



Análise do Processo Solvay para Seqüestro de CO₂ em Indústrias de Cimento

Edileusa Lins Xavier

Monografia Final de Curso

Orientadores

**José Luiz Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz F. Araujo , Ph.D.**

Outubro de 2007

Análise do Processo Solvay para Seqüestro de CO₂ em Indústrias de Cimento

Edileusa Lins Xavier

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

Aprovado por :

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Jaime Neiva de Miranda, MSc

Sílvia Maria C. Sebrão, DSc

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D

Rio de Janeiro, RJ-Brasil
Outubro de 2007

Xavier, Edileusa Lins.

Análise do Processo Solvay para Sequestro de CO₂ em Indústrias de Cimento/
Edileusa Lins Xavier. Rio de Janeiro:UFRJ/EQ, 2007

ix, 79 p.;il.

(Monografia)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2007.

Orientadores: Ofélia de Queiroz F. Araújo e José Luiz Medeiros, D.Sc

1.Sequestro de gás carbônico. 2.Indústria de Cimento. 3.Efeito Estufa. 4.Monografia.
(Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araújo . I.
Análise do Processo Solvay para Seqüestro de CO₂ em Indústrias de Cimento

Este trabalho é dedicado a Deus e aos anjos que Ele colocou em minha vida, por me darem forças e a coragem de jamais desistir, ainda que as dificuldades insistissem em me derrubar.

“Se não der frutos, valeu a beleza das flores;
Se não der flores, valeu a sombra das folhas;
Se não der folhas, valeu a intenção da semente.”

Henfil

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me presenteado com o dom da vida e por ter guiado e protegido meu caminho sempre. Aos meus pais, que acompanharam a minha constante luta, que acreditaram em mim e que se privaram de muitas coisas para que eu chegasse onde estou hoje. Ao meu noivo pelo amor, incentivo e perseverança sempre.

Não poderia deixar de agradecer aos professores Carlos Perlingeiro (Engenharia de Processos-EQ) e Silvia Maria (Operações Unitárias-EQ), que com humildade me estenderam a mão na hora certa, que quando deveriam ser simplesmente professores, foram mestres e quando deveriam ser mestres foram amigos.

Aos meus orientadores José Luiz e Ofélia, pelos conselhos, apoio, paciência, noites e fins de semana dedicados a este trabalho.

E em especial aos amigos Lílian Rodrigues e Carlos Che, pelo ombro, pelas palavras e pelo companheirismo.

Resumo da Monografia apresentada a Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ANÁLISE DO PROCESSO SOLVAY PARA SEQÜESTRO DE CO₂ DE INDÚSTRIAS DE CIMENTO

Edileusa Lins Xavier
Outubro, 2007

Orientadores : Prof.^a Ofélia de Queiroz Fernades Araújo, Ph.D.
Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

As atividades humanas têm alterado a composição química da atmosfera pela formação de quantidades significantes de gases do Efeito Estufa e contribuído para o aumento da temperatura média da superfície terrestre (0,6°C durante o século 20). Este aumento de temperatura global, provavelmente provocará conseqüências sérias para humanidade e outras formas de vida. Em alguns casos, os impactos poderão ser potencialmente irreversíveis. O gás carbônico é o mais importante dos gases do Efeito Estufa produzido por atividades antropogênicas. Suas emissões representam aproximadamente 55% do total das emissões mundiais de gases do Efeito Estufa

A indústria de cimento emite grandes quantidades de gás carbônico na atmosfera, quase 900 kg de CO₂ por tonelada de cimento produzida, em média. Tal indústria se confronta com o cenário de aumentos acentuados em demanda global durante as próximas décadas, e com as políticas que exigem reduções de emissões de gases do Efeito Estufa devido à mudança climática. Devido às emissões significativas por unidade de cimento produzido, as concentrações de gases de Efeito Estufa na atmosfera não podem ser estabilizadas sem alterações nesta importante fonte de emissão. Ressalta-se que aproximadamente 50 % das emissões de CO₂ da indústria de cimento origina-se do processo que converte o minério calcário (CaCO₃) para óxido de cálcio (CaO), o precursor primário do cimento.

No presente trabalho, é apresentado um processo de captura de CO₂ emitido pela indústria de cimento que substitui processos convencionais (e.g., aminas, membranas) por processo desenvolvido a partir de alterações introduzidas no processo Solvay, utilizado atualmente para a produção de barrilha (Na₂CO₃). Estimativas preliminares de custo de captura foram obtidas. Balanços de massa e energia aplicados ao fluxograma proposto permitiram uma avaliação econômica preliminar da planta, apontando, por análises de sensibilidade, o impacto de incertezas em parâmetros de processo e de mercado na estimativa de lucratividade do empreendimento.

INDICE

Capítulo I - Introdução	1
1.1 Contextualização sobre Efeito Estufa e Mudança Climática Global	1
1.2 O Efeito Estufa	2
1.3 Gases de Efeito Estufa	3
1.4 O Potencial de Aquecimento Global	5
1.5 Emissões Globais de Gases do Efeito Estufa	6
1.6 Indústria de cimento e Emissões de Globais dos gases de Efeito Estufa	8
1.7 O Protocolo de Kyoto	9
1.8 Motivação	11
1.9 Objetivos	12
Capítulo 2 - Processo de Produção do cimento	13
2.1 Descrição do processo de Fabricação	13
Extração de Matérias-Primas	14
Britagem	14
Estocagem de Matérias-Primas	14
Dosagem	14
Moagem	14
Homogeneização	14
Resfriamento	16
Adições Complementares	16
Moagem Final	17
Estocagem do Cimento	17
Expedição	17
2.2 Fontes de Dióxido de Carbono na Indústria de Cimento	17
2.3 O Fator Clínquer	18
Capítulo 3 - Captura de CO ₂	21
3.1 Absorção por Solventes Químicos e Físicos	21
3.2 Adsorção	22
3.3 Membranas	24
3.4 Técnicas Criogênicas	25
Capítulo 4 - Usos e Armazenamento de CO ₂	26
4.1 Uso industrial de CO ₂	26
4.2 Utilização e Armazenamento de CO ₂ a longo prazo	28
4.2.1 Recuperação Avançada de Petróleo por CO ₂	28
4.2.2 Carbonatação Mineral	30
4.2.3 Armazenamento de CO ₂ – Jazidas de Carvão	31
4.2.4 Armazenamento de CO ₂ – Aquíferos	31
4.3 Possíveis Riscos do Sequestro Geológico de CO ₂	32
4.4 Alternativa para o CO ₂ do setor cimentício	33
Capítulo 5 – O Processo Solvay	34
5.1 O Processo Solvay para Sequestro de CO ₂ em Indústrias de Cimento	37
Capítulo 6 – Fluxograma de Processo de Seqüestro de CO ₂	38
Capítulo 7 - Avaliação Econômica Preliminar	42
7.1 Custos dos processos vigentes de captura e seqüestro de CO ₂	42
7.2 Avaliação Econômica Preliminar do Processo Proposto	43
7.2.1 Custos Fixos	46
7.2.2 Custos Operacionais	50
7.2.3 Resultados	50
8 - Conclusões	59
Referências	61
APÊNDICE 1: Balanços de Massa e Cálculo de Consumo de Utilidades do Processo	67
APÊNDICE 2: Dimensionamento dos Equipamentos	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1: O Processo de Efeito Estufa ^[6]	3
Figura I-2: Contribuições para o Efeito Estufa ^[6]	4
Figura I-3: Tendências em Concentrações de CO ₂ dos últimos 1000 anos ^[10]	5
Figura I-4 Emissões percentuais totais de CO ₂ por setor ^[61]	8
Figura I-5 Divisão das emissões de carbono de Produção de Cimento Mundial, 1994 ^[73]	9
Figura II-1- Fluxograma Básico de Produção de Cimento ^[74]	13
Figura II-2. Inventário de Emissão de CO ₂ . ^[83]	20
Figura II-3 Produção Nacional de Cimento no Brasil por regiões, ano de 2006 ^[86]	20
Figura III-1- Fluxograma de Captura por Aminas	21
Figura IV-1 Utilização de CO ₂ nos Estados Unidos em 1989 ^[79,80]	27
Figura IV-2 Utilização de CO ₂ para Recuperação Avançada de Petróleo ^[89]	30
Figura IV-3 – Carbonatação Mineral ^[3]	31
Figura IV-4 Representação esquemática de alternativas para Captura e Armazenamento de CO ₂ ^[3]	32
Figura V-1 - Rede de Reações do Processo Solvay	35
Figura V-2. Destino aproximado das vendas internas de Na ₂ CO ₃ da empresa Álcalis em 2000. ^[52]	36
Figura V-3. Digrama de blocos do Processo Solvay ^[82]	36
Figura VI-1: Fluxograma do Processo Solvay Modificado para Captura de CO ₂ de Indústria de Cimento	39
Figura VII-1. Etapas de Elaboração de um projeto de um novo processo ^[100]	44
Figura VII-2. Contribuição percentual dos Fatores nos Custos do Processo	54
Figura VII-3. Contribuição percentual dos Custos dos Equipamentos no ISBL	54
Figura VII-4. Sensibilidade do Lucro do Processo ao aumento de custo de ISBL de Equipamentos.	55
Figura VII-5. Sensibilidade do Lucro do Processo ao aumento de custo Operacional	55
Figura VII-6. Sensibilidade do Lucro do Processo ao preço de venda do HCl 12 %.	56
Figura VII-7. Principais custos envolvidos na avaliação econômica do processo proposto em função da escala de produção.....	56
Figura VII-8 Sensibilidade do Lucro do Processo a eficiência de desorção do HCl do Carvão Ativo.....	57
Figura VII-9. Sensibilidade do Lucro do Processo ao coeficiente de água necessária a regeneração do carvão ativo.	57
Figura VII-10. Sensibilidade do Lucro do Processo capacidade de adsorção do HCl em Carvão Ativo..	58
Figura VII-11. Diagrama de Blocos do Processo de Seqüestro de CO ₂ da industria cimenteira, baseado no Processo Solvay.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I-1- Principais Gases do Efeito Estufa ^[5]	4
Tabela I-2 Potencial de Aquecimento Global de alguns Gases do Efeito Estufa ^{[9] [15] [16] [17]}	6
Tabela I-3 Ranking de alguns emissores de gases de Efeito Estufa em 1997 ^[3]	7
Tabela I-4 Emissão de CO ₂ por habitante ^[3]	7
Tabela II-1. Demanda de Cimento, Emissões de CO ₂ , Energia e fator de clínquer, no ano 2000 ^[28]	19
Tabela II-2 –Preços e Consumo de Cimento	19
Tabela IV-1 –Aplicações Industriais de CO ₂ ^[87]	26
Tabela VII-1 Variação de custos totais da captura, transporte e armazenamento geológico de CO ₂ com base na tecnologia atual para novas centrais elétricas (valores em US\$ - ano 2002) ^[3]	42
Tabela VII-2 Custos dos vários componentes dos sistemas de captura de CO ₂ ^[3]	43
Tabela VII-3 Fatores para ISBL de trocadores de calor	47
Tabela VII-4 Coeficiente Global de Troca Térmica	47
Tabela VII-5 Fatores para Cálculo de ISBL de Compressores	47
Tabela VII-6 Parâmetros para Cálculo de ISBL de Vasos	48
Tabela VII-7 Parâmetros utilizados para Cálculo dos internos das colunas	49
Tabela VII-8 Correlações de Custo para equipamentos típicos ^[90]	49
Tabela VII-9 Fator de Lang para diferentes tipos de processamento ^[90]	50
Tabela VII-10 Premissas Adotadas para o <i>Caso Base</i>	51
Tabela VII-11 Custos de Reagentes e Produtos	51
Tabela VII-13 Custos com Utilidades e NaCl	51
Tabela VII-12 Vazão, Temperatura e Pressão das Correntes descritas no Fluxograma de Processo	52
Tabela VII-14 ISBL de Equipamentos	53
Tabela VII-15 Lucro Anual da Captura e Seqüestro do CO ₂ em Indústria de Cimento por adaptação do Processo Solvay (caso base , Tabela VII-10)	54

Capítulo I - Introdução

1.1 Contextualização sobre Efeito Estufa e Mudança Climática Global

A ameaça da mudança climática global pode ser considerada um dos maiores desafios ambientais, sociais e econômicos para a atual sociedade. Além de ser um sério problema global, necessita da coincidentização de vários setores da sociedade para a importância da questão e exigindo mudanças em muitos hábitos de consumo e comportamento.

Os reflexos desta ameaça tornam-se aparentes, principalmente, no aquecimento global. Evidências mostram que o aquecimento global que tem acontecido durante os últimos 50 anos é atribuído a atividades humanas ^[1]. As atividades antropogênicas têm alterado a composição química da atmosfera pela formação de quantidades significantes de gases de Efeito Estufa, que permanecem na atmosfera por longos períodos de tempo, intensificando o Efeito Estufa natural, acelerando a taxa de mudança climática e, conseqüentemente, elevando a média da temperatura da Terra: registra-se aumento de aproximadamente 0,6°C durante o século 20. A partir dos dados disponíveis até 1990 e da tendência de emissões nos níveis atuais, sem a implementação de políticas específicas para redução de emissões, a projeção do Painel Intergovernamental de Mudança Climática (IPCC) é que o aumento da temperatura média na superfície terrestre seja entre 1,4 e 5,8°C no decorrer dos próximos 100 anos, enquanto o aumento observado no século XIX foi entre 0,3 e 0,6°C.^[2]

Este aumento de temperatura global, provavelmente gerará conseqüências sérias para humanidade e outras formas de vida com significativa variação regional. Em alguns casos, os impactos poderão ser potencialmente irreversíveis. Alguns efeitos que possivelmente serão vistos no decorrer dos próximos anos, se não houver a implementação de políticas específicas para redução de emissões de gases do Efeito Estufa, serão^[3,4]:

- Derretimento das calotas polares, que acarretará um aumento no nível dos oceanos, o que causará inundações em cidades litorâneas. Os países insulares e cidades situadas em zonas costeiras são as mais vulneráveis à mudança do clima, com possibilidades de inundação a médio e longo prazo, podendo até mesmo desaparecer. O aumento previsto é de até 88 cm, em 2100;
- Mudança nos regimes de chuvas: poderá chover menos em determinadas regiões e mais em outras. A evaporação irá aumentar com o aquecimento climático o que vai eventualmente gerar uma média de precipitação global. A umidade da Terra irá provavelmente diminuir em muitas regiões, e intensas tempestades se tornarão mais freqüentes;
- Doenças que hoje são tipicamente de regiões tropicais como a malária e a febre amarela poderão atingir regiões em que atualmente não são encontradas. A população de insetos deve aumentar, à medida que as latitudes ao norte se tornam mais quentes e úmidas. Doenças como malária e

dengue poderão surgir em países temperados. Casos de diarreia e infecção alimentar também devem aumentar drasticamente;

- A agricultura será seriamente afetada, isto porque a agricultura depende muito do clima, com a mudança deste, regiões que atualmente são propícias para a prática da agricultura poderão se tornar áridas;
- Aquecimento das Grandes Cidades. As áreas urbanas geralmente apresentam temperaturas mais altas do que as áreas menos habitadas. Com o aumento do Efeito Estufa essas temperaturas vão subir mais do que atualmente, o que poderá afetar a saúde da população;
- Falta de Energia. Países como o Brasil, que tem na energia hidrelétrica sua maior fonte de energia, poderão sofrer com a falta de chuvas, o que acarretará menos água nos reservatórios;
- Extinção de espécies, animais e vegetais que hoje são restritos a determinados ecossistemas, poderão desaparecer com o aquecimento;
- Desertificação: terras que atualmente são campos ou florestas poderão virar desertos;
- Grandes Incêndios: com o aquecimento da terra os grandes incêndios florestais vão se tornar cada vez mais comuns, e seu combate também vai se tornar mais difícil;

Alguns dos principais efeitos adversos sinalizados e já percebidos nos dias atuais são:

- Aumento do nível do mar. Manguezais já estão sofrendo com o problema;
- Alteração no suprimento de água doce;
- Maior número de ciclones;
- Tempestades de chuva e neve fortes e mais frequentes. Aumento de tempestades no norte e oeste da Europa. Países como Bangladesh - onde a maior parte do país está a menos de um metro do nível do mar - sofre com mais monções. Qualquer aumento do mar lá afeta cerca de 17 milhões de pessoas; e
- Forte e rápido ressecamento do solo.

1.2 O Efeito Estufa

O Efeito Estufa é um fenômeno natural que mantém a Terra aquecida ao impedir que os raios solares sejam totalmente refletidos para o espaço e que o planeta perca seu calor. Na ausência do Efeito Estufa, a Terra apresentaria temperaturas médias abaixo de 10°C negativos ^[5]. Assim, pela ação do Efeito Estufa natural a atmosfera se mantém em cerca de 30°C, possibilitando, com isso, a existência de vida no planeta, que sem o Efeito Estufa natural seria um mero deserto gelado.

A atmosfera é constituída por uma mistura de gases, predominantemente nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) perfazendo em conjunto 99,06 %. Vários outros gases encontram-se presentes em pequenas quantidades e, naturalmente, constituem os conhecidos “gases de Efeito Estufa”, como o

dióxido de carbono (CO₂), ozônio (O₃), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O), juntamente com o vapor d'água (H₂O). Esses gases recebem tal denominação por apresentarem a propriedade de reter o calor, sendo capazes de mudar o equilíbrio de energia do planeta podendo absorver radiações de grande comprimento de onda da superfície da Terra.

Uma porção da energia recebida (26% globalmente) é refletida de volta para o espaço por nuvens e partículas. Nuvens, gases (como ozônio), e partículas na atmosfera absorvem 19% da energia recebida. Do restante, 55% da energia solar atravessa a atmosfera da Terra, 4 % são refletidos pela superfície para o espaço. Cerca de 51% da radiação solar alcança a superfície ^[5] e é consumida em diversos processos como: o aquecimento da superfície da Terra, o derretimento de gelo e neve, evaporação de água e fotossíntese de plantas. O aquecimento da Terra devido a luz solar torna a superfície da Terra um radiador de energia chamada radiação Infra-Vermelha. Esta emissão de energia é geralmente dirigida para espaço. Porém, só uma porção pequena desta energia na verdade vai para o espaço. A maior parte dessa radiação infravermelha emitida é absorvida por alguns gases naturalmente encontrados na atmosfera, os gases de Efeito Estufa.

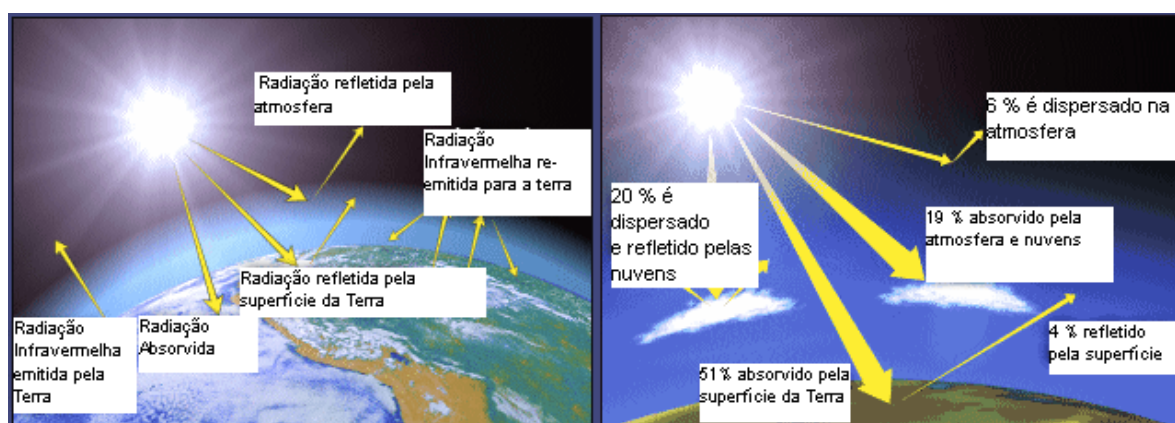


Figura I-1: O Processo de Efeito Estufa ^[6]

A quantidade de energia de calor acrescentada à atmosfera pelo Efeito Estufa é controlada pela concentração de gases de Efeito Estufa na atmosfera da Terra. Desde o começo da revolução industrial, a maioria dos gases de Efeito Estufa aumentaram em concentração, e por causa destas concentrações mais altas ocorre o aquecimento da Terra. Modelos Computacionais sugerem que o dobro da concentração do principal gás de Efeito Estufa, o gás carbônico, pode elevar a média da temperatura global entre 1e 3 graus Celsius ^[5].

1.3 Gases de Efeito Estufa

A atmosfera é uma mistura de gases que retém o calor do sol na superfície da Terra. Os gases principais do Efeito Estufa estão apresentados na Tabela I-1 e as as principais fontes/contribuições para o aumento do Efeito Estufa estão representadas na Figura I-2.

