria Química Brasileira 2008, São Paulo, ABIQUIM
- [80] Site da empresa Blue Fuel Energy em: <<http://www.bluefuelenergy.com/blue-fuel-dme-production/files/BIGmethanol-dehydration.jpg.jpg>>. Acesso em: 21 dez 2009