Tabela I-1- Principais Gases do Efeito Estufa ^[5]

<i>Gás de Efeito Estufa</i>	<i>Concentração média em 1750</i>	<i>Concentração Atual</i>	<i>Exemplos de Fontes Naturais e Antropogênicas</i>
CO ₂	280 ppmv	360 ppmv	Queimadas; Combustão de Combustíveis Fósseis; Atividades Agrícolas; Processos Industriais;
CH ₄	0,70 ppmv	1,70 ppmv	Fontes Biológicas; Áreas Geotérmicas; Gás Natural e Petróleo; Combustão Incompleta de Combustíveis fósseis;
N ₂ O	280 ppbv	310 ppbv	Uso de Fertilizantes; alterações climáticas; Relâmpagos; Atividades Microbianas; queima de biomassa
CFCs	0	900pptv	Material Refrigerante; Spray de Aerosol; Solventes de Limpeza;

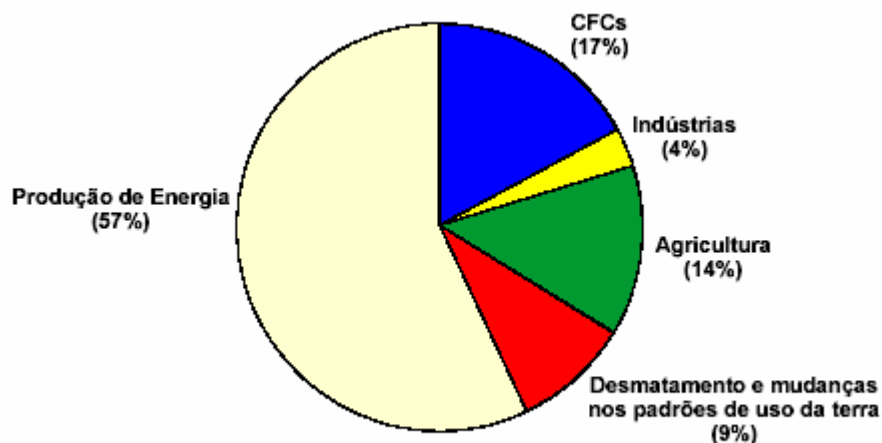


Figura I-2: Contribuições para o Efeito Estufa ^[6]

O gás carbônico é o mais importante dos gases de Efeito Estufa produzido por atividades antropogênicas. Do total das emissões mundiais de gases de Efeito Estufa, as emissões de CO₂ representam aproximadamente 55%. O tempo de sua permanência na atmosfera é, no mínimo, de 100 anos.^[7,8] Isto significa que as emissões de hoje têm efeitos de longa duração, podendo resultar em impactos no regime climático, ao longo dos séculos.

A concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4% anualmente ^[11]. As grandes variações na concentração de CO₂ estão associadas com picos de atividade industrial, que se intensificam com a queima de petróleo e derivados.

As fontes primárias de CO₂ gerado por atividades antropogênicas são: combustíveis fósseis, processos industriais como produção de cimento, transporte, eletricidade, mudanças da vegetação e ecossistemas arborizados ^[9]. Quando combustíveis fósseis são queimados, o carbono presente é oxidado

e liberado como gás carbônico. Cada tonelada de carbono queimado produz 3,7 toneladas de gás carbônico. Estima-se que o consumo global de combustíveis fósseis provoca a liberação de 22 bilhões de toneladas gás carbônico na atmosfera por ano, e essas quantias ainda estão crescendo ^[11].

Antes de 1700, em tempos pré-industriais, a concentração média de CO₂ era aproximadamente 280 ppmv, como visto na Figura I-3. Atualmente, a concentração CO₂ na atmosfera é aproximadamente 360 ppmv, e continua aumentando continuamente a uma taxa de aproximadamente 0,3-0,4% por ano ^[10]. O nível de emissão mundial de dióxido de carbono em 1990, segundo o IPCC, era de 7,4 bilhões de toneladas por ano, das quais 6,0 bilhões foram provenientes do setor de energia, 1,2 bilhão como resultado de queimadas e derrubadas de florestas (mudanças no uso da terra) e 0,2 bilhões da produção de cimento. ^[9]

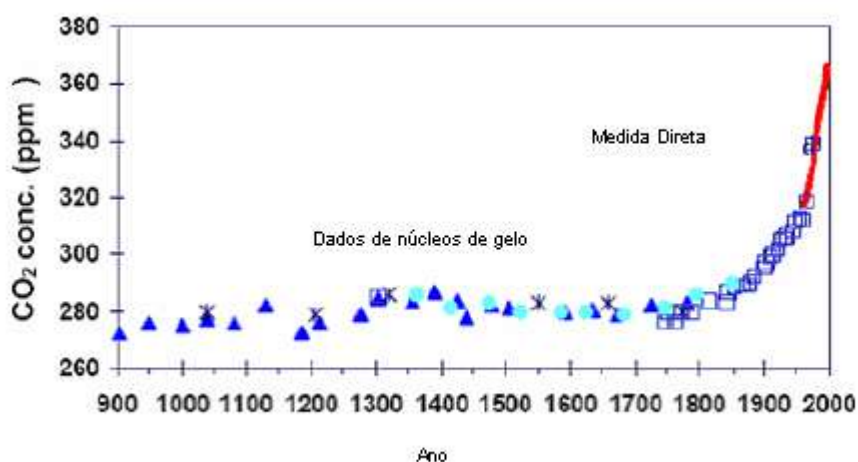


Figura I-3: Tendências em Concentrações de CO₂ dos últimos 1000 anos ^[10]

1.4 O Potencial de Aquecimento Global

O Potencial de Aquecimento Global é um meio de comparar os efeitos climáticos relativos de vários gases do Efeito Estufa com a emissão equivalente de CO₂ ^[15]. O Potencial de Aquecimento Global é arbitrariamente definido como 1 para dióxido de carbono. Os valores para os outros gases indicam sua potência em relação ao CO₂.

Os valores de Potencial de Aquecimento Global indicados abaixo na tabela I-2 são estimativas do efeito das alterações climáticas durante os próximos 100 anos ^[15]. O Potencial de Aquecimento Global para os principais gases do Efeito Estufa estão mostrados na tabela I-2 ^{[9] [15] [16] [17]}.

O CO₂ é o menos efetivo dos principais gases de do Efeito Estufa. Metano, por comparação absorve e re-irradia aproximadamente 21 vezes mais energia na forma de calor que o CO₂ ^[15]. Porém, a contribuição global de cada gás do Efeito Estufa Estufa depende de vários fatores :

- Quantidade de gás liberado na atmosfera anualmente;
- Tempo de vida de cada gás;
- O efeito indireto que as emissões de cada gás terão na composição química atmosférica.

Tabela I-2 Potencial de Aquecimento Global de alguns Gases do Efeito Estufa^{[9] [15] [16] [17]}

<i>Gás do Efeito Estufa</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Tempo de vida Atmosférica (Anos)</i>	<i>Potencial de Aquecimento Global</i>
Dióxido de Carbono	CO ₂	Variável	1
Metano	CH ₄	12 – 15	21
Óxido de Nitrogênio	NO ₂	120	310
Hexafluoreto de Enxofre	SF ₆	3200	23900
Clorofluorcarbonos	HFCs	1 a 200 ou mais	140 a 11700

1.5 Emissões Globais de Gases do Efeito Estufa

Historicamente, os países industrializados têm sido responsáveis pela maior parte das emissões globais de gases de Efeito Estufa. Contudo, na atualidade, vários países em desenvolvimento, entre eles China, Índia e Brasil também se encontram entre os grandes emissores. No entanto, numa base per capita, os países em desenvolvimento continuam tendo emissões consideravelmente mais baixas do que os países industrializados. ^[71,72]

Estima-se que, em 1998, o Brasil tinha emitido, pelo menos 285 milhões de toneladas de carbono, das quais cerca de 85 milhões resultaram da queima de combustíveis fósseis (71% do uso de combustíveis líquidos e 15,6% da queima de carvão mineral, 4% de gás natural). Esse número é relativamente baixo quando comparado às emissões provenientes de queima de combustíveis fósseis de 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). A maior parte das emissões do Brasil (2/3) vem de atividades de uso da terra, tais como o desmatamento e as queimadas. Atualmente, as emissões brasileiras representam cerca de 3% das emissões globais. ^[71,73]

O maior emissor de gases do Efeito Estufa é os Estados Unidos, que, sozinhos, são responsáveis por cerca de um quarto da produção mundial de CO₂, ou 1,48 bilhão de toneladas anuais. Além de ser o país que mais polui em termos absolutos, os EUA possuem um dos maiores índices de emissão de gás carbônico per capita. Cada habitante norte-americano corresponde a 5,5 toneladas de carbono lançadas ao ar anualmente. O lugar do mundo com maior emissão de gás carbônico per capita são as Ilhas Virgens Norte-Americanas, no Caribe, com 33,2 toneladas anuais por habitante. ^[4]

O Brasil está em 17º na lista. Apesar de estar entre os 20 maiores poluidores, o país emite 78 milhões de toneladas, menos de 10 % do total dos EUA. A emissão per capita no Brasil é de 0,48 toneladas anuais. O segundo maior poluidor é a China, mais pelo tamanho de sua população do que pelo abuso nas emissões. Entre outros grandes poluidores, tanto no índice total quanto o per capita, estão Rússia, Japão, Austrália, Reino Unido, Itália e Coréia do Sul. ^[4]

O ranking de emissões para alguns países em 1997, ano de assinatura do Protocolo de Kyoto, expresso em milhares de toneladas de carbono, é mostrado na Tabela I-3 e a distribuição per capita na Tabela I-4.

Tabela I-3 Ranking de alguns emissores de gases de Efeito Estufa em 1997^[3]

<i>Posição no Ranking</i>	<i>País</i>	<i>Emissão (milhões de toneladas de C)</i>
1	Estados Unidos	1.489.648
2	China	913.768
3	Rússia	390.616
8	Canadá	133.890
17	Brasil	78.666

Tabela I-4 Emissão de CO₂ por habitante^[3]

<i>Continente</i>	<i>Emissões (ton/hab)</i>
América do Norte	5,1
Europa	3,5
América Latina	0,7
Média Mundial	1,2
Brasil	2,1

A quantidade média de CO₂ liberado anualmente e não absorvido por cada habitante do planeta, é equivalente ao liberado na queima de meia árvore de grande porte. O maior problema é que mais de 80% dessas emissões não são reabsorvidas e estão sendo acumuladas gradativamente na atmosfera.^[5] O maior absorvedor desse CO₂ é o plâncton marinho, mas sua capacidade de absorção parece estar esgotada. Assim, o CO₂ liberado por mais de quatro bilhões de árvores queimadas é o acumulado anualmente na atmosfera da Terra. Equivale à queima anual de aproximadamente 7 milhões de alqueires de mata tropical. Não sabe-se até onde nosso ecossistema irá absorver todas essas mudanças.

Seguem abaixo alguns dados referentes ao Brasil obtidos do Projeto “Estimativa das emissões de gases de Efeito Estufa derivados da queima de combustíveis fósseis no Brasil e Balanço de Carbono”, um convênio Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e da ONG Economia e Energia ^[61].

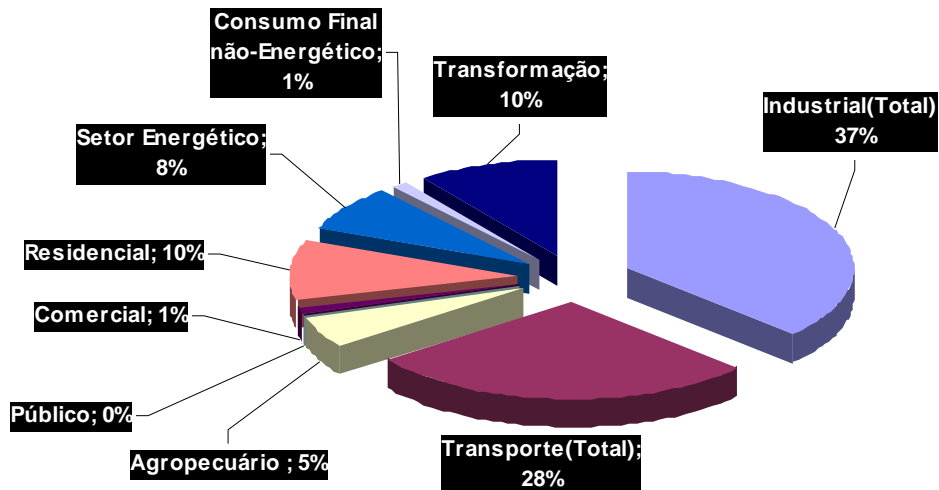


Figura I-4 Emissões percentuais totais de CO₂ por setor^[61]

1.6 Indústria de cimento e Emissões de Globais dos gases de Efeito Estufa

A indústria de cimento é responsável por aproximadamente 5% das emissões de dióxido de carbono antropogênico ^{[18][19][20]}. Ela emite cerca de 0,9 t de CO₂ por tonelada de cimento produzida. Devido às emissões significativas da indústria de as concentrações de gases do Efeito Estufa na atmosfera não podem ser estabilizadas sem alterações nesta importante fonte de emissão . Projeta-se que a demanda de cimento global irá aumentar de 60% a 105% acima dos níveis atuais até 2020. Antes de 2050, estima-se que a demanda de cimento aumentará aproximadamente 225% dos níveis atuais ^[21].

As emissões de gases relacionados ao Efeito Estufa provenientes da indústria de cimento estão relacionados à combustão de combustíveis fósseis nas operações industriais (aproximadamente 40% das emissões da indústria); transporte de materiais (aproximadamente 5%); e uso de combustíveis fósseis para produzir a eletricidade consumida pelas operação industriais de cimento (aproximadamente 5%). O percentual remanescente de emissões (aproximadamente 50%) origina-se do processo que converte o minério calcário (CaCO₃) para óxido de cálcio (CaO), o precursor primário do cimento. É quimicamente impossível converter calcário (CaCO₃) em CaO sem geração de CO₂. A média de emissões é aproximadamente 0,9 kg CO₂ por kg de cimento, baseada na produção mundial de cimento e emissões de CO₂ associadas. Regionalmente, porém, as emissões podem variar de 0,73 kg CO₂ por kg de cimento (no Japão) para 0,99 kg CO₂ por kg de cimento (nos Estados Unidos)^[21].

A produção global de cimento cresceu de 594 Mt em 1970 a 1453 Mt em 1995 a um taxa anual média de 3,6%. As regiões com o maiores níveis de produção em 1995 eram a China (inclusive Hong Kong), Europa e Oriente Médio. A região da China domina atualmente a produção de cimento mundial, produzindo 477 Mt de cimento em 1995. Em muitos aspectos, a indústria de cimento de China é única no que diz respeito ao grande número de plantas, a larga gama de tipos de propriedade e a variedade de tecnologias de produção. As plantas chinesas tendem a ser pequenas, com uma produção comum local

de um pouco mais de 50 quilotoneladas por ano, aproximadamente um décimo das plantas comuns nos Estados Unidos. [73]

O Brasil e México dominam a produção de cimento na região da América Latina: 54% da produção nesta região. O Brasil experimentou um crescimento rápido na produção de cimento entre 1970 e 1980, considerando que na década seguinte, o Brasil experimentou uma crise econômica e a produção de cimento caiu de 27 Mt em 1980 a 19,5 Mt em 1984, aumentando gradativamente para para 28 Mt em 1995 . A produção de cimento mexicana cresceu de 7 Mt em 1970 a 24 Mt em 1995, a uma taxa anual média de 5.0%. As emissões de carbono calculadas na produção mundial de cimento em 1994 foram 307 Mt de Carbono, 160 Mt de Carbono de emissões de carbono de processo e 147 Mt de Carbono de uso de energia. Estas emissões respondem por 5,0% das emissões de carbono mundiais em 1994 baseado em um total de 6199 Mt de Carbono [73].

A Figura I-5 ilustra estimativas de emissões de CO₂ (em milhões de toneladas de carbono) nos principais países e regiões produtoras de cimento. Dos países mostrados, China responde pela parte maior de emissões totais (33,0%), seguida por Estados Unidos (6,2%), Índia (5,1%), Japão (5,1%) e Coréia (3,7%). Regionalmente, depois da China, as maiores regiões emissoras são : Europa (11,5%), OECD-Pacífico (9,3%), países asiáticos que excluem a China e Índia (9,3%), e o Oriente Médio (8,4%).

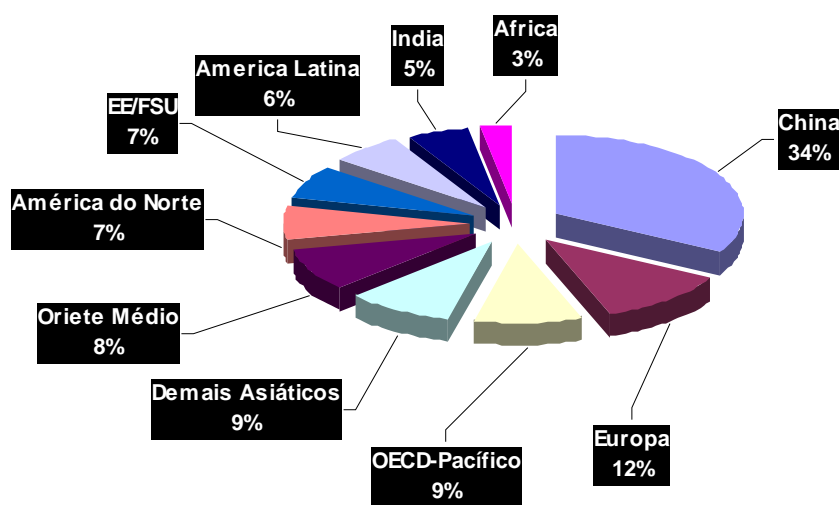


Figura I-5 Divisão das emissões de carbono de Produção de Cimento Mundial, 1994 [73]

1.7 O Protocolo de Kyoto

O Protocolo de Kyoto foi assinado em 1997 em Quioto no Japão, e estabelece que os países desenvolvidos comprometem-se formalmente a reduzir suas emissões de gases para atenuar o Efeito Estufa em 5% abaixo dos níveis de 1990 para o período 2008 - 2012. Tal ação significa a redução de centenas de milhões de toneladas por ano, com um custo enorme para estas economias. Espera-se que estes países, por sua vez, repassem os comprometerimentos aos seus respectivos setores industriais,

através da criação de impostos sobre emissões de gases causadores do Efeito Estufa. Estes setores deverão encontrar alternativas de se adaptar aos novos custos de produção ou aos limites de emissões.

O segundo ponto importante do protocolo é o conceito de comercialização de créditos de seqüestro ou redução de gases causadores do Efeito Estufa. Sendo assim, os países ou empresas que reduzirem as emissões abaixo de suas metas poderão vender este crédito para outro país ou empresas que não atingiram o grau de redução esperado.

Um terceiro ponto do acordo diz respeito aos métodos aceitos para realizar as reduções das emissões. Geralmente, os métodos preferidos por vários países são baseados em processos para melhoria da eficiência na utilização e na transmissão de energia, processos industriais e sistema de transporte. Outra alternativa é a substituição de combustíveis muito poluentes (carvão mineral ou diesel) por outros combustíveis menos ricos em carbono. O protocolo também considera a absorção de CO₂ pela vegetação como um método para compensar as emissões, sendo um ponto interessante para países com aptidão florestal, pois também pode gerar outros recursos do setor florestal, trazendo conseqüências de ordem econômica, ambiental e social.

As metas de redução de emissões de CO₂, deverão ser alcançadas principalmente através de políticas públicas e regulamentações que limitem emissões diretamente, ou que criem incentivos para melhor eficiência dos setores energético, industrial e de transporte, e que promovam maior uso de fontes renováveis de energia. Dentre as metas, os países do Anexo I (países desenvolvidos) poderão abater uma porção de suas metas por meio dos seus sumidouros, especificamente as florestas. Além das ações de caráter nacional, os países poderão cumprir parte de suas metas de redução através dos três mecanismos de flexibilização estabelecidos pelo Protocolo de Kyoto e que estão descritos a seguir:

- Comércio de emissões: este mecanismo permite que dois países sujeitos a metas de redução de emissões façam um acordo pelo qual o país A, que tenha diminuído suas emissões para níveis abaixo da sua meta, possa vender o excesso das suas reduções para o país B, que não tenha alcançado tal condição.
- Implementação conjunta: permitido entre os países do Anexo I, onde um país A implementa projetos que levem à redução de emissões em um país B, no qual os custos com a redução sejam mais baixos.
- Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL): os países do Anexo I poderão desenvolver projetos que contribuam para o desenvolvimento sustentável de países em desenvolvimento (não pertencentes ao Anexo I) de modo a ajudar na redução de suas emissões. Essas iniciativas gerariam créditos de redução para os países do Anexo I, e ao mesmo tempo ajudariam os países em desenvolvimento, pois estes se beneficiariam de recursos financeiros e tecnológicos adicionais para financiamento de atividades sustentáveis e da redução de emissões globais.

Ressalta-se que as reduções obtidas deverão ser adicionais a quaisquer outras que aconteceriam sem a implementação das atividades do projeto. Os projetos também deverão oferecer benefícios reais, mensuráveis e a longo prazo para mitigação do aquecimento global. É interessante observar que há

possibilidade de utilizar as reduções certificadas de emissões obtidas durante o período 2000 - 2008 para auxiliar no cumprimento da redução estabelecida durante o período 2008 - 2012.

O financiamento de atividades sustentáveis pelo MDL levaria a menos dependência de combustíveis fósseis nos países em desenvolvimento e, portanto, a menos emissões a longo prazo. Os projetos MDL poderão ser implementados nos setores energético, de transporte e florestal. Dentro do setor florestal, projetos de florestamento e reflorestamento poderão participar. No entanto, projetos que visam a redução do desmatamento e queimadas ou a conservação de florestas estão excluídos deste mecanismo até o momento.

Nos países em desenvolvimento, os custos relacionados à implementação de projetos que diminuam emissões de gases de Efeito Estufa são, em geral, menores do que nos países desenvolvidos. Isto torna o MDL atrativo para aqueles pertencentes ao Anexo I. Além disso, o MDL busca incentivar o desenvolvimento sustentável, levando à criação de novos mercados que valorizam a redução de emissões de gases de Efeito Estufa, e criando oportunidades para a transferência de tecnologia e novos recursos para países em desenvolvimento, como o Brasil. Mesmo assim, as expectativas são de que o MDL seja o menos utilizado dos mecanismos de flexibilização. Isso se deve ao fato dos Estados Unidos, maior investidor em potencial dos mecanismos, terem anunciado que não pretendem ratificar o Protocolo de Kyoto antes de 2012, o que provoca uma diminuição da demanda por métodos alternativos para a redução de emissões por países do Anexo I.

O Brasil poderá se beneficiar do MDL tanto com projetos nos setores energético, de transporte e florestal. Exemplos de projetos no setor energético são: implementação de sistema de energia solar, eólica, co-geração através de processos químicos e de aproveitamento de biomassa. No setor florestal, pode-se falar em projetos de "florestamento" e reflorestamento, os quais permitem que o carbono, pelo crescimento das árvores, seja removido da atmosfera. Assim, a floresta plantada atuará como um sumidouro de carbono ou promoverá, como tem sido usado, o "seqüestro de carbono". Esse seqüestro é possível porque a vegetação realiza a fotossíntese, no qual as plantas retiram carbono da atmosfera, em forma de CO₂, e o incorporam a sua biomassa (troncos, galhos e raízes). Exemplos de tais projetos são o reflorestamento, a silvicultura e o enriquecimento de florestas degradadas.

1.8 Motivação

A indústria de cimento emite grandes quantidades de gás carbônico na atmosfera, quase 0,9 t de CO₂ por tonelada de cimento produzida. Soma-se a este fator, a perspectiva de crescimento acentuado na demanda global durante as próximas décadas para o setor, bem como a projeção de políticas que exigem reduções de emissões de gases de Efeito Estufa. Tornam-se necessárias alternativas tecnológicas de seqüestro que CO₂ na indústria de cimento, constituindo-se na motivação do presente trabalho. Especificamente, propõe-se uma revisão de processos que poderiam ser aplicados ao setor cimenteiro para mitigar o seu grande potencial de emissão.

1.9 Objetivos

O presente trabalho considera a alta emissão de CO₂ pelo setor cimenteiro, e reconhece a necessidade de desenvolvimento de processos de seqüestro deste gás de Efeito Estufa. Neste sentido, buscam-se:

- 1) Revisão dos processos de produção de cimento para identificação das principais fontes emissoras;
- 2) Levantamento do estado da arte em tecnologias de seqüestro de CO₂;
- 3) Identificação de rota de seqüestro adequada ao setor cimentício nacional;
- 4) Proposição de fluxograma de processo para a rota selecionada; e
- 5) Levantamento preliminar de custos do investimento.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica dos processos de produção de cimento e a produção nacional do setor. Os processos atualmente empregados para captura de CO₂ são revisados no Capítulo 3, enquanto no Capítulo 4 são apresentados processos que usam o CO₂ capturado, isto é seqüestram o CO₂, ou formas de armazenamento deste gás. Identifica-se que o Processo Solvay tem potencial, sob modificações, para seqüestro, e é revisado no Capítulo 5. No Capítulo 6, é apresentada uma proposta de fluxograma para processo de seqüestro baseado no processo Solvay, e, no Capítulo 7, é mostrada uma avaliação econômica preliminar para a proposta. Conclusões, recomendações e sugestões de trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 8.

Capítulo 2 - Processo de Produção do Cimento

O cimento é um material existente na forma de um pó fino, com dimensões médias da ordem dos 50 μm , que resulta da mistura de clínquer com outras substâncias, tais como o gesso, ou escórias siliciosas, em quantidades que dependem do tipo de aplicação e das características procuradas para o cimento. O cimento normal é formado por aproximadamente 96% de clínquer e 4% de gesso. O clínquer, o principal constituinte do cimento, é produzido por transformação térmica a elevada temperatura em fornos apropriados, de uma mistura de material rochoso contendo aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e quantidades menores de outros constituintes, como o ferro, o enxofre, etc. Estes materiais são normalmente escavados em pedreiras de calcário, localizadas nas proximidades dos fornos de produção do clínquer^[74]

2.1 Descrição do Processo de Fabricação

O processo de fabricação industrial de cimento apresentou várias mudanças pertinentes durante as últimas décadas. Os principais desenvolvimentos estiveram nas áreas de processo de material, conservação de energia, instrumentação, ambiente, e segurança [24]. Um diagrama básico do processo produtivo está esquematizado na Figura II-1.

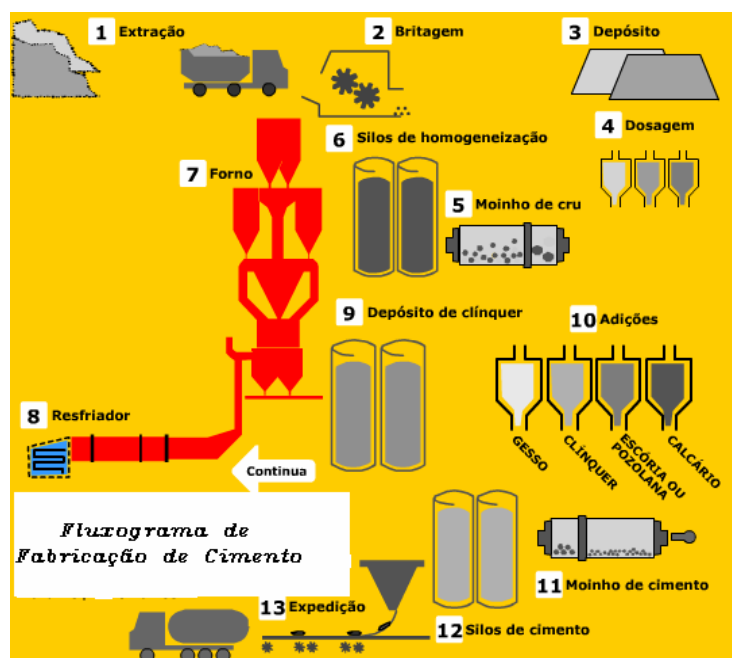


Figura II-1- Fluxograma Básico de Produção de Cimento^[74]

Os principais passos no Processo Industrial de Produção de Cimento são descritas a seguir

❖ **Extração de Matérias-Primas**

O calcário é a principal matéria-prima para a fabricação do cimento. Sua extração pode ocorrer de jazidas subterrâneas ou a céu aberto- situação mais comum no Brasil. Na etapa de extração utilizam-se explosivos para o desmonte de rocha. Outro componente extraído nesta etapa é a argila. Em ambos os casos, um plano de gerenciamento de exploração mineral é necessário para preservar o meio ambiente.

❖ **Britagem**

O calcário extraído é transportado em caminhões até à instalação de britagem, onde é reduzido a dimensões adequadas ao processamento industrial. Esse tratamento permite eliminar uma grande parte de impurezas presentes no calcário. A argila, por ser mole, não passa na britagem.

❖ **Estocagem de Matérias-Primas**

Calcário e argila são estocados separadamente. Na baía de cada material, um equipamento se encarrega de misturar as cargas, a fim de assegurar uma pré-homogeneização. Nesta fase, as matérias primas são submetidas a diversos ensaios, que garantem o controle de qualidade.

A preparação de uma alimentação correta e uniforme no forno garante uma segurança para a qualidade do produto acabado e requer o monitorando da qualidade das matérias-primas, composição do estoque de antes da mistura , avaliação de composição química e tamanho das partículas e eficácia do sistema de homogeneização e a consistência da produção que forma a alimentação do forno. O monitorando e, conseqüentemente, as funções de controle são feitos através de instrumentos analíticos especializados e softwares computadorizados.^[27]

❖ **Dosagem**

O composto de calcário (90%) e argila(10%) é dosado para ser triturado em um moinho de cru. Essa dosagem é efetuada com base em parâmetros químicos pré-estabelecidos – os chamados módulos químicos, que dependem das características composicionais dos materiais estocados e são controlados por balanças dosadoras.

❖ **Moagem**

A farinha crua formada pela mistura de calcário e argila passa por moagem em moinho de bolas, rolo ou barras, onde se processa o início da mistura das matérias-primas e ao mesmo tempo sua pulverização, de modo a reduzir o tamanho das partículas a 0,050mm em média.

❖ **Homogeneização**

A mistura crua, devidamente dosada e com o tamanho de partículas adequado, conhecida como farinha, deve ter a sua homogeneização assegurada para permitir uma perfeita combinação dos elementos formadores do clínquer. A homogeneização é executada em silos verticais de grande porte através de processos pneumáticos e por gravidade.

❖ **Clinqueirização**

Dos silos de homogeneização a farinha é introduzida no forno, passando antes por Pré-Aquecedores (ou pré-calcinadores), equipamentos que aproveitam o calor dos gases provenientes do forno e promovem o aquecimento inicial do material. No forno rotativo, a mistura é calcinada até 1450°C, resultando no clínquer, produto com aspecto de pequenos grumos escuros. O estágio de piroprocessamento é geralmente considerado como o coração da fabricação de cimento. É a fase na qual a maioria dos custos operacionais da fabricação de cimento se processa e também a fase onde a maioria das oportunidades para melhoria de processo existe. A fase de piroprocessamento também é a fonte principal de emissões de CO₂^[27]

Uma série de problemas ambientais afetam a indústria de cimento, em particular a alta emissão de dióxido de carbono durante a fabricação do clínquer. O clínquer, basicamente, resulta de um processo de calcinação e sinterização a elevadas temperaturas (1350-1500°C) de compostos químicos de uma mistura de matérias-primas naturais, tais como calcários, argilas, areias ou, minoritariamente, compostos de ferro e alumínio, devidamente dosados e moídos até alcançar tamanho adequado. Além de extrair recursos naturais, a produção de materiais de construção também gera poluição, poeira e CO₂. O processo produtivo do cimento necessariamente gera CO₂, sendo o setor de construção civil responsável por 15 a 50 % do consumo dos recursos naturais extraídos do meio ambiente^[12]

Entre temperaturas de 500-900 °C ocorre a descarbonatação do material da rocha calcária, que consiste na calcinação, com produção de óxido de cálcio (CaO) e liberação de CO₂ gasoso. A temperaturas entre 850°C e 1250 °C dá-se a sinterização, reação entre o óxido de cálcio e as substâncias sílico-aluminosas, com a formação do produto final clínquer, constituído por silicatos dicálcicos (2CaO.SiO₂), aluminatos tricálcicos (3CaO.Al₂O₃) e ferro-aluminatos tetra cálcicos (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃).^[26]

Existem dois tipos principais de instalações de produção de clínquer: por via úmida e por via seca. Nas unidades de via úmida a matéria prima é moída juntamente com água sendo fornecida ao forno na forma de lama ou pasta. Os fornos de via seca não usam água para moer a matéria prima e esta é fornecida ao forno na forma de um pó fino, a farinha. A energia necessária à secagem, calcinação e sinterização do clínquer é obtida pela queima de uma variedade de combustíveis, dos quais os mais comuns são o carvão mineral, o coque de petróleo, o gás natural e combustíveis alternativos como pneus usados, papel velho, resíduos de madeira etc. Uma fracção importante da energia térmica libertada na combustão é utilizada para a descarbonatação do calcário, que é uma reação endotérmica. Assim uma tonelada de clínquer necessita de um mínimo de 1700-1800 MJ.^[40]

No forno rotativo principal existem pelo menos duas zonas, uma inicial de calcinação e outra final de sinterização. Os gases resultantes da combustão têm nestes fornos tempos de residência de 4-6

segundos a temperaturas acima dos 1200 °C, saindo pela chaminé com valores da ordem dos 150-250 °C. Para evitar fugas de material e produtos de combustão ao longo do sistema, toda a linha funciona em subpressão, sendo o movimento dos fluidos gasosos efetuado pelo vácuo gerado por ventiladores colocados na parte inicial da linha, imediatamente antes da chaminé.^[75]

❖ **Resfriamento**

Um resfriador promove a redução da temperatura a 80°C, aproximadamente, após a saída do forno. A clínquerização se completa nesta etapa, quando ocorre uma série de reações químicas que influenciarão a resistência mecânica do concreto nas primeiras idades, o calor de hidratação, o início de pega e a estabilidade química dos compostos. A principal matéria-prima do cimento, o clínquer, fica armazenada em silos, aguardando a próxima etapa.

❖ **Adições Complementares**

Após o resfriamento, é feita a adição de gesso, escória de alto forno, pozolana e próprio calcário ao clínquer, compondo os diversos tipos de cimento portland. As quantidades e os tipos desses aditivos dependem diretamente do tipo de cimento que será produzido, de acordo com a finalidade de uso. Essas substâncias são estocadas separadamente, antes de entrarem no moinho de cimento.

O mercado nacional dispõe de 8 opções, que atendem com igual desempenho aos mais variados tipos de obras. O cimento Portland comum (CP I) é referência, por suas características e propriedades, aos 11 tipos básicos de cimento Portland disponíveis no mercado brasileiro. São eles:

1. Cimento Portland Comum (CP I)
 - a. CP I - Cimento Portland Comum
 - b. CP I-S - Cimento Portland Comum com Adição
2. Cimento Portland Composto (CP II)
 - a. CP II-E - Cimento Portland Composto com Escória
 - b. CP II-Z - Cimento Portland Composto com Pozolana
 - c. CP II-F - Cimento Portland Composto com Filer
3. Cimento Portland de Alto-Forno (CP III)
4. Cimento Portland Pozolânico (CP IV)
5. Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI)
6. Cimento Portland Resistente a Sulfatos (RS)
7. Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC)
8. Cimento Portland Branco (CPB)

Esses tipos se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições, tais como escórias, pozolanas e calcário, acrescentadas no processo de moagem. Podem diferir também em função de propriedades intrínsecas, como alta resistência inicial, a cor branca etc. O próprio Cimento Portland Comum (CP I) pode conter adição (CP I-S), neste caso, de

1% a 5% de material pozolânico, escória ou filer calcário e o restante de clínquer. O Cimento Portland Composto (CP II- E, CP II-Z e CP II-F) tem adições de escória, pozolana e filler, respectivamente, mas em proporções um pouco maiores que no CP I-S. Já o Cimento Portland de Alto-Forno (CP III) e o Cimento Portland Pozolânico (CP IV) contam com proporções maiores de adições: escória, de 35% a 70% (CP III), e pozolana de 15% a 50% (CP IV).^[74]

❖ **Moagem Final**

É na moagem final que o clínquer, adicionado ao gesso e demais adições resulta no cimento tal como o conhecemos.

❖ **Estocagem do Cimento**

O cimento resultante da moagem do clínquer e outras adições é transportado mecânica e pneumaticamente para os silos de cimento, onde é estocado. Após ensaios finais de qualidade, o produto é enviado para expedição.

❖ **Expedição**

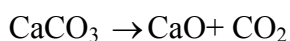
A remessa do cimento ao mercado consumidor pode ser feita de duas maneiras: a granel ou em sacos de 50Kg. O ensacamento é feito em máquinas especiais, que automaticamente enchem os sacos e os liberam assim que atingem o peso especificado. A embalagem é feita geralmente em papel Kraft, que garante o perfeito manuseio pelo consumidor.

2.2 Fontes de Dióxido de Carbono na Indústria de Cimento

A alma do cimento é o clínquer e a sua fabricação exige uso intensivo de energia e matérias-primas, o que gera impactos ambientais, sobretudo os associados à mineração e às emissões atmosféricas. Dentre essas, destacam-se as emissões de dióxido de carbono (CO₂). A indústria de cimento é responsável por aproximadamente 5% das emissões antropogênicas globais de CO₂ ^{[19] [20] [26] [27]}. O gás carbônico é liberado em quantias significativas na indústria de cimento devido a combustão ser o coração desta indústria e também ao fato das reações ocorridas no forno liberarem enormes quantidades de CO₂.

Em operações industriais do cimento aproximadamente 40% das emissões provêm da combustão de combustíveis fósseis.; 5% provêm do transporte de matérias-primas; e 5% das emissões vêm da combustão de combustíveis fósseis que é requerida para produção de eletricidade consumida pelas operações industriais da produção de cimento. As emissões restantes (aproximadamente 50%) originam-se do processo que converte pedra calcária (CaCO₃) para óxido de Cálcio(CaO), o precursor primário do cimento ^[28]

A fabricação do cimento requer temperaturas altas, envolvendo grande quantidade de calor de combustão e energia, conseqüentemente emissões de gás carbônico. Grande parte do gás carbônico emitido provem da calcinação da pedra calcária ou outros materiais calcários de acordo com a reação:



De acordo com a reação, percebe-se que é quimicamente impossível converter o minério calcária em óxido de cálcio, e posteriormente em clínquer, sem a geração de CO_2 . A calcinação acontece regularmente à 800-900°C. Esta reação térmica decompõe CaCO_3 em CaO e CO_2 . Tipicamente, o cimento contém o equivalente a cerca de 64,4 % de CaO . Aproximadamente 50% em peso de CaCO_3 é perdido como dióxido de carbono durante a produção. A indústria de cimento emite quase 900 kg de CO_2 para cada 1000 kg de cimento produzido. O fluxo de gás carbônico da produção de cimento normalmente atinge em base molar 22 a 28%.^[28]

A Tabela II-1 mostra dados representativos do total estimado de emissões, demanda de cimento, intensidade de energia e fator de clínquer (kg de clínquer por Kg de cimento) no ano de 2000 para a indústria global de cimento. As emissões totais para esse tipo de indústria é aproximadamente 0,87 kg CO_2 por kg de cimento como mostrado na tabela abaixo. Essas emissões variam globalmente de 0,73 a 0,99 kg CO_2 por kg de cimento.^{[19] [20] [26] [27]}. Há uma variação semelhante em intensidade de energia e fator de clínquer. Os dois fatores importantes que regem as emissões de CO_2 são a intensidade de energia e o fator de clínquer. Diminuindo a intensidade de energia reduz-se a combustão de combustível fósseis durante produção. E diminuindo-se o fator de clínquer reduz-se conjuntamente as emissões do processo e emissões relacionados aos combustíveis.

O consumo de cimento de alguns países é apresentado na Tabela II-3.

2.3 O Fator Clínquer

O fator clínquer (que é a porcentagem de clínquer no cimento) é um dos principais indicadores de ecoeficiência na indústria cimenteira. Varia conforme o tipo de cimento produzido. O mais alto é o do cimento portland comum, que tem um fator máximo de 95% de clínquer, sendo os 5% restantes de gesso.^[85]

Uma das formas de reduzir as emissões está na diminuição do uso de clínquer nos cimentos que produz, substituindo-o por materiais alternativos, originário dos processos produtivos de outras indústrias, como a escória de siderúrgicas e pela substituição de matérias-primas não renováveis, como o calcário e a argila. O resultado é a redução das emissões e, conseqüentemente, do Efeito Estufa.

Os esforços da indústria nacional têm resultado em progressos significativos, mediante a adoção de processos de produção mais eficientes e com menor consumo de energéticos. Ao mesmo tempo, a utilização de adições misturadas ao clínquer, como a escória de alto forno, também contribuiu para a redução das emissões de CO_2 por tonelada de cimento, uma vez que este poluente se forma durante a produção do clínquer. Com isso, o Brasil atingiu atualmente um fator de emissão de aproximadamente

610 kg CO₂ / ton Cimento, bem abaixo de países como a Espanha (698 kg CO₂ / ton Cimento), Inglaterra (839 kg CO₂ / ton Cimento) e China (848 kg CO₂ / ton Cimento).^[86]

Tabela II-1. Demanda de Cimento, Emissões de CO₂, Energia e fator de clínquer, no ano 2000^[28]

Região	Demanda Total de Cimento (Mt/ano)	Unidades de Emissão (Mt de CO₂ / Mt de cimento)	Total de Emissões de CO₂ (Mt/ano)	Intensidad e de Energia (MJ/Kg de cimento)	Fator de Clínquer (Kg/Kg)
<i>Estados Unidos</i>	90	0,99	90	5,5	0,88
<i>Canada</i>	9	0,91	8	5,2	0,88
<i>Europa</i>	220	0,84	186	4,04	0,81
<i>Japão</i>	82	0,73	60	3,1	0,8
<i>China</i>	500	0,9	449	4,71	0,83
<i>Índia</i>	69	0,93	64	4,71	0,89
<i>America do Sul</i>	134	0,82	109	4,489	0,84
<i>África</i>	87	0,85	74	4,75	0,87
<i>Oriente Médio</i>	80	0,85	68	4,92	0,89
<i>Ásia</i>	123	0,92	112	4,65	0,91
<i>Korea</i>	44	0,9	40	4,05	0,96
<i>FSU</i>	88	0,81	71	5,52	0,83
<i>Aus e NZ</i>	8	0,79	6	4,08	0,84
<i>Total</i>	1571	0,87	1371	-	-

Tabela II-2 –Preços e Consumo de Cimento

Preços Internacionais e Consumo de Cimento per Capita		
	Preço (US\$/ton)	Consumo per Capita (kg/hab./ano)
México	118	271
Estados Unidos	75	383
Argentina	80	151
Brasil	70	223

Fonte: Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (Snic) - 2002

Nosso fator clínquer médio atual é de 86% no setor de cimento como um todo. A redução deste fator passa necessariamente pelo aumento de adições de materiais substitutivos de clínquer.

O inventário de Carbono da Votorantin é mostrado na Figura II-2, que mostra a constante redução do fator de clínquer de 1999 a 2005.

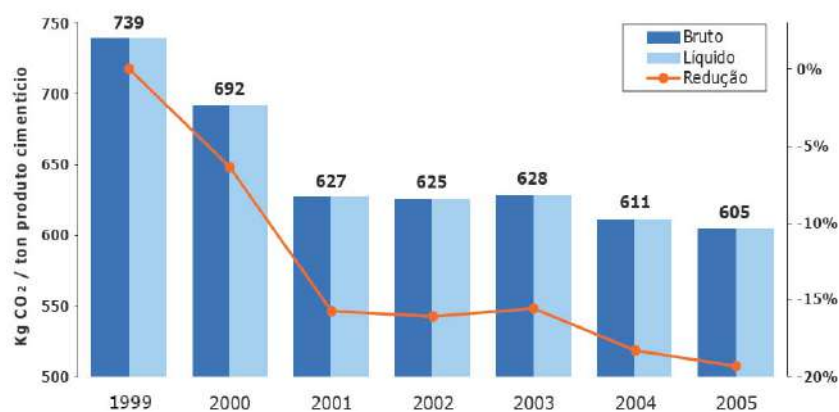


Figura II-2. Inventário de Emissão de CO₂.^[83]

O perfil da indústria de cimento brasileira no ano de 2006 pode ser representado pelo gráfico abaixo^[86]:

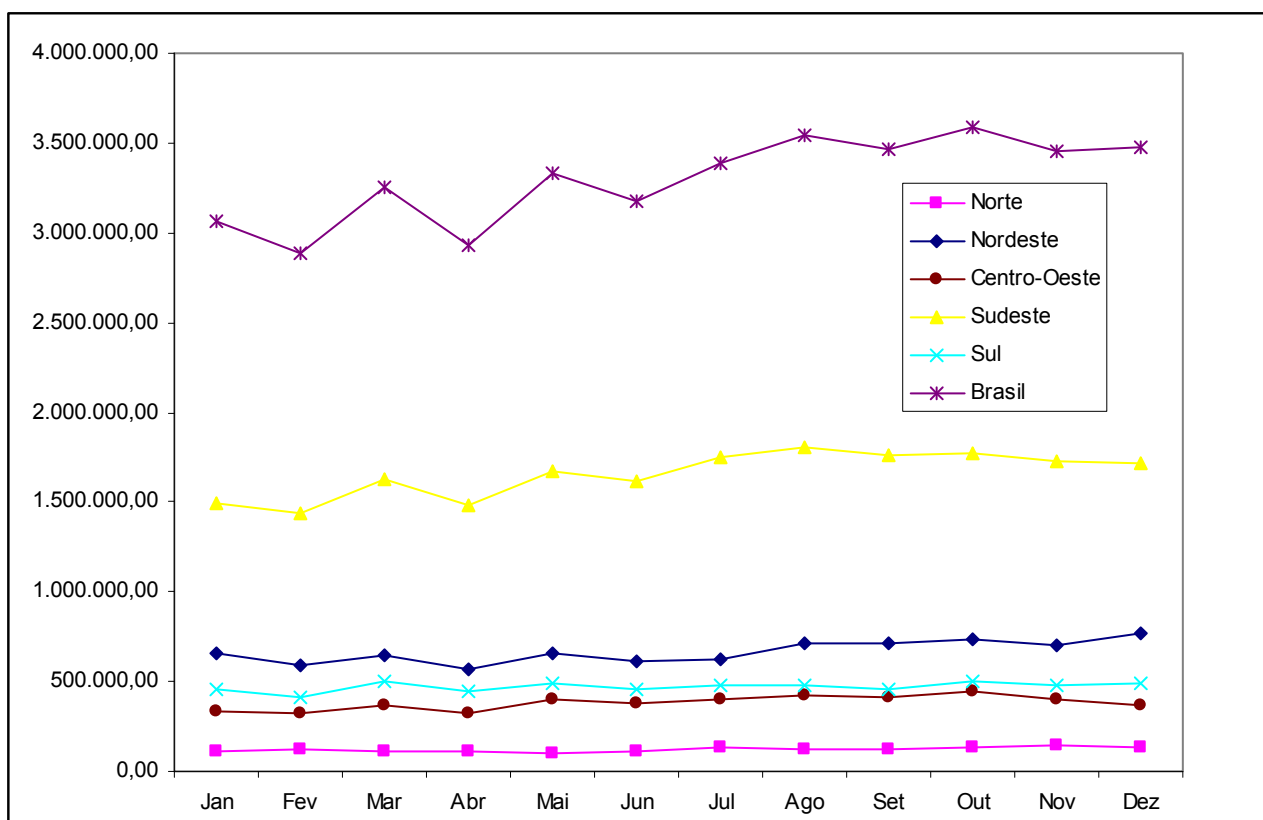


Figura II-3 Produção Nacional de Cimento no Brasil por regiões, ano de 2006^[86]

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), em 2006 o Brasil produziu 39.539.602 toneladas de cimento o que corresponde, considerando o fator de emissão da indústria cimentícia brasileira 610 kg CO₂ / ton Cimento, uma geração de 24.119.157 ton de CO₂.

Capítulo 3 - Captura de CO₂

O primeiro desafio é capturar o CO₂, evitando que seja emitido diretamente para a atmosfera. Em seguida, ele tem que ser armazenado ou "seqüestrado" de maneira segura por um longo tempo. A idéia de seqüestrar CO₂ para reduzir a quantidade que entra na atmosfera é relativamente nova.

Para capturar o CO₂, devem-se identificar as principais fontes estacionárias de emissão e retirar o CO₂ destas correntes emissoras. Esta etapa, é realizada principalmente por:

- Processos de Absorção por Solventes Químicos e Físicos;
- Processos de Adsorção;
- Processos com Membranas;
- Técnicas Criogênicas;

3.1 Absorção por Solventes Químicos e Físicos

A absorção por solventes químicos é atualmente o método mais utilizado para captura de CO₂ em correntes gasosas a baixa pressão. Os solventes químicos absorvedores mais comumente empregados são soluções aquosas de Mono, Di ou Tri Etanol Amina, Diisopropanol Amina, Carbonato de Sódio, Hidróxido de Sódio e carbonato de Potássio [30]. O solvente mais comum usado para remoção de CO₂ em correntes gasosas a baixa pressão é a monoetanolamina (MEA), em processo esquematizado na Figura III-1.

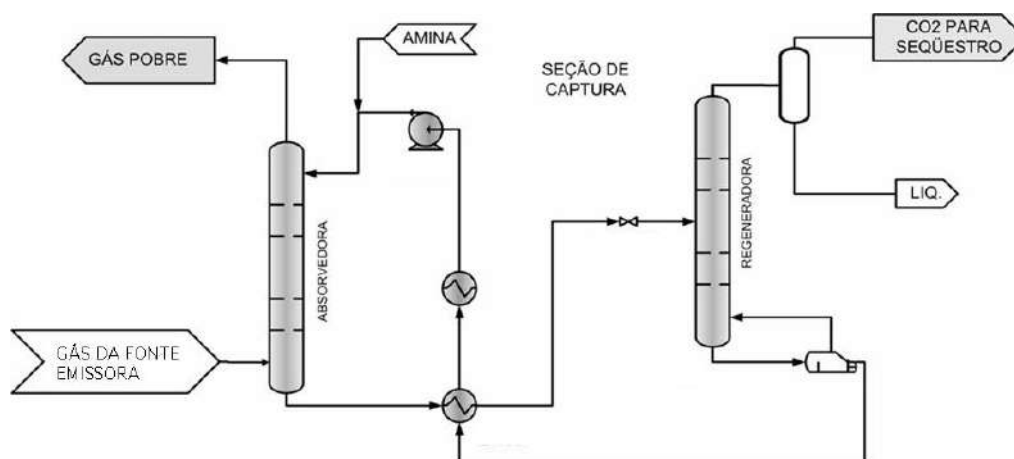


Figura III-1- Fluxograma de Captura por Aminas

O fluxo de gás é coletado da fonte, resfriado e o material particulado e outras impurezas são recolhidas antes do tratamento de remoção de CO₂, constituindo o GÁS DA FONTE EMISSORA referido na Figura III-1. O fluxo gasoso passa por uma coluna de absorção onde entra em contato com o solvente químico (amina). O CO₂ é absorvido reagindo quimicamente com o solvente e formando um

intermediário com fracas ligações químicas. O solvente rico em CO₂ passa por uma coluna Regeneradora (*Stripper*) onde por meio de adição de calor ocorre a reação inversa. Desta forma as ligações fracas do intermediário formado são quebradas e o solvente é regenerado, e o gás carbônico é liberado (corrente CO₂ PARA SEQÜESTRO, na Figura III-1). O solvente regenerado é reciclado para a coluna de absorção. O CO₂ recuperado é então comprimido para transporte, armazenamento ou uso, sendo alcançado até 98% de pureza^[31]. As desvantagens deste processo são o limite de carga de CO₂, a quantidade de energia requerida, bem como a corrosão em presença de O₂ e a alta taxa de degradação do solvente na presença de SO₂ e NO₂. O processo também requer equipamentos extensos em tamanho para circulação de grandes volumes de absorventes líquidos, alto consumo de solventes e altas perdas de energia na troca de calor.

Esse tipo de processo requer solventes com alta capacidade de absorção, alta taxa de absorção de CO₂, alta resistência a degradação, baixa perda por corrosão e baixa energia para regeneração a fim de reduzir o tamanho dos equipamentos e custos operacionais.

Já a absorção física é normalmente usada quando o fluxo de gás tem alta pressão parcial de CO₂, o que é típico de sistemas que operam a pressões superiores a atmosférica. Baixas concentrações de CO₂ resultam em baixa pressão parcial, que reduz significativamente a eficiência da Absorção, já que a solubilidade do CO₂ é diretamente proporcional a sua pressão parcial. O desenvolvimento da tecnologia necessária para solventes físicos é, em princípio, semelhante aos dos solventes químicos.

O fluxo de gás é tipicamente colocado em contato com o absorvente em uma torre contendo pratos, e a vantagem de tais solventes é que a regeneração é executada por redução de pressão, que faz com que o CO₂ absorvido sofra um “flash” passando para a fase vapor, o que resulta em menor consumo de energia. Os principais solventes físicos usados para captura de CO₂ são metanol (Processo Rectisol), N-metil-2-pirrolidona, DimetilEter polietilenoglicol (Processo Selexol), Carbonato de Propileno e sulfolano. Os solventes físicos têm relativamente baixa afinidade por NO_x e O₂; entretanto, o SO₂ é 100 vezes mais solúvel que o CO₂ sendo assim a remoção prévia de SO₂ ainda é requerida. Os níveis de SO₂ devem ser reduzidos a 1 ppm antes da utilização do solvente.

3.2 Adsorção

Apesar da criogenia (ver item 3.4) e a absorção permanecerem como os processos mais amplamente utilizados na separação de gases, tem havido um crescimento constante em atividades de pesquisa e em aplicações comerciais de processos de separação baseados em adsorção. A adsorção química, também chamada de quimissorção, é específica e é empregada na separação de misturas. Nela as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. A adsorção física, também chamada de fisissorção, é empregada em máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos. Nela as moléculas do adsorvente

e do adsorvato interagem por interações de van der Waals, que são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície.

A utilização de processos de separação por adsorção alcançou amplo campo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes tipo peneiras moleculares (especialmente as zeólitas sintéticas) e de novos processos de separação, como os ciclos PSA (“Pressure Swing Adsorption”). Estes dois eventos foram acompanhados de desenvolvimentos significativos em suas teorias fundamentais e suas aplicações industriais, fazendo com que a adsorção se tornasse um processo importante para a separação de gases ^[78].

Os processos de separação por adsorção são utilizados na remoção de contaminantes de matérias primas, efluentes líquidos e gasosos e na recuperação e purificação de produtos primários. A importância da área de processos de separação no tratamento de efluentes industriais tem sido enfatizada não apenas pelo seu aspecto econômico – recuperação de materiais inorgânicos e orgânicos valiosos – mas também como resultado de uma nova consciência ecológica mundial que tem levado a legislações cada vez mais rigorosas, no que diz respeito ao controle ambiental. Dentre os diversos gases poluentes, o CO₂ liberado para a atmosfera destaca-se como um dos problemas ambientais. Atualmente, a remoção de CO₂ tem sido realizada por absorção gasosa, empregando-se carbonatos ou alcanolaminas como absorventes, como citado anteriormente. Este processo requer, porém, muita energia para a regeneração do solvente, a qual é feita a alta temperatura, e provoca, também, diversos problemas de corrosão. A habilidade de certos materiais, como as zeólitas e carvões ativados, de adsorver CO₂ tem sido estudada por diversos pesquisadores ^[77]. A tecnologia PSA também tem sido pesquisada como uma alternativa viável ao processo de absorção convencional, devido ao seu menor consumo energético.

O processo PSA consiste na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito contendo um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Com a despressurização do leito o componente retido é dessorvido e o adsorvente regenerado, voltando-se à condição inicial do processo. Os sistemas PSA são operados em ciclos, com dois ou mais leitos em sincronia, permitindo alimentação e retirada de produtos continuamente ^[78].

A principal característica de um processo PSA é que, durante a etapa de regeneração, as espécies preferencialmente adsorvidas são removidas pela redução da pressão total, ao invés de elevação da temperatura ou de purga com um agente deslocador. Este aspecto representa uma vantagem dos processos PSA sobre outros tipos de processos de adsorção porque a pressão pode ser alterada mais rapidamente que a temperatura, tornando possível a execução de ciclos rápidos e aumentando a produção por unidade de volume de leito adsorvente. Os processos PSA têm um baixo consumo de energia e freqüentemente são capazes de fornecer produtos muito puros. A maior limitação é que estes processos são restritos a componentes que não sejam fortemente adsorvidos ^[78].

Existem também as técnicas de TSA (“Temperature Swing Adsorption”) e ESA (Eletric Swing Adsorption”). Em adsorção por balanço de temperatura (TSA), um gás inerte ou uma fonte de calor externa é usado para regenerar o adsorvente pelo aumento da temperatura. Já em adsorção por balanço elétrico (ESA) a regeneração é feita pela passagem de corrente elétrica de baixa voltagem através do adsorvente.

As técnicas de PSA e TSA são comercialmente usadas para separação de gases e também na produção de Hidrogênio e remoção de CO₂ do gás natural. A Técnica de PSA é mais eficiente que a TSA em todos os casos, devido a alta demanda de energia e baixa velocidade de regeneração da técnica de TSA. A Técnica de ESA não é comercialmente disponível ainda, entretanto oferece menor consumo de energia que os outros processos. Contudo, a adsorção não é altamente atrativa para larga escala industrial de separação de fluxo de gases devido a capacidade e seletividade de CO₂ em adsorventes disponíveis serem baixas. Entretanto, a Adsorção pode ter êxito quando combinada com outras tecnologias de captura ^[39].

3.3 Membranas

As tecnologias de separação por membranas beneficiaram o desenvolvimento de novos tipos de membranas mais seletivas e mais permeáveis e tornaram-se mais competitivas. Em muitas áreas de atividade, estas tecnologias têm custos de capital e de funcionamento inferiores aos dos processos de separação clássicos. Uma destas áreas é o tratamento de soluções aquosas em processos industriais. As soluções são concentradas e purificadas por processos de separação por membranas como a ultrafiltração ou a osmose inversa. Como exemplo, a ultrafiltração é mais competitiva na desidratação de produtos alimentares que o processo clássico de atomização. Um processo de separação por membranas é eficiente se a velocidade de permeado e a seletividade da membrana forem elevados.

As diferenças entre interações físicas e químicas entre gases e materiais de membranas fazem com que um componente possa atravessar a membrana mais rápido que outro. Múltiplos estágios e/ou reciclo de um dos fluxos são necessários para alcançar altos graus de separação em processos com membrana.. Isto conduz a um aumento de complexidade, consumo de energia e custos. Em larga escala industrial o custo é bem maior se comparado com as outras técnicas de captura. Podem ser exigidas várias membranas com características diferentes para separar o CO₂ com alto grau de pureza de CO₂. Vários tipos de membranas estão atualmente disponíveis, incluindo membranas porosas inorgânicas, membranas de Paládio, membranas poliméricas e zeólitas.

Há dois tipos de processos envolvendo membranas: membranas de separação de gás e membranas absorvedoras de gás. Em membranas de separação, a estrutura porosa da membrana sólida permite uma permeação diferencial entre a mistura de constituintes. A mistura de gases contendo CO₂ é introduzida na membrana separadora a elevada pressão e o CO₂ passa preferencialmente através da membrana e é recuperado no lado posterior pela aplicação de redução de pressão. A permeabilidade do

gás e a seletividade da membrana são os principais parâmetros a serem considerados para o projeto e operação de processos com membranas. Membranas para separação de CO₂ de fluxo de gases não têm sido amplamente explorada devido à baixa pressão do fluxo de gases. O fluxo de gás atmosférico necessita ser pressurizado para alcançar a separação desejada e os custos são praticamente dobrados em relação a separação convencional em processos de captura devido a energia necessária para a compressão.

Por outro lado, as membranas de absorção são sólidos microporosos que são utilizadas como dispositivos de contato entre gás e líquido. O CO₂ difunde pela membrana e é removido por absorção de líquido como aminas, que remove seletivamente certos componentes. Ela é mais compacta que separadores convencionais por membranas. Em contraste com membranas de separação de gás, é o líquido de absorção e não a membrana que oferece a seletividade do processo.

3.4 Técnicas Criogênicas

A Criogenia é uma técnica de separação a baixas temperaturas. A separação criogênica de misturas de gases envolve compressão e resfriamento da mistura contendo o CO₂ em vários estágios, o que induz mudanças de fases no CO₂. A principal desvantagem da separação criogênica de CO₂ é a energia necessária para prover a refrigeração do processo, particularmente para diluir os fluxos de gás. A separação criogênica tem a vantagem que habilita a produção direta de CO₂ líquido, que pode ser facilmente transportado ao armazenado.

A separação criogênica é comercialmente e extensamente usada para purificação de fluxos de CO₂ que já possuam concentrações altas de CO₂ (tipicamente >90%). Esta técnica não é normalmente utilizada para fluxos mais diluídos de CO₂.

As aplicações mais promissoras da aplicação da criogenia é para a separação de CO₂ de gases de alta pressão, como em processos de captura pré-combustão ou com excesso de combustível, em que o gás de alimentação contém alta concentração de CO₂^[39].

Capítulo 4 - Usos e Armazenamento de CO₂

4.1 Uso industrial de CO₂

O gás carbônico é um valioso gás industrial com um número grande de usos que incluem produção de substâncias químicas, por exemplo, uréia e carbonatos, sistemas de refrigeração, agente inerte em embalagem de alimentos, carbonatação de bebidas, sistemas de soldagem, extintores de incêndio, processos de tratamento de água, horticultura e outras aplicações de pequena escala. Grandes quantidades de gás carbônico também são usadas para recuperação de petróleo, particularmente nos Estados Unidos.

O CO₂ capturado pode ser utilizado ou armazenado. O dióxido de carbono capturado do fluxo de um processo podem ser utilizados para diferentes propósitos :

- Processos Alimentícios de Carbonatação;
- Síntese de reagentes químicos como uréia, metanol, carbonatos orgânicos e inorgânicos, solventes;
- Biofixação direta através de crescimento de biomassa para combustível;

A tabela abaixo mostra a produção mundial e as taxas de uso de CO₂ para a maioria das aplicações de produtos químicos e aplicações industriais que usam atualmente o CO₂ (excluindo recuperação avançada de petróleo). A vida aproximada de carbono armazenado antes de sua degradação a CO₂ que é emitido para a atmosfera também é ilustrada. A fração de CO₂ usada que permanece armazenada na classe de produtos ou aplicação após o tempo de vida indicado tende a zero.

Tabela IV-1 –Aplicações Industriais de CO₂ [87]

Classe de Produtos Químicos ou Aplicação	Venda Anual (Mt/ano)	Quantidade de CO₂ usado por Mt de produto (MtCO₂)	Fonte de CO₂	Tempo de Vida
<i>Uréia</i>	90	65	Industrial	Seis Meses
<i>Metanol</i>	24	<8	Industrial	Seis Meses
<i>Carbonatos Inorgânicos</i>	8	3	Industrial, Natural	Décadas a Séculos
<i>Carbonatos Orgânicos</i>	2,6	0,2	Industrial, Natural	Décadas a Séculos
<i>Poliuretanos</i>	10	<10	Industrial, Natural	Décadas a Séculos
<i>Alimentício</i>	8	8	Industrial, Natural	Meses a Anos

Em grande escala, a captura do CO₂ de plantas de cimento pode ser utilizada na recuperação avançada de petróleo (CO₂ EOR) . A figura IV -1 mostra os principais usos de CO₂ nos Estados Unidos em 1989.

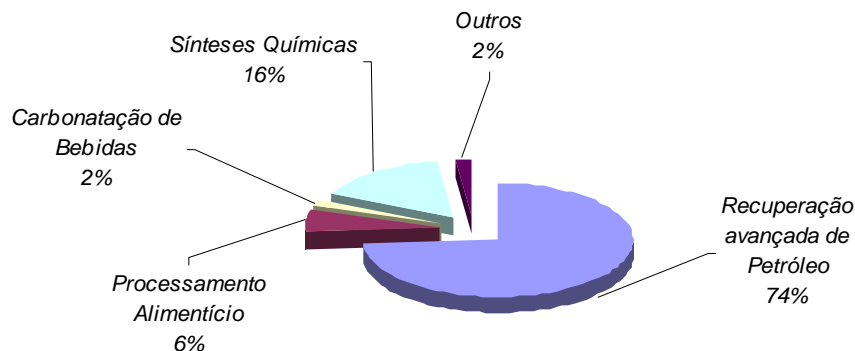


Figura IV-1 Utilização de CO₂ nos Estados Unidos em 1989^[79,80]

Em 1989, um total de 4,7 Mt de CO₂ foi consumido na forma líquida e sólida nos E.U.A.. Já o processamento industrial de derivados alimentícios consumiu 2,7 Mt/ano em utilizações como: refrigeração de produtos alimentícios, especialmente sorvetes, derivados de carne e comidas congeladas. Aproximadamente 0,9 Mt/ano de CO₂ é utilizado na carbonatação de bebidas nos EUA, como refrigerantes e produção de cerveja consumidos em grandes quantidades. Uréia, metanol e outras substâncias químicas consumiram aproximadamente 6,5 Mt/ano de CO₂ ^[79]. Outros usos como a produção de dimetil carbonato (DMC), policarbonato de alquilenos, processamento de metais, etc consomem ao redor 0,7 Mt/ano de CO₂. As estimativas mais recente são de que o consumo global para síntese química seja 89 Mt/ano ^[80]. O uso de gás carbônico para EOR é mais atrativo. Na recuperação avançada de petróleo (CO₂ EOR), o CO₂ é usado como um solvente miscível. Há 74 projetos de EOR operando no U.S e ao redor 28 Mt/ano de CO₂ foi consumido em 1998 nos E.U.A. para CO₂ EOR. A maior parte deste dióxido de carbono é extraído de reservatórios naturais de CO₂.

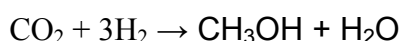
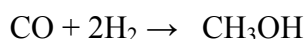
Vários processos novos possíveis se dirigem para a produção de substâncias químicas e polímeros nos quais o CO₂ é usado como um substituto de blocos formadores de C₁, substâncias como monóxido de carbono, metano e metanol. O uso de CO₂, um gás inerte, no qual o carbono está em um estado altamente oxidado, requer desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes e, em geral, o uso de energia adicional para a redução do CO₂. Substâncias químicas que vêm sendo consideradas para essa produção incluem poliuretanos e policarbonatos. O Consumo mundial atual de policarbonatos é aproximadamente 2,7 Mt /ano. Se toda a produção de policarbonato fosse convertida a processos baseados em CO₂, o consumo direto de CO₂ seria aproximadamente 0,6 Mt de CO₂ por ano.

Semelhantemente, se toda a produção mundial de poliuretano fosse convertida, então consumo direto de CO₂ seria aproximadamente 2,7 Mt de CO₂/ano. Porém, há pouco progresso em aplicação comercial de processos de produção baseado em CO₂. Estas possíveis aplicações de CO₂ afetam diretamente uma fração muito pequena do de CO₂ antropogênico emitido para a atmosfera. ^[87]

Outro possível destino de aplicações de CO₂ são os combustíveis líquidos baseados em carbono, como gasolina e metanol, por exemplo. Este destino é bem atraente devido a sua densidade alta de

energia e conveniência de uso, que é fundamentado em toda uma infraestrutura já existente. O gás carbônico poderia tornar-se matéria-prima de produção de combustíveis baseados em carbono. Considerando que energia é conservada, isto não possibilita uma redução líquida em emissões de gás carbônico contanto que a fonte de energia subjacente é carbono fóssil. Se uma unidade de energia de um recurso primário produz uma certa quantia de CO₂, produzindo um combustível baseado em CO₂, será seqüestrado o CO₂, mas ocorrerá a liberação de uma quantia equivalente de CO₂ para prover a conversão necessária em energia. Uma vez que todo esse processo de conversão envolve perda de energia, o CO₂ total consumido durante síntese de combustível tende a exceder o CO₂ convertido, que também é emitido.

A produção de combustíveis líquidos de carbono baseados em CO₂ só reduz emissões de CO₂ se a infra-estrutura de energia subjacente não está baseado em energia fóssil. A produção de metanol é um exemplo da síntese de combustível líquido de CO₂ e hidrogênio. Hoje uma mistura de CO, CO₂ e hidrogênio é produzido por reforma ou oxidação parcial ou reforma autotérmica de combustíveis fósseis, gás natural principalmente. As reações de produção de metanol são exotérmicas e ocorrem na presença de catalisadores de cobre/alumina à aproximadamente 260°C :



A produção de biomassa de combustíveis também cai na categoria de combustíveis gerados de CO₂. Com a participação de fotossíntese e energia solar pode-se converter água e CO₂ em fonte de energia orgânica. Estes podem ser convertidos em combustíveis industriais como metano, metanol, hidrogênio ou biodiesel. A biomassa pode ser produzida naturalmente ou em meios agrícolas, ou em aplicações industriais, onde eleva-se a concentração de CO₂ que alimenta micro-algas capazes de converter CO₂ em substâncias químicas úteis. Como tecnologia de captura de CO₂, a produção de biomassa está no final das contas limitada pela eficiência de converter luz em energia quimicamente armazenada. Atualmente as eficiências de conversão de energia solar em produção de biomassa agrícola está tipicamente abaixo de 1% (1W /m²). A energia solar requerida por microalgas para captura de CO₂ de uma planta industrial é aproximadamente cem vezes maior que a produção de eletricidade da planta. Com uma média de 200 W /m² de irradiação solar, uma planta de 100 MW precisaria de uma área de coleta solar da ordem de 50 km².

4.2 Utilização e Armazenamento de CO₂ a longo prazo

4.2.1 Recuperação Avançada de Petróleo por CO₂

O uso de Recuperação Avançada de Petróleo por CO₂ pode aumentar a recuperação de petróleo em reservatórios em torno de 10-15% [79]. O CO₂ já é usado em mais de 74 projetos de EOR(Enhanced Oil Recovery) nos E.U.A. onde é consumido cerca de 30 Mt de CO₂ /ano.

Quando um reservatório é recém-perfurado, o petróleo está, geralmente, sob pressão e flui livremente para a superfície. À medida que o petróleo é removido, a pressão diminui e é necessário o bombeamento para continuar a recuperação. Em algum ponto, a recuperação se torna não econômica e é interrompida, ou técnicas adicionais são usadas para extrair mais petróleo. Uma metodologia é bombear CO₂ para o reservatório. Isso aumenta a pressão para que o petróleo flua mais rapidamente. Além disso, o CO₂ se dissolve no petróleo e faz com que ele se torne menos viscoso e flua mais facilmente. Ele expande em volume, também, aumentando ainda mais a pressão. O CO₂ é bombeado para o reservatório por meio de um “poço de injeção”. Isso força o petróleo na direção de um “poço de produção”, em que ele sobe para a superfície.

Geralmente a pressão em um reservatório declina devido à recuperação primária e secundária. Para que se possa fazer a injeção de CO₂ essa pressão deve ser restaurada, o que pode ser conseguido através do bombeamento de água por um poço de injeção até que a pressão alcance um nível desejado. Feito isto, o CO₂ é então injetado no reservatório pelo mesmo poço injetor.

Mesmo que o CO₂ não seja miscível com o óleo num primeiro contato, quando ele é forçado dentro do reservatório, uma frente miscível é gerada por uma transferência gradual de hidrocarbonetos leves do óleo para o CO₂. Esta frente miscível é essencialmente um banco de gás enriquecido constituído de CO₂ e hidrocarbonetos leves. Sob condições favoráveis de pressão e temperatura esta frente será solúvel com o óleo fazendo com que ele flua mais facilmente para o poço de produção.

A produção será de um banco de óleo que se forma adiante da frente miscível. Na superfície, o CO₂ produzido com os fluidos de produção, pode ser separado e re-injetado. Este processo pode ser repetido até a produção de óleo cair abaixo dos níveis rentáveis. A Figura IV-2 ilustra o processo de recuperação Melhorada de Petróleo por CO₂.

Um efeito colateral da recuperação melhorada de petróleo é que o CO₂ fica seqüestrado na formação rochosa. Se o objetivo for armazenamento de CO₂ em vez de recuperação de petróleo, campos de petróleo esgotados ou quase esgotados podem ser usados para seqüestro, mesmo se não forem bons candidatos para recuperação melhorada de petróleo.

A fonte atual de CO₂ usada em projetos de EOR por CO₂ é principalmente reservatórios subterrâneos naturais de CO₂. Porém, é possível usar CO₂ capturado de plantas industriais se o custo do produto já entregue no local for competitivo com CO₂ recuperado de reservatórios naturais.

O projeto de recuperação melhorada de Weyburn em Saskatchewan no Canadá é um exemplo de um esquema onde todo o CO₂ é provido de uma planta de gasificação de carvão em Dakota do Norte (EUA) localizada aproximadamente a 300 km do local de injeção. Mundialmente, projetos de EOR tem o potencial para sequestrar e isolar 120 Gt de CO₂ ^[39].

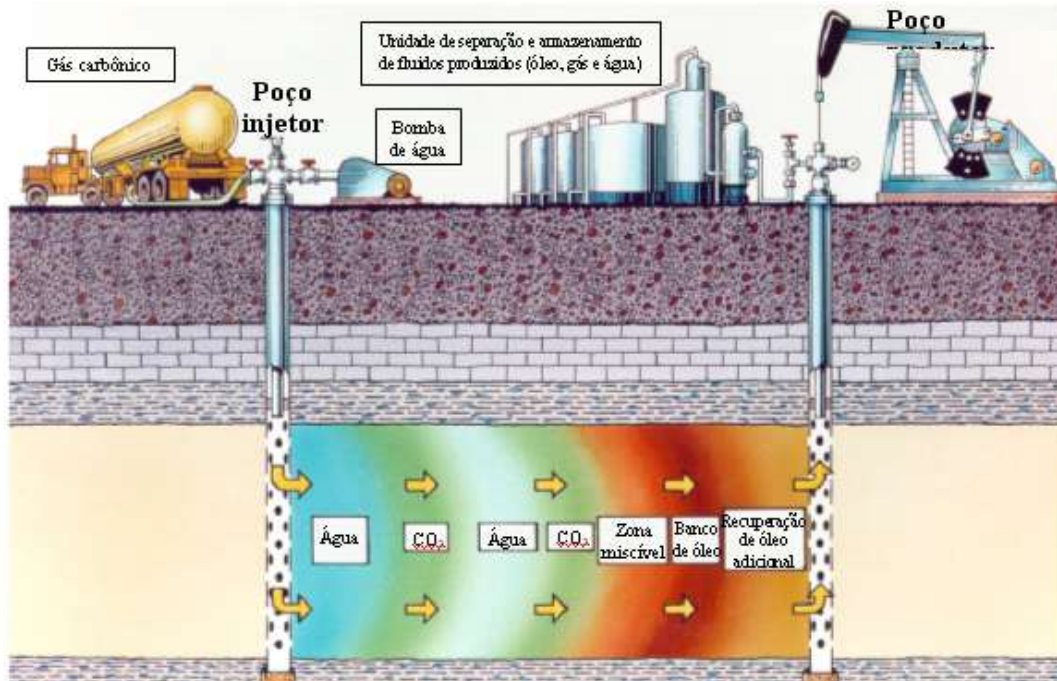
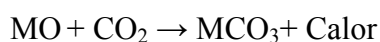


Figura IV-2 Utilização de CO₂ para Recuperação Avançada de Petróleo^[89]

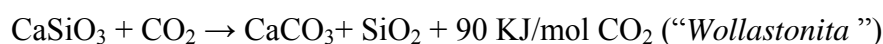
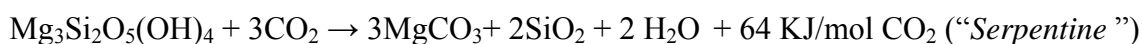
4.2.2 Carbonatação Mineral

Na carbonatação mineral, o CO₂ reage com óxidos metálicos formando os correspondentes carbonatos e subprodutos sólidos, sílica por exemplo. Os óxidos metálicos são comumente óxidos de Ca e Mg presentes em minerais silicatos e detritos industriais (como escória e cinzas de aço inoxidável), produzindo através de reações químicas carbonatos inorgânicos estáveis. A reação natural é muito lenta e deve ser acelerada através de tratamentos prévios dos minerais. Esta tecnologia está em fase de investigação, mas em certas aplicações, como a dos detritos industriais, já se encontra em fase de demonstração.

Quando o CO₂ reage com óxidos metálicos (indicado como MO, onde M é um metal divalente como Ca, Mg ou Fe), forma-se o carbonato correspondente, com liberação de calor:



A carbonatação mineral é uma técnica vantajosa porque provém um meio para disposição permanente sem exigências de monitoramento ou preocupação com re-emissão. As reações globais de alguns minerais utilizados para carbonatação mineral são mostradas abaixo :



As reações são exotérmicas e favoráveis termodinamicamente a baixas temperaturas. O processo de carbonatação mineral pode exigir previamente a redução do tamanho das partículas, remoção de traços de metais e tratamento por calor para acelerar a taxa de reação a níveis aceitáveis.

Os fluxos materiais e etapas de processo associados com a carbonatação mineral estão mostrados na Figura IV-2.

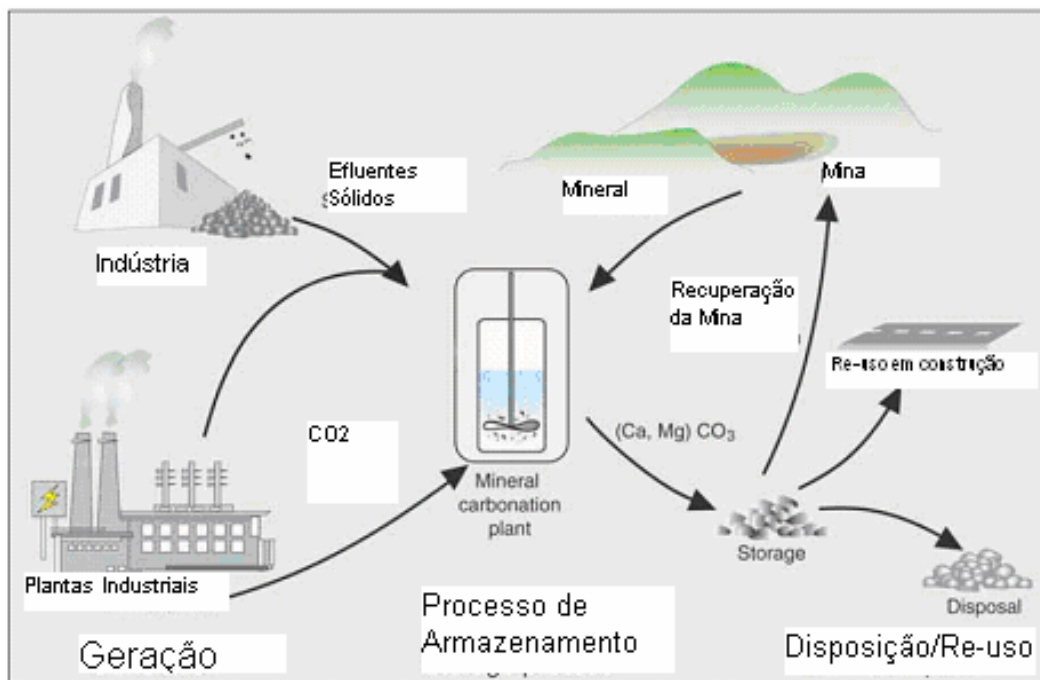


Figura IV-3 – Carbonatação Mineral^[3]

4.2.3 Armazenamento de CO₂ – Jazidas de Carvão

Um outro meio de armazenamento potencial de CO₂ é em depósitos de carvão que são profundos demais para servirem como mina. O carvão é, em sua maior parte, carbono. Ele absorverá o CO₂ e o armazenará permanentemente. Os depósitos de carvão normalmente contêm metano. Quando o CO₂ é bombeado para o carvão, ele é absorvido, e o metano é liberado. Assim como ocorre na recuperação melhorada de petróleo, um combustível útil é produzido ao sequestrar CO₂ nessa alternativa.

Um problema com essa metodologia é que o carvão se deforma quando absorve CO₂. Isso pode resultar na redução dos caminhos pelos quais o gás flui. O resultado é uma capacidade de armazenamento mais limitada. ^[81]

4.2.4 Armazenamento de CO₂ – Aquíferos

Há muitas "armadilhas" geológicas subterrâneas lacradas que nunca contiveram petróleo ou gás. Seus poros são cheios de água. Eles são chamados de aquíferos. Os aquíferos que são mais adequados para armazenamento de CO₂ são subterrâneos e profundos. São cheios de água salgada, de modo que não são adequados para fornecer ou armazenar água fresca para uso humano. O CO₂ seria parcialmente dissolvido na água no aquífero. Em alguns tipos de rocha, ele poderia reagir com minerais para formar depósitos de carbonatos estáveis. Isso provavelmente seguraria o CO₂. Estudos geológicos precisariam ser feitos, como é feito rotineiramente para reservatórios de petróleo e de gás, para confirmar que o

aqüífero não deixaria vaziar CO₂. O primeiro programa de injeção de CO₂ no mundo executado para considerações de mudança climática é na costa da Noruega, em um aqüífero salino profundo no Mar do Norte conhecido como o campo de Sleipner.^[81]

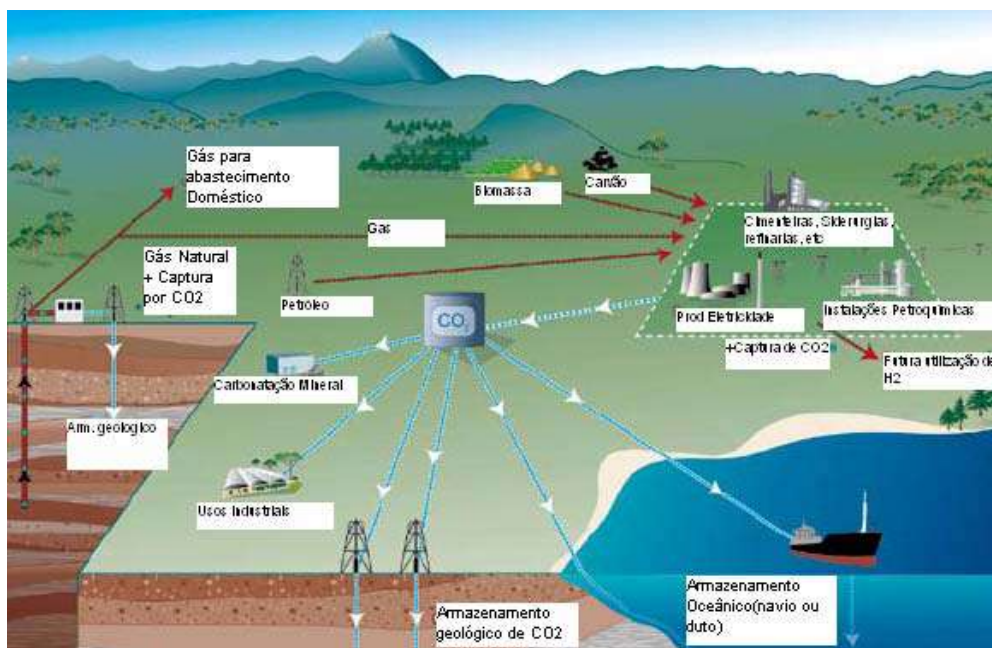


Figura IV-4 Representação esquemática de alternativas para Captura e Armazenamento de CO₂^[3]

4.3 Possíveis Riscos do Sequestro Geológico de CO₂

Globalmente, não se conhece com exatidão a capacidade dos potenciais reservatórios geológicos, mas é provável que seja suficiente para permitir que o CCS (CO₂ Carbon Sequestration) desempenhe um papel significativo na redução das emissões de CO₂ em inúmeros países. No Reino Unido, por exemplo, os reservatórios geológicos de armazenamento analisados de modo criterioso revelaram uma capacidade suficientemente grande para armazenar todo o CO₂ proveniente da produção de eletricidade (nos níveis atuais) para os próximos 50 anos, pelo menos. Na Noruega e nos Países Baixos, os números publicados são semelhantes.^[81]

Há muito trabalho em curso no sentido de avaliar os riscos inerentes a uma potencial fuga ou escape do CO₂ contido nos reservatórios geológicos de armazenamento. Tais riscos são específicos de cada reservatório, motivo pelo qual será necessária uma avaliação detalhada dos riscos em cada reservatório. O gás natural e o CO₂ são encontrados na natureza em reservatórios geológicos e permanecem retidos nestas formações geológicas há milhões de anos, o que permite dizer que há boas razões para se pensar que é possível selecionar reservatórios geológicos onde o CO₂ capturado possa ser armazenado por períodos de tempo muito longos para efeito de mitigação das mudanças climáticas.

Entretanto, subsistem algumas questões relativas à integridade dos poços existentes, motivo pelo qual serão necessários estudos para uma melhor avaliação desses riscos. A regulação da atividade de CCS deverá incluir requisitos específicos para monitoramento do local de armazenamento do CO₂

durante, e também após, a fase de injeção. Poderão ser toleradas fugas muito reduzidas tanto em termos de impacto ambiental local como de impactos globais nas mudanças climáticas, mas esta situação depende de cuidadosa avaliação de riscos para a saúde e segurança do Homem e para os ecossistemas devido às fugas de CO₂.

O vazamento devolveria o CO₂ seqüestrado para a atmosfera. Isso acabaria com o objetivo do projeto, além de oferecer risco de morte a população. O CO₂ não é venenoso, mas, se ele substituir o oxigênio disponível, pode causar sufocamento. Como o CO₂ é mais pesado que o ar, ele pode se acumular em lugares baixos, como porões e vales. Houve liberações naturais de CO₂ que causaram morte. Um desastre desse tipo ocorreu em Lake Nyos, em Camarões na África . O lago é uma área de atividade vulcânica ativa com dióxido de carbono vazando nas águas do lago. Em 21 de agosto de 1986, houve uma liberação repentina de CO₂, que fluiu para os vales em torno do lago e matou 1.800 pessoas dos vilarejos próximos. ^[3]

No seqüestro de CO₂ em reservatórios de petróleo depletados, se o campo for antigo, o cimento em torno das armações do poço pode se deteriorar. Isso pode fornecer um caminho para que o CO₂ escape. Existem formas de cimentar novamente os poços para que eles ofereçam uma vedação confiável do CO₂ seqüestrado. Um outro caminho possível para vazamento de CO₂ seria rachaduras na camada de rocha. O seqüestro de CO₂ é proposto para regiões que são geologicamente estáveis, em que não há probabilidade de ocorrer terremotos. Porém, o seqüestro do CO₂, por si só, poderia resultar em maior pressão sob a camada de rocha, que poderia causar rachaduras.

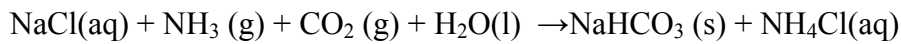
4.4 Alternativa para o CO₂ do setor cimentício

Os riscos de armazenamento geológico e a necessidade de compressão e transporte para o sítio geológico permitem concluir que esta não seja a melhor alternativa para as cimenteiras, exceto em casos isolados onde a proximidade geográfica com o sítio promovam o desempenho econômico desta rota de seqüestro. Neste cenário, o seqüestro mineral desponta como alternativa mais viável.

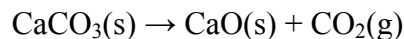
O seqüestro mineral de CO₂ através da conversão natural de rochas alcalinas pelo tempo inspira processo de seqüestro envolvendo estas reações. Huang *et al.*^[56] abordaram a conversão de CO₂ a *carbonatos benignos*, investigando modificações do processo Solvay para torná-lo efetivo na conversão a bicarbonato, e é adotado no presente trabalho como alternativa promissora para o setor cimenteiro.

Capítulo 5 – O Processo Solvay

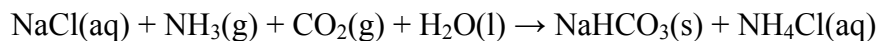
O processo Solvay consiste em injetar CO_2 na parte inferior de uma coluna, enquanto a salmoura saturada com amônia é introduzida pelo topo. A reação que ocorre nessa coluna de carbonatação é :



O bicarbonato de sódio precipita preferencialmente da mistura reacional, em temperaturas abaixo de 15°C , por ser menos solúvel (solubilidade a $0^\circ\text{C} = 0,82 \text{ mol L}^{-1}$) do que as outras combinações possíveis, NH_4Cl ($5,5 \text{ mol L}^{-1}$), NaCl ($6,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NH_4HCO_3 ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$)^[39]. O sólido que se forma é separado por filtração e contém NaHCO_3 (cerca de 76%), Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 , NaCl , NH_4Cl e H_2O . A decomposição térmica deste material libera gás carbônico, amônia e vapor d'água, produzindo carbonato de sódio, cuja principal impureza é o cloreto de sódio, com resultados analíticos da ordem de 99,6 % de Na_2CO_3 e 0,15% de NaCl ^[41]. O processo Solvay foi o primeiro processo industrial econômico funcionando em fluxo contínuo^[43]. Constituiu um sucesso de engenharia por utilizar eficientemente a matéria prima, reciclando os subprodutos^[44,45]. O calcário (CaCO_3) é aquecido para produzir CO_2 e CaO , conforme a equação a seguir:



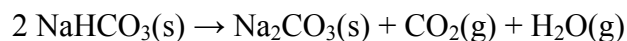
O CO_2 destina-se à reação:



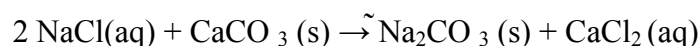
enquanto o CaO é convertido em Ca(OH)_2 por tratamento com água. O Ca(OH)_2 permite converter o subproduto NH_4Cl em NH_3 , reutilizado para saturar desse gás a salmoura que alimenta a torre de carbonatação. A regeneração da amônia torna o processo economicamente viável:



O CO_2 produzido na decomposição térmica do bicarbonato de sódio também é reaproveitado:



A equação global é a reação entre o calcário e o sal, que é termodinamicamente impossível de ocorrer numa só etapa^[46]



A rede de reações é resumida na Figura V-1.

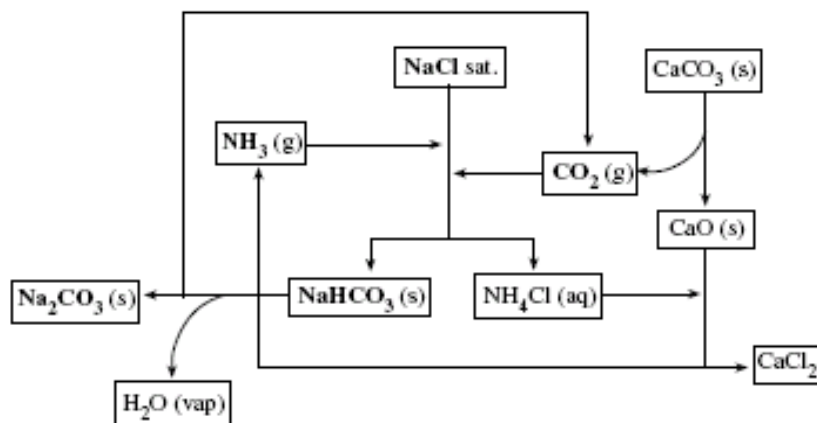


Figura V-1 - Rede de Reações do Processo Solvay

Para produzir uma tonelada de Na_2CO_3 , são consumidos 1,5 t de salmoura, 1,5 t de calcário, 50,0 t de água e apenas 2 kg de amônia. Grande parte da água é utilizada para a refrigeração da torre de carbonatação^[45]. O único subproduto do processo Solvay é, portanto, o CaCl_2 . A demanda para esta substância é, porém, limitada. Os principais usos são como agente desidratante e para descongelar neve em ruas e estradas, em países de clima frio^[41,48]. No passado, muito cloreto de cálcio foi despejado em lagos e rios, até que legislações de proteção ao meio ambiente proibissem tal procedimento. Em parte por esta razão e em parte pela existência de fontes naturais abundantes de trona em Wyoming, o processo Solvay é atualmente obsoleto nos Estados Unidos^[44]. Os depósitos de trona, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, descobertos em Green River, Wyoming, EUA, em 1938, foram utilizados para a produção de barrilha a partir de 1953. Estima-se que sejam suficientes para suprir a demanda mundial por cerca de 2000 anos^[48]. É possível que essa fonte venha a substituir o processo Solvay, por ser mais barata e pelos inconvenientes causados pelo sub-produto deste, o cloreto de cálcio^[41].

Entretanto, em vários lugares do mundo, o processo Solvay continua em uso, sendo responsável por cerca de 70% do suprimento mundial de barrilha^[46]. O grupo Solvay tem oito fábricas europeias que ainda utilizam esse processo^[50]. No Brasil, o processo é utilizado, para produzir barrilha a partir do sal marinho e do calcário, pela empresa Álcalis, em Arraial do Cabo, no Rio de Janeiro, que produz até 220 mil t/ano^[51]. Em 1999, a indústria química brasileira importou 352 mil toneladas de barrilha, enquanto as vendas internas foram de 207 mil toneladas, cujo destino aproximado está representado no diagrama da Figura V-2^[52]. Devido aos inúmeros e fundamentais processos que empregam o carbonato de sódio como matéria prima, ele é o nono produto químico inorgânico mais importante, em termos de quantidade utilizada^[46].

A Figura V-1 apresenta um diagrama de blocos do Processo Solvay.

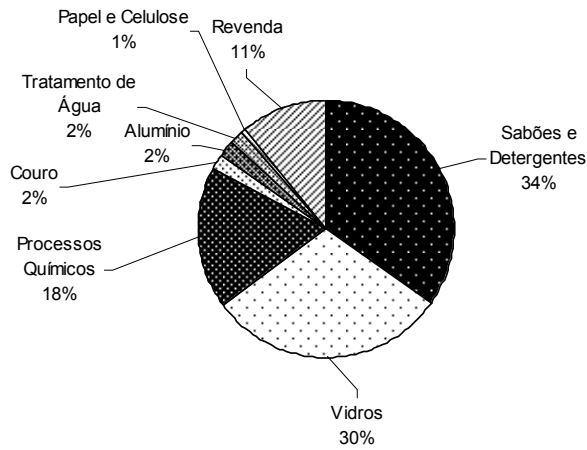


Figura V-2. Destino aproximado das vendas internas de Na_2CO_3 da empresa Álcis em 2000. [52]

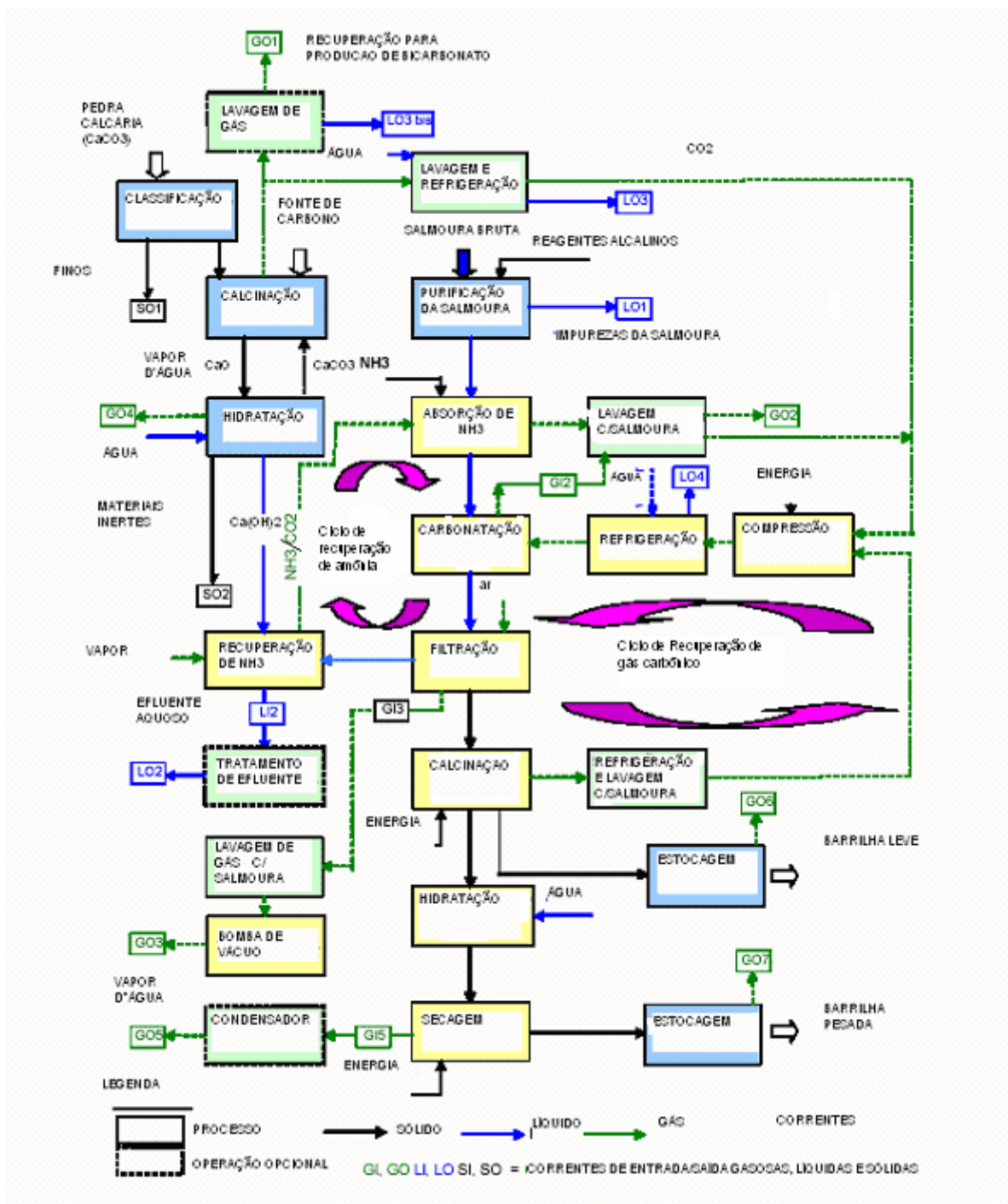
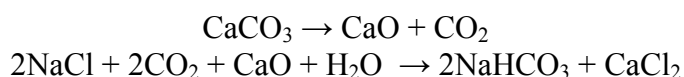


Figura V-3. Diagrama de blocos do Processo Solvay [82]

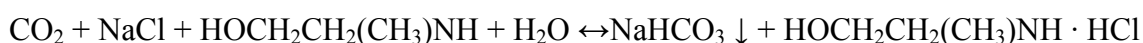
5.1 O Processo Solvay para Sequestro de CO₂ em Indústrias de Cimento

O processo Solvay original apresenta várias desvantagens quando aplicado para fins de captura e seqüestro de CO₂ em indústria de cimento, como, por exemplo, o uso de pedra calcária para a regeneração de amônia que consumiria pedra calcária, insumo das cimenteiras, produziria CO₂, e apresenta alta demanda de energia durante calcinação. No processo de Solvay, para cada dois moles de CO₂ capturados, um mol de CO₂ da calcinação de pedra calcária é liberado:

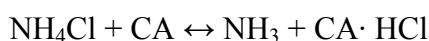


O processo de Solvay utiliza dois álcalis em ordem seqüencial para converter CO₂ em carbonato de sódio para uso comercial. A habilidade para transformar CO₂ em carbonato de sódio seria uma inovação em termos de sequestro de CO₂ promovendo o armazenamento benigno a longo prazo de CO₂. Porém, o processo de Solvay não foi projetado para o sequestro de CO₂ e não é prática comum o seu uso dentro do sequestro de CO₂ de plantas baseadas em combustíveis fósseis.

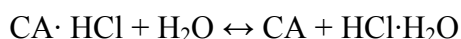
Para evitar as desvantagens do Processo Solvay e desenvolver um método aperfeiçoado para o seqüestro de CO₂ devem ser buscados álcalis alternativos aos utilizados no Processo Solvay. Huang *et al.* ^[56] investigaram o uso de aminas como um álcali primário que precipita o bicarbonato, e a formação de sais pela absorção de CO₂ através de soluções de amina. Os autores observaram que uma amina impedida estericamente, MAE (metilaminoetanol), também era um álcali primário efetivo na captura do CO₂:



Adicionalmente, propuseram que o óxido de cálcio, usado na regeneração da amônia no Processo Solvay, poderia ser substituído por carbono ativado:



O HCl adsorvido no carbono ativado pode ser removido, regenerando também o carbono ativado:



A basicidade do carvão ativado é responsável pela adsorção de moléculas de HCl de solução de NH₄Cl com a liberação de amônia. Sendo o subproduto adsorvido o HCl em carvão ativado.

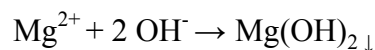
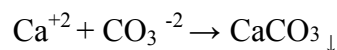
Capítulo 6 – Fluxograma de Processo de Seqüestro de CO₂

Com base no estudo de Huang et al^[56], é proposto o fluxograma de processo na Figura VI-1. As etapas detalhadas do fluxograma são descritas a seguir.

❖ Purificação de salmoura

No caso do uso direto da salmoura, impurezas como cálcio e magnésio têm que ser removidas da mesma, pois provocam a precipitação de sais insolúveis durante o processo de produção da barrilha, o que acarretaria danos aos equipamentos. Esta operação é realizada em um “Decantador”. São precipitados íons de magnésio, Mg²⁺, como hidróxido de magnésio insolúvel, Mg(OH)₂, pela adição de um reagente alcalino. Outras alternativas apresentam-se: Ca(OH)₂ e NaOH.

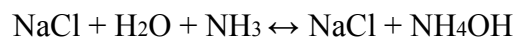
Íons de cálcio, Ca²⁺ são precipitados como carbonato de cálcio insolúvel, CaCO₃, através de reação com carbonato de sódio. Dependendo do processo de purificação usado e dos conteúdos de sulfato e magnésio, uma certa quantidade de cálcio pode ser precipitada como gesso (CaSO₄.2H₂O). Um tempo de reação suficiente da suspensão que contém CaCO₃ e Mg(OH)₂ assegura uma cristalização correta dos dois componentes. A separação de Mg(OH)₂ e CaCO₃ da salmoura purificada normalmente é realizada em decantadores. As reações ocorridas nessa etapa são :



No processo proposto a salmoura foi preparada, através da adição de NaCl e H₂O no decantador, em quantidades especificadas no *Apêndice 2 – Balanço de massa*.

❖ Absorção de Amônia

Nesta etapa, a salmoura previamente tratada e resfriada reage com NH₃ em uma torre de absorção. A amônia é proveniente da etapa de regeneração da amônia e de uma corrente externa de reposição da mesma (para repor as perdas do processo). Tal reação é extremamente exotérmica e deve ocorrer com um controle de temperatura para garantir a eficiência do processo:



Os produtos dessa reação são enviados à torre de carbonatação. Podem ser encontrados alguns problemas para manter o elevado fluxo de NH₃(g) requerido, dada a elevada solubilidade desse gás em água (~700 vol. de NH₃(g) /vol. de H₂O a 0°C). Por isso deve-se evitar borbulhar diretamente o gás amônia na solução, pois há o perigo de ocorrer o refluxo da solução. Se fosse utilizada a amina MAE no lugar da amônia, o NaCl atuaria com efeitos inibitórios na absorção de CO₂ por MAE. Uma possibilidade para evitar tais efeitos seria o uso de um processo em duas etapas. A absorção de CO₂ sendo executada inicialmente por uma absorvedor contendo 30% MAE, e posteriormente o sal de cloreto de sódio sendo adicionado em um vaso separado para precipitar NaHCO₃^[56].

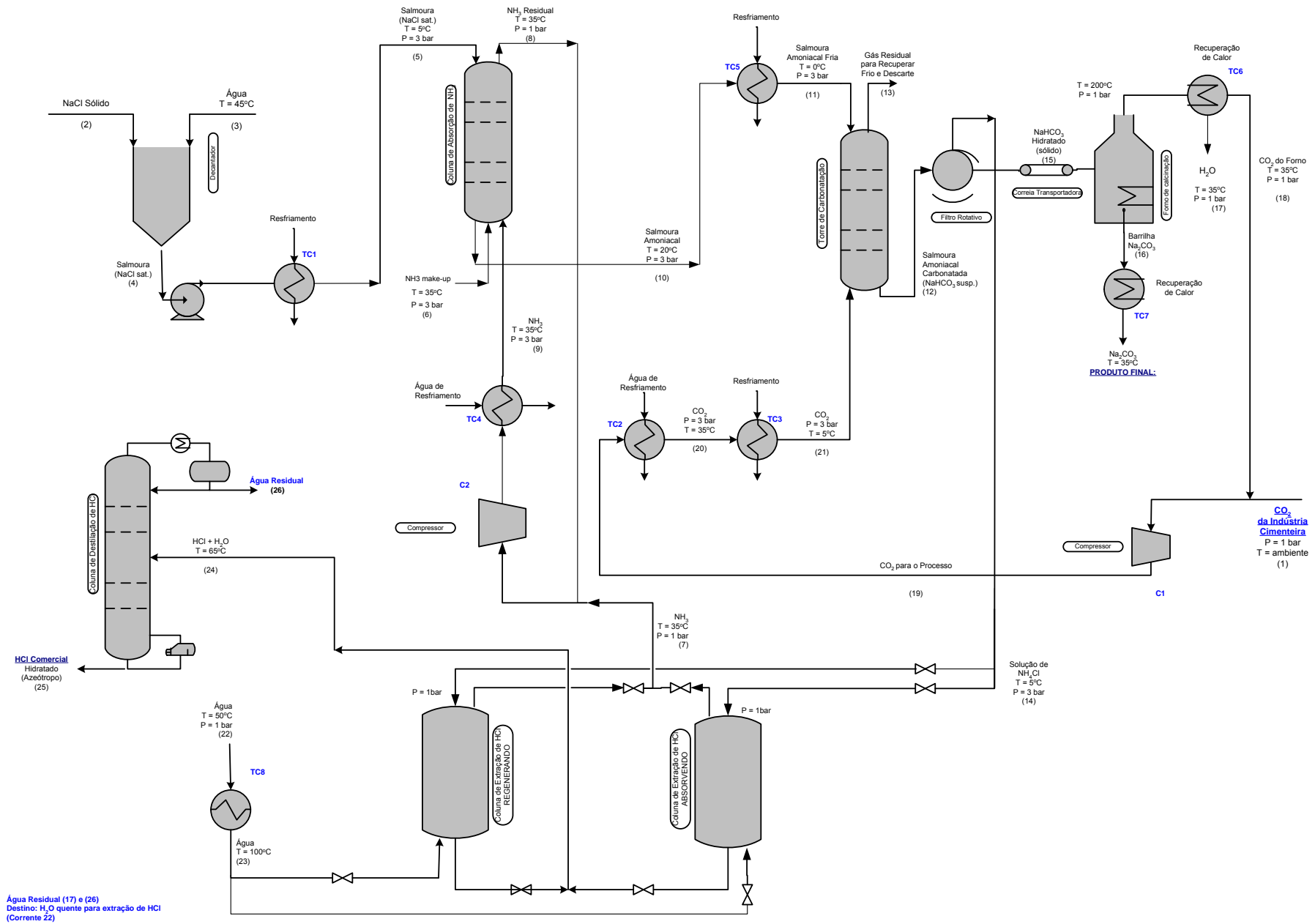
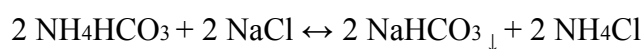
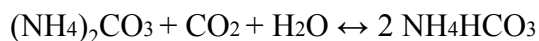
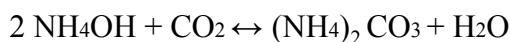


Figura VI-1: Fluxograma do Processo Solvay Modificado para Captura de CO_2 de Indústria de Cimento

❖ Carbonatação

A solução proveniente da torre de absorção, salmoura amoniacal, é resfriada e progressivamente enriquecida com CO₂, proveniente do processo de fabricação de cimento e da calcinação do NaHCO₃. As seguintes reações ocorrem nessa etapa :



Qualquer gás que não foi absorvido é enviado a uma torre de lavagem contendo salmoura purificada, removendo assim traços de amônia antes de ser reciclada ao processo ou descartada .

Tanto a reação de dissolução da amônia, como a reação do CO₂ com a solução saturada de NaCl e NH₃ são exotérmicas, provocando um aquecimento substancial da solução. Esse aumento de temperatura faz com que a solubilidade dos reagentes gasosos diminua (principalmente NH₃), provocando um declínio na eficiência do processo. Por exemplo, caso as colunas não fossem refrigeradas com água gelada, o rendimento seria muito baixo.

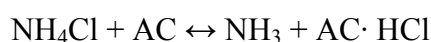
Por outro lado, o aumento de temperatura provocado pela reação entre NH₃(aq) e CO₂(g) e pela solvatação do NH₃(g) fornece um bom indício sobre as posições nas colunas em que tais reações estão ocorrendo com maior intensidade. Assim, o fluxo de gases através da coluna deve ser controlado, de modo a manter a região mais quente a cerca de dois terços da altura a partir da base das colunas de carbonatação e amoniação, de modo a assegurar a saturação da solução com aqueles gases.

❖ Separação do Bicarbonato de Sódio

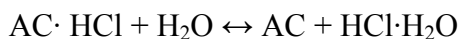
A separação do bicarbonato de sódio, formado na etapa anterior, da água mãe contendo NH₄Cl é feita através de filtros ou centrífugas. A corrente de NH₄Cl é enviada para a etapa de recuperação de amônia, e a corrente de Bicarbonato é enviada a etapa de calcinação.

❖ Recuperação de Amônia

Um dos maiores atrativos do processo Solvay é a alta eficiência de reciclo da amônia, ilustrada na Figura V-1. Esse ciclo circula aproximadamente de 500 a 550 Kg NH₃/t barrilha , com uma taxa de perda de amônia menor que 0,5% . O fluxo de NH₄Cl e outras sólidos residuais, contendo carbonatos, é enviado a uma torre carvão ativado para a recuperação da amônia. A basicidade do carvão ativado é responsável pela adsorção de moléculas de HCl da solução de NH₄Cl com a liberação de amônia. Sendo o subproduto adsorvido o HCl em carvão ativado. A adsorção é exotérmica, sendo assim, baixas temperaturas favorecem a regeneração da amônia. ^[56]



Para remover o HCl adsorvido no carvão, de forma que o carvão possa ser regenerado, a suspensão de carvão ativo+HCl é extraída com água, ocorrendo a reação abaixo:



A taxa de desorção aumenta com o aumento da temperatura, por isso a extração é realizada com água a 100°C. A solução de HCl, proveniente da torre de recuperação do carvão ativo, é enviada a uma coluna de destilação. Sendo assim o processo gera como co-produto o HCl, que também pode ser comercializado.

Cabe destacar que a quantidade de carvão ativo necessária ao processo é função da relação de ácido clorídrico adsorvido por determinada quantidade de carvão ativo. Huang *et al* [56] utilizaram as equações de Freundlich e Langmuir para determinar a adsorção de HCl em carvão ativo em solução de NH₄Cl. Os autores chegaram às seguintes equações:

Equação de Freundlich : $Q=0,0399.C_e^{0,445}$

Equação de Langmuir : $Q = \frac{0,141.C_e}{1 + 2,214.C_e}$

onde Q e C_e referem-se a capacidade de adsorção (mmol HCl/g Carvão Ativo) e concentração de equilíbrio de cloreto (mmol/L), respectivamente. A concentração de HCl foi estimada^[56] em 1,53 e 0,064 mmol por grama de carvão ativo, pela equação de Freundlich e de Langmuir, respectivamente. Os autores ressaltam a grande discrepância entre os dois resultados. Para os cálculos de balanço de massa (ver *apêndice 1*) foi utilizado o valor de 15,3 mmol de HCl por grama de carvão ativo. Esse valor precisa ser aferido posteriormente através de experimentos laboratoriais. Foi feito um estudo do impacto desse valor sobre o lucro do processo (tabela VII-10).

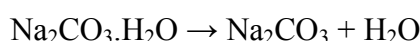
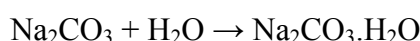
❖ Calcinação do Bicarbonato de Sódio

O bicarbonato de sódio obtido da etapa de filtração é aquecido de 160 a 230 °C formando a barrilha leve e uma corrente gasosa composta de NH₃, CO₂ e H₂O que são reciclados ao processo

Nesta etapa ocorre a seguinte reação:



O Carbonato de sódio formado nesta etapa é denominado barrilha leve, porque sua densidade é aproximadamente 0.5 t/m³. Uma operação subsequente (que poderia ser aplicada) chamada densificação permite que este valor seja dobrado através da cristalização a hidrato de sódio seguido por uma secagem, formando a barrilha pesada, conforme reações abaixo:



Reação Global do Processo Proposto: $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl}$

Capítulo 7 - Avaliação Econômica Preliminar

7.1 Custos dos processos vigentes de captura e seqüestro de CO₂

É quase sempre mais dispendioso recorrer às técnicas de captura e armazenamento de CO₂ (CCS- Carbon Capture and Sequestration) do que permitir que o CO₂ escape para a atmosfera. Isto deve-se ao fato de que a captura do CO₂ necessita uma grande instalação e consome muita energia – a denominada "penalidade energética" – para a separação e compressão do CO₂. Por este motivo, a única justificativa para implementar a maior parte das aplicações de CCS é a redução das emissões de CO₂ no sentido de minimizar as mudanças climáticas. Uma instalação de captura pode remover 85 a 95% do CO₂ existente no gás exausto da combustão.^[3]

A Tabela VII-1 e VII-2 apresentam uma síntese dos custos de CCS, expresso como o custo para evitar a emissão de uma tonelada de CO₂. O custo da eletricidade com CCS representa um acréscimo de 20 a 80% no preço pago pelo consumidor final.

Tabela VII-1 Variação de custos totais da captura, transporte e armazenamento geológico de CO₂ com base na tecnologia atual para novas centrais elétricas (valores em US\$ - ano 2002)^[3]

<i>Central elétrica com captura e armazenamento</i>	<i>Central elétrica de carvão pulverizado</i>	<i>Central de ciclo combinado de gás natural</i>	<i>Central de ciclo combinado de gaseificação integrada de carvão</i>
<i>Custo da eletricidade sem CCS (em US\$/ MWh⁻¹)</i>	43-52	31-50	41-61
<i>Custo da eletricidade com CCS (em US\$/ MWh⁻¹)</i>	63-99	43-77	55-91
<i>Aumento do custo de eletricidade por MWh (em US\$/ MWh⁻¹)</i>	19-47	12-29	10-32
<i>Aumento dos custos com CCS em %</i>	43-91%	37-85%	21-78%
<i>Custo por tonelada de CO₂ capturado (em US\$/ MWh⁻¹)</i>	30-71	38-91	14-53

Tabela VII-2 Custos dos vários componentes dos sistemas de captura de CO₂^[3]

<i>Componente do CCS</i>	<i>Custos</i>
<i>Captura do CO₂ emitido numa central eléctrica a gás ou a carvão</i>	<i>15-75 US\$/t CO₂ capturado</i>
<i>Captura do CO₂ emitido na produção de H₂, NH₃, ou processamento de gás</i>	<i>5-55 US\$/t CO₂ capturado</i>
<i>Captura do CO₂ emitido por outras fontes industriais</i>	<i>25-115 US\$/t CO₂ captado</i>
<i>Transporte</i>	<i>1-8 US\$/t CO₂ transportado</i>
<i>Armazenamento geológico</i>	<i>0,5-8 US\$/t CO₂ injetado</i>
<i>Armazenamento geológico: monitoramento e verificação</i>	<i>0,1-0,3 US\$/t CO₂ injetado</i>
<i>Armazenamento oceânico</i>	<i>5-30 US\$/t CO₂ injetado</i>
<i>Carbonatação mineral</i>	<i>50-100 US\$/t CO₂ mineralizado</i>

A alternativa que se propõe no presente projeto substitui a captura e armazenamento de CO₂, que associam custos adicionais aos processos emissores, por uma alternativa de captura e beneficiamento do CO₂. Nesta, transforma-se a remediação ambiental requerida para a produção de cimento em investimento lucrativo. A avaliação econômica apresentada baseia-se no Fluxograma de Processo da Figura VI-1.

7.2 Avaliação Econômica Preliminar do Processo Proposto

Nem sempre a implementação de um projeto é viável atendendo às especificações necessárias. As especificações requeridas podem ser obtidas através da seleção de rotas químicas e de tecnologia, seleção de matérias primas e catalisadores e concepção de alternativas de fluxograma do processo, além disso, o projeto deve ser otimizado do ponto de vista econômico e possuir boas características com respeito as questões de segurança operacional e ambiental.

O projeto de processos é uma atividade criativa onde são geradas idéias e, então, traduzidas em equipamentos para se produzir novos materiais ou para melhorar significativamente o valor de materiais existentes ^[90]. A Figura VII-1 apresenta, genericamente, entradas, saídas, operações e reações que são requeridas para transformar a matéria-prima que devem ser consideradas na concepção de um novo processo ^[99].

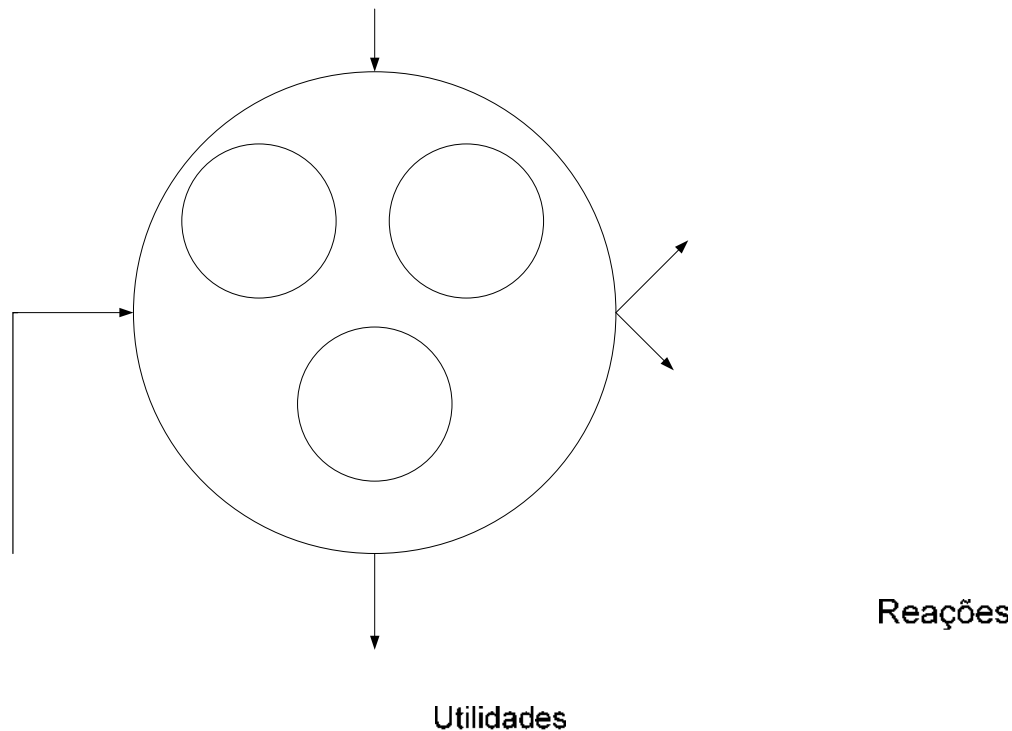


Figura VII-1. Etapas de Elaboração de um projeto de um novo processo^[100]

Sob esta perspectiva, para que um projeto torne-se um processo industrial em funcionamento é preciso avaliar as etapas que envolvem reações, separações, a geração de produtos e subprodutos, o consumo de utilidades e, conseqüentemente, a análise da viabilidade econômica. O desempenho previsto de um processo, ainda que se encontre em fase de projeto e o desempenho de um processo que já se encontre em fase de operação, pode ser medido através de critérios econômicos expressos por funções do tipo lucro ou custo^[92]. Muitas das estimativas de custos são feitas como parte da análise econômica de idéias propostas muito antes que o trabalho de projeto tenha sido feito. Nesse estágio é preciso um método de estimativa que não necessite de uma relação detalhada de materiais e balanços de energia ou dimensionamento de equipamentos, mas que seja suficientemente preciso^[101]

A precisão dos custos envolvidos durante a fase das estimativas pode ser maior ou menor de acordo com a quantidade e a qualidade das informações disponíveis para o projeto de um processo industrial. Turton et al.^[102] classificam as estimativas em ordem de magnitude, estudos, preliminares, definitivas e detalhadas. Quanto maior a quantidade de informações melhor será a precisão da estimativa e, conseqüentemente, maior o custo para realizá-la. Para realizar estimativas de custos de novos processos industriais ou a modificação de plantas existentes, pode-se utilizar correlações que relacionam o custo de um equipamento em função de sua capacidade, potência ou outra dimensão característica..

Para o presente estudo, utilizou-se a função Custo Anualizado Total para se obter uma estimativa preliminar de desempenho econômico do processo proposto. Para a estimativa de custos fixos e operacionais foi utilizada a modelagem econômica proposta por Douglas^[90]. Embora sejam correlações

antigas, elas permitem atualizações com respeito à variação inflacionária de preços de bens e à variação de preços de fontes de energia e de utilidades em geral.

O Custo Anualizado Total do empreendimento (CAT, US\$/ano) é definido por:

$$CAT = \text{Custo Fixo Anualizado} + \text{Custo Operacional Anual}$$

onde o *Custo Fixo Anualizado* corresponde à aos impostos, seguros, juros e aluguéis associados ao investimento nos equipamentos centrais (ISBL – *Inside Battery Limits* – US\$) e inventário de materiais para partida do processo. Para uma planta com longo tempo de vida, inserida em uma ambiente econômico com taxa de atratividade (taxa de juros a favor do investidor) próxima a 10-12 % ao ano, Douglas[90] (1988) mostrou que os custos fixos anualizados (US\$/ano) correspondem aproximadamente à totalização do ISBL envolvido (US\$), premissa que foi adotada neste trabalho. Já *Custo Operacional Anual* está associado a gastos com utilidades (água, vapor e energia) e insumos (matérias-primas, solventes, etc). Sendo assim :

$$CAT (\text{US\$/ano}) = \text{ISBL} + \text{Custo Operacional Anual}$$

A função objetivo utilizada na avaliação econômica do sequestro de CO₂ pelo processo proposto é o Lucro Anual Total (US\$/ano), definido como:

$$LAT(\text{US\$/ano}) = \text{Receita Anual Total}(\text{US\$/ano}) - CAT(\text{US\$/ano})$$

Para o processo estudado, o Lucro Anual está apresentado na equação abaixo :

$$\begin{aligned} LAT(\text{US\$/ano}) = & \text{Crédito}_{\text{carbono}} (\text{US\$/ton}). \text{Sequestro de CO}_2 (\text{ton/ano}) \\ & + \text{Produção de Na}_2\text{CO}_3(\text{ton/ano}). \text{Preço do Na}_2\text{CO}_3 (\text{US\$/ton}) \\ & + \text{Produção de HCl azeotrópico}(\text{ton/ano}). \text{Preço HCl azeotrópico} (\text{US\$/ton}) \\ & - \text{Consumo de NaCl} (\text{ton/ano}). \text{Preço de NaCl} (\text{US\$/ton}) \\ & - \text{Consumo de H}_2\text{O (processo)} (\text{ton/ano}). \text{Preço de H}_2\text{O} (\text{US\$/ton}) \\ & - \text{ISBL} (\text{US\$}) \\ & - \text{Consumo Energia Elétrica (KWh/ano) Custo Energia Elétrica}(\text{US\$/ KWh}) \\ & - \text{Consumo Combustível (BTU/ano) Custo Combustível} (\text{US\$/ BTU}) \\ & - \text{Consumo de vapor} (\text{ton/ano}). \text{Custo de vapor}(\text{US\$/ton}) \\ & - \text{Consumo de água para resfriamento}(\text{ton/ano}). \text{Custo de água para resfriamento}(\text{US\$/ton}) \end{aligned}$$

Considerando-se a escala de produção do grupo *Votorantim* da região Sudeste, que em 2005 teve uma produção total de cimento de 4.951.992 toneladas^[86], e o fator de emissão brasileiro de 610 kg CO₂ / ton Cimento, tal empresa teria produzido 3.020.715 ton de CO₂ em 2005, na região sudeste. Neste

trabalho, foi considerada uma planta operando 300 dias por ano, correspondendo a 7200 h, sendo os 65 dias restantes do ano utilizados para manutenção programada, paradas para reparo de equipamentos e outros, tendo em média uma produção de 1.000.000 ton de CO₂ por ano.

O cálculo do Lucro Anual foi dividido em etapas : balanço de massa, dimensionamento dos equipamentos, cálculo dos Custos Fixos e Custos Operacionais.

Para o cálculo do consumo de reagentes e formação de produtos foi considerado a relação estequiométrica entre reagente e produtos do processo proposto, bem como índices específicos obtidos da literatura , mencionados no item 7.2.1.

Os Balanços de Massa e Energia estão reportados no *APÊNDICE 1: Balanços de Massa e Cálculo de Utilidades do Processo*. Premissas adotadas para cálculo de equipamentos estão apresentadas no *Apêndice 2: Dimensionamento dos Equipamentos*.

7.2.1 Custos Fixos

As correlações de ISBL de equipamentos e custos operacionais empregadas são descritas a seguir. Para a estimativa dos custos foram utilizadas as correlações propostas por Douglas ^[90] e por Rudd & Watson^[91]. No cálculo de ISBL de equipamentos não foram consideradas as contribuições de itens de pequeno porte como tubulação, válvulas e filtros. Entretanto, foi feito um estudo para aferir a interferência do aumento do valor do ISBL sobre o lucro anual do processo.

Vários equipamentos foram especificados em maior número do que representado no fluxograma do processo, pois, quando a dimensão do equipamento ultrapassava a faixa das correlações de cálculo de ISBL adotou-se o processamento paralelo da corrente de processo, reestabelecendo a faixa de validade da correlação.

- **Trocadores de Calor**

$$ISBL = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 101,3 \cdot A^{0,65} \cdot (2,29 + F_c)$$

$$F_c = (F_d + F_p) \cdot F_m; \quad 200 < A < 5000 \text{ ft}^2$$

onde M&S é o índice *de Marshall & Swift* de inflação referente à variação de preços americanos de equipamentos de processo com respeito a uma data de referência no ano de 1968; A é a área de troca térmica em ft² e F_c é uma constante que depende do tipo de trocador (F_d), da pressão de operação (F_p) e do material utilizado (F_m), cujos valores são mostrados na Tabela VII-3 .O índice de *Marshall & Swift* está relacionado à inflação e é divulgado mensalmente na Revista *Chemical Engineering*. O valor utilizado nesse trabalho foi de 1274,8, correspondente ao quarto trimestre de 2006.

Nesse trabalho foi considerado uma configuração do tipo U-Bundle, material Aço Carbono/Aço Carbono (Casco/tubo), com pressão até 150psi, assim os valores adotados foram $F_d = 0,85$, $F_p = 0,0$ e $F_m = 1,00$.

Tabela VII-3 Fatores para ISBL de trocadores de calor

Configuração	F_d	Pressão,psi	F_p	Material (Lado Casco/Lado Tubo)	F_m	Material (Lado Casco/Lado Tubos)	F_m
Refervedor, Kettle	1,35	Até 150	0,00	Aço Carbono/ Aço Carbono	1,00	Aço Inoxidável/ Aço Inoxidável	3,75
Cabeça Flutuante	1,00	300	0,10	Aço Carbono/ Brass	1,30	Aço Carbono/Monel	3,10
U-Bundle	0,85	400	0,25	Aço Carbono/MO	2,15	Monel/Monel	4,25
Tubo Fixo	0,80	800	0,52	Aço Carbono/ Aço Inoxidável	2,81	Aço Carbono/ Titânio	8,95
		1000	0,55	Titânio/ Titânio	13,05		

Para os cálculos das áreas dos refervedores e condensadores das colunas, foram considerados valores intermediários da faixa apresentada na Tabela VII-4 (Holman, J.P.).

Tabela VII-4 Coeficiente Global de Troca Térmica

Equipamento	U (BTU/hr.ft ² . °F)	U (W.m ² °C)
Refervedor (Vapor para HC leve)	50-200	280-1140
Condensador	45-120	250-680

- **Compressores a gás**

$$ISBL = \left(\frac{M \& S}{280} \right) . 517,5 . (bhp)^{0,82} . (2,11 + F_c)$$

$$F_c = F_d$$

$$30 < bhp < 10.000$$

onde bhp é a potência dos compressores em hp, e F_d é um fator que depende do tipo de acionamento do motor. Nesse trabalho, foi considerado que os compressores são do tipo centrífugo acionados por motores elétricos, cujo F_d é 1,00.

Tabela VII-5 Fatores para Cálculo de ISBL de Compressores

Design	F_d
Centrífugo, motor elétrico	1,00
Recíproco, vapor	1,07
Centrífugo, turbina	1,15
Recíproco, motor	1,29
Recíproco, gás	1,82

- **Reatores e Torres de Absorção**

$$ISBL = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 101,9 \cdot (D)^{1,066} \cdot H^{0,802} (2,18 + F_c)$$

$$F_c = F_m \cdot F_p$$

onde D é o diâmetro e H é a altura do vaso vertical, ambos em ft. O parâmetro F_c é uma constante que depende da pressão de operação do equipamento (F_p) e do tipo de material (F_m). Os valores destes parâmetros são mencionados na Tabela VII.6. Neste trabalho foram consideradas pressões abaixo de 50 psi, material Aço Carbono (para vaso da Torre de destilação e Decantador) e Aço Inoxidável (para Coluna de Absorção de NH_3 , Coluna de Carbonatação e Coluna de Absorção com carvão ativo), sendo assim $F_p = 1,00$ e F_m revestido = 1,00 e $F_m = 2,25$, respectivamente.

Tabela VII-6 Parâmetros para Cálculo de ISBL de Vasos

<i>Pressão, Psi</i>	<i>F_p</i>	<i>Material</i>	<i>F_m revestido</i>	<i>F_m Sólido</i>
Até 50	1,00	Aço Carbono	1,00	1,00
100	1,05	Aço Inoxidável	2,25	3,67
200	1,15	Monel	3,89	6,34
300	1,20	Titânio	4,25	7,89
400	1,35			
500	1,45			
600	1,60			
700	1,80			
800	1,90			
900	2,30			
1000	2,50			

- **Colunas de Destilação**

Para o cálculo do ISBL total de uma coluna de destilação, deve-se calcular o ISBL do vaso externo utilizando as equações mencionadas anteriormente para reatores, adicionados ao ISBL dos internos cujas equações encontram-se abaixo.

$$ISBL = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 4,7 \cdot (D)^{1,55} \cdot H \cdot F_c$$

$$F_c = F_m + F_s + F_t$$

onde D é o diâmetro e H é a altura da bandeja, medidos em ft e F_c é uma constante que depende do espaçamento entre os estágios (F_s), do tipo de bandeja (F_t) e do material utilizado (F_m), cujos valores usados são encontrados na Tabela VII-7. Para este trabalho foi considerado tipo interno malha $F_t = 0,0$, Material Aço Inoxidável $F_m = 1,70$ e espaçamento entre estágios de 24 in, $F_s = 1,0$

Tabela VII-7 Parâmetros utilizados para Cálculo dos internos das colunas

Tipo de Interno	F_t	Material	F_m	Espaçamento entre estágios, in	F_s
Malha (sem Downcomer)	0,0	Aço Carbono	0,00	24	1,0
Prato	0,0	Aço Inoxidável	1,7	18	1,4
Perfurado	0,0	Monel	8,9	12	2,2
Valvulado	0,4				
Bubble Cap	1,8				
Koch Cascade	3,9				

Para o cálculo do ISBL da bomba e do Forno de calcinação foi utilizada a seguinte correlação :

$$I_{Ei} = I_{Ebi} \left(\frac{Q_i}{Q_{bi}} \right)^{M_i}$$

onde I_{Ebi} é o preço do equipamento i para uma dimensão ou capacidade de referência Q_{bi} e M_i é um fator experimental de escala para o equipamento i . Valores de I_{Ebi} , Q_{bi} e M_i são encontrados na Tabela VII-8.

Tabela VII-8 Correlações de Custo para equipamentos típicos ^[90]

Equipamento	IE _b (US\$)	Q _b	Faixa de Q	M
Calcinador	22100	10 t/d	10-1000	0,63
Bombas Centrífugas (ligas)	1300	10 hp	10-25	0,68
	2480	25 hp	25-100	0,86

O ISBL do equipamento é então calculado da seguinte forma:

$$ISBL = F_l I_{Ei} (US\$)$$

onde F_l é o fator de Lang, que varia em função do tipo de processamento de matéria.

Tabela VII-9 Fator de Lang para diferentes tipos de processamento ^[90]

<i>Tipo de processamento</i>	<i>F_l</i>
Sólido	3,9
Sólido e Fluido	4,1
Fluido	4,8

Para o cálculo do custo da correia transportadora utilizou-se dados do estudo de Kirannoudis^[98]. Calculado o número de módulos necessários, o custo de cada módulo é dado por :

$$\text{Custo do Módulo (US\$)} = 1600 \text{ Área do Módulo (m}^2\text{)}^{0,75}$$

$$\text{Custo Total da Correia (US\$)} = (\text{Custo do Módulo (US\$)}) \cdot (\text{Número de Módulos})$$

7.2.2 Custos Operacionais

O custo operacional está relacionado ao consumo de utilidades (água, vapor e combustível), solventes, reagentes e consumo de energia elétrica. O valor utilizado para o preço de energia foi de R\$ 200,03 / MWh, que corresponde à média nacional para uma área industrial. Este valor foi convertido em dólares (sendo US\$ 1,00 equivalendo a R\$ 2,15), ficando US\$ 0.43 / kWh (Fonte: Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL).

Para o cálculo do custo do vapor, utilizou-se o custo correspondente ao vapor saturado a 150 psig, cujo preço médio americano em 1988, era de US\$ 3,72 / 1000 lb (453,6 kg) baseado no preço do combustível da época (US\$ 4.0/10⁶ BTU). Utilizando o fator de impacto correspondente (0,85) e o preço do combustível atual, pode-se chegar expressão do custo do vapor saturado em US\$/kg.

$$\text{CustoVapor} = \frac{3,72}{453,6} \left[\left(\frac{\text{CustoCombustivel}}{\text{US\$}4,0 / 10^6 \text{ BTU}} \right) \cdot 0,85 + 0,15 \right]$$

O valor do combustível (gás natural) utilizado foi de US\$ 4,0 por milhão de BTU, valor médio em dezembro de 2006 ^[95], que corresponde a US\$ 8,20/ ton.

7.2.3 Resultados

Nas Tabelas a seguir, encontram-se resumidos os valores encontrados para o processo proposto, assumidas as premissas da tabela VII-10 adotadas para o **Caso Base**:

Tabela VII-10 Premissas Adotadas para o Caso Base

Descrição	Quantidade
Seqüestro de CO ₂ da indústria Cimenteira	1.000.000 ton/ano
Eficiência de desorção do HCl no Carvão Ativo	41,8 %
H ₂ O para extrair o HCl do carvão ativo	5 ton H ₂ O/ton Carvão Ativo
Capacidade de Adsorção do HCl em Carvão Ativo	15,30 mM HCl/g Carvão Ativo

Tabela VII-11 Custos de Reagentes e Produtos

Reagentes	Consumo/ Produção (ton/ano)	Custo / Preço de Venda (US\$/ton)	Valor Total (US\$/ano)
Salmoura	10.623.040,22	-	-
NaCl	2.655.760,05	20*	53.115.201,09
CO ₂	1.000.000	19**	19.000.000,00
NH ₃	4.988,03	263 ^[93]	1.311.852,68
H ₂ O	5.488.391,43	10***	54.883.914,26
Carvão Ativado	9.900,70	1000 ^[97]	9.900.700,92
Produtos	Consumo/ Produção (ton/ano)	Custo / Preço de Venda (US\$/ton)	Valor Total (US\$/ano)
HCl Azeotrópico	5.771.521,62	50****	288.576.081,19
Na ₂ CO ₃	2.408.316,29	225 ^[96]	541.871.165,64

* valor estimado, baseado no valor da Salmoura Saturada (US\$5/ton, ref [56])

**A tonelada de carbono não emitida para atmosfera, em Agosto 2006 estava sendo negociada entre \$ 15 e \$18 euros, existindo a estimativa de ir a \$ 30 ou \$40 euros entre 2008 e 2012. Neste trabalho utilizamos o valor inferior da faixa apresentada \$ 15 euros, que sendo convertido para dólar, usando a relação de 1 euro = 1,268 dólares (20/Setembro/2007), resulta em US\$ 19.

***valor de água tratada no Rio de Janeiro (R\$19,5/m³), convertido em dólar (1US\$ = R\$1,95 em 08/08/2007)

** **valor estimado, baseado no valor do ácido clorídrico, ref [102]

Tabela VII-12 Custos com Utilidades e NaCl

Utilidades	Índice Técnico (IT)	Unidade do IT	Custo Unitário da Utilidade e NaCl	Unidade	Custo Total (US\$/ano)
Energia Elétrica	100,00 ^[82]	KWh/ton Na ₂ CO ₃	0,43	US\$/ KWh	103.557.600,55
Combustível	1.102.292,80 ^[93]	BTU/ton CO ₂	4,00 ^[95]	US\$/10 ⁶ BTU	4.409.171,20
Ar Comprimido	900.000,00	m ³ /h	0,0014	US\$/m ³	9.072.000,00
Vapor de baixa Pressão	3,00	ton/ton Na ₂ CO ₃	8,20	US\$/ton	59.252.226,23
Água para condensador e refervador da coluna de destilação	102.105,80	ton/h	0,0026 ^[92]	US\$/ton	1.911.420,65
Água para Resfriamento	75,00 ^[82]	ton/ton Na ₂ CO ₃	0,0026 ^[92]	US\$/ton	469.621,68
Consumo de NaCl	2.655.760,05	ton/ano	20	US\$/ton	53.115.201,09
Consumo de Água para processo	5.488.391,43	ton/ano	10	US\$/ton	54.883.914,26

Tabela VII-13 Vazão, Temperatura e Pressão das Correntes descritas no Fluxograma de Processo

Corrente	Descrição	Temperatura(° C)	Vazão(t/dia)	Pressão(bar)
1	CO2 ind. De Cimento	ambiente	3.333,33	1
2	NaCl	ambiente	8.852,53	1
3	H2O	45	26.557,60	1
4	Salmoura Saturada	45	35.410,13	1
5	Salmoura Saturada	5	35.410,13	3
6	NH3 (reposição)	35	8,03	3
7	NH3 (recuperada)	35	2.579,72	1
8	NH3 (residual)	35	13,00	1
9	NH3	35	2.592,72	3
10	Salmoura Amoniacal	25	37.989,85	3
11	Salmoura Amoniacal	0	37.989,85	3
12	Salmoura Amoniacal Carbonatada	5	44.656,52	3
13	Gás Residual	5	-	1
14	Solução Aquosa de NH4Cl	5	31.930,62 23.827,92 (água)	3
15	NaHCO3	5	12.725,90	3
16	Na2CO3	200	8.027,72	1
17	H2O	35	1.364,84	1
18	CO2	35	3.333,33	1
19	CO2	140,10	6.666,67	3
20	CO2	35	6.666,67	3
21	CO2	5	6.666,67	3
22	H2O	50	25.675,59	1
23	H2O	100	25.675,59	1
24	Solução Aquosa de HCl	65,00	51.812,11 49.503,50 (água)	1
25	HCl 12 %	50	19.238,41	1
26	Água Residual	50	32.573,71	1

Tabela VII-14 ISBL de Equipamentos

Equipamentos	M & S							
	Fc	Fd	Fp	Fm	A(ft ²)	ISBL Unitário(US\$)	Quantidade	ISBL Total (US\$)
		1274,8						
Trocador de Calor 1	0,85	0,85	0	1,00	4814,13	358.475,85	11,00	3.943.234,31
Trocador de Calor 2	0,85	0,85	0	1,00	2167,14	213.377,90	1,00	213.377,90
Trocador de Calor 3	0,85	0,85	0	1,00	2054,39	206.094,54	1,00	206.094,54
Trocador de Calor 4	0,85	0,85	0	1,00	2028,05	204.373,65	1,00	204.373,65
Trocador de Calor 5	0,85	0,85	0	1,00	4695,15	352.691,94	12,00	4.232.303,24
Trocador de Calor 6	0,85	0,85	0	1,00	4361,52	336.192,12	2,00	672.384,24
Trocador de Calor 7	0,85	0,85	0	1,00	3852,05	310.115,17	3,00	930.345,50
Trocador de Calor 8	0,85	0,85	0	1,00	4943,62	364.713,82	28,00	10.211.987,00
	bhp (hp)	Fd	Fc	ISBL	Quantidade	ISBL Total (US\$)		
Compressor de CO2	9.930,96	1	1	13.883.135,98	1,0	13.883.135,98		
Compressor de NH3	5,04E+03	1	1	7.955.390,87	2,0	15.910.781,73		
	D (ft)	H(ft)	Fc	Fm	Fp	ISBL	Quantidade	ISBL Total (US\$)
Coluna de Absorção de NH3	32,81	101,14	2,25	2,25	1	3.442.204,11	33,00	113.592.735,66
Coluna de Carbonatação	42,65	100,21	2,25	2,25	1	4.519.681,73	39,00	176.267.587,44
Colunas de Absorção com Carvão	26,25	102,81	2,25	2,25	1	2.749.477,39	4,00	10.997.909,55
Torre de Destilacao -Internos	D (ft)	H(ft)	Fc	Fm	Fs	Ft	ISBL Unitário(US\$)	Quantidade
	22,96	92,00	2,70	1,70	1	0,00	683.957,32	1,00
Torre de Destilacao-Vaso	D (ft)	H(ft)	Fc	Fm	Fp	ISBL	Quantidade	ISBL Total (US\$)
	22,96	92,00	1,00	1,00	1	1.565.418,48	1,00	1.565.418,48
Refervedores	Fc	Fd	Fp	Fm	A(ft ²)	ISBL Unitário(US\$)	Quantidade	ISBL Total (US\$)
	1,628	0,85	0,778	1,00	802899,13	12.444.789,11	1,00	12.444.789,11
Condensadores	Fc	Fd	Fp	Fm	A(ft ²)	ISBL Unitário(US\$)	Quantidade	ISBL Total (US\$)
	1,628	0,85	0,778	1,00	1,70E+06	20.270.398,85	1,00	20.270.398,85
	D (ft)	H(ft)	Fc	Fm	Fp	ISBL Unitário(US\$)	Quantidade	ISBL Total (US\$)
Decantador	18,04461942	84,89338464	1	1,00	1	1.135.295,28	1,00	1.135.295,28
	IE _{bi} (US\$)	Q _{bi} (t/d)	Faixa (t/d)	M	Quantidade	Valor de Q _i (t/d)	Custo Unitário(US\$)	Custo Total (US\$)
Bomba	2480	25	25 a 100	0,86	2,00	73,87	6.296,23	12.592,46
Calcinador	22100	10	10-1000	0,63	13,00	978,92	396.790,83	5.158.280,79
	Área Requerida(m2)	Número de Módulos	ISBL Total (US\$)					
Correia Transportadora	10.604,91	1.060,49	9.541.729,35					

Tabela VII-15 Lucro Anual da Captura e Seqüestro do CO₂ em Indústria de Cimento por adaptação do Processo Solvay (caso base , Tabela VII-10)

Descrição	Valor (US\$/ano)
Receita Anual	849.447.246,84
<i>Crédito de Carbono</i>	19.000.000,00
<i>Produção de Azeótropo de HCl</i>	288.576.081,19
<i>Produção de Carbonato de sódio</i>	541.871.165,64
Custos Fixos	428.689.697,15
<i>ISBL Equipamentos</i>	418.108.419,44
<i>ISBL Amônia(1 dia de funcionamento)</i>	680.576,79
<i>ISBL Carvão(1 dia de funcionamento)</i>	9.900.700,92
Custo Operacional	286.671.155,65
<i>Energia Elétrica</i>	103.557.600,55
<i>Combustível</i>	4.409.171,20
<i>Ar Comprimido</i>	9.072.000,00
<i>Vapor de baixa Pressão</i>	59.252.226,23
<i>Água para condensador e refervedor da coluna de destilação</i>	1.911.420,65
<i>Água para Resfriamento</i>	469.621,68
<i>Consumo de NaCl</i>	53.115.201,09
<i>Consumo de Água</i>	54.883.914,26
Lucro Anual	134.086.394,04

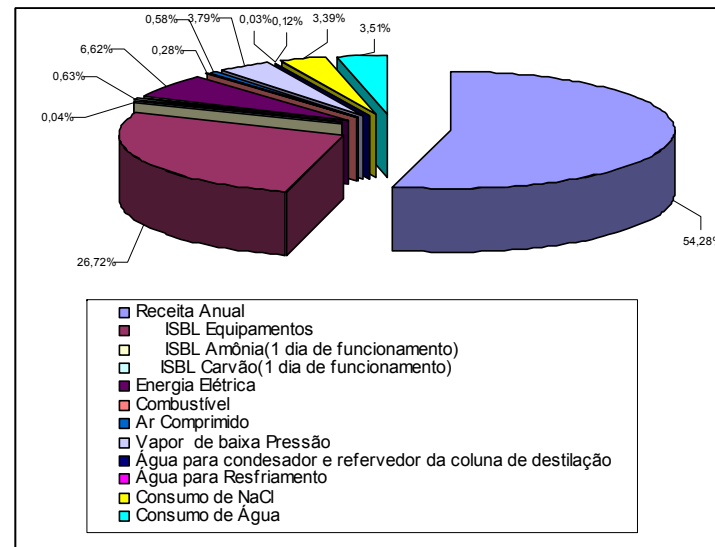


Figura VII-2. Contribuição percentual dos Fatores nos Custos do Processo

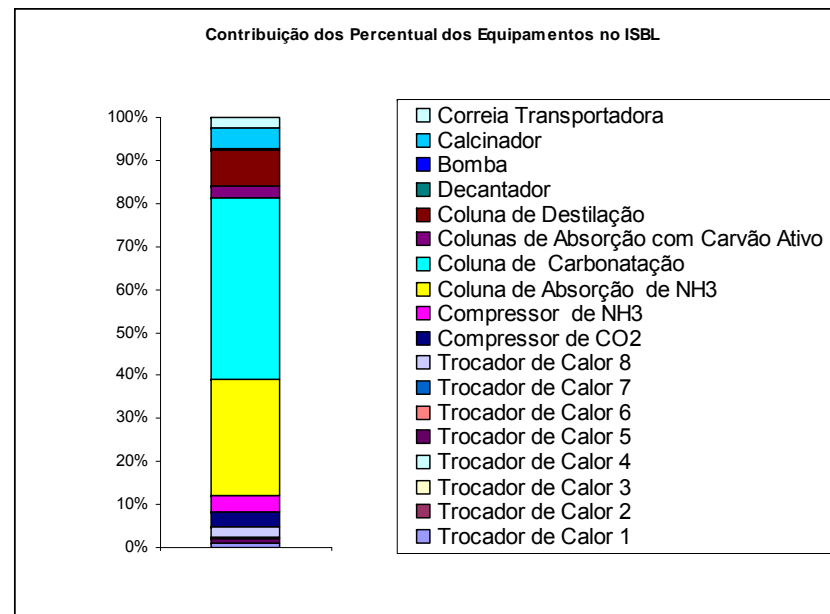


Figura VII-3. Contribuição percentual dos Custos dos Equipamentos no ISBL

Analisando os resultados obtidos nos cálculos do Lucro Anual Total do processo, nota-se que, para o caso base, a maior parte da receita disponível é utilizada para a aquisição de equipamentos (Figura VII-2). Dentre estes, os que depreendem maiores investimentos de capital são as colunas de Absorção de Amônia e colunas de Carbonatação (Figura VII-3).

Buscando-se avaliar a sensibilidade da estimativa econômica a incertezas, foi apurada a sensibilidade do lucro do processo frente aos gastos com ISBL de equipamentos, custo operacional e preço de venda do HCl 12 %. Pode-se constatar que ainda que os gastos com ISBL de equipamentos fossem 30 % maiores do que o calculado, o que representao $1,25 \cdot 10^8$ US\$ /ano, o processo ainda seria viável, gerando um lucro aproximado de $8,65 \cdot 10^6$ US\$/ano (Figura VII-4).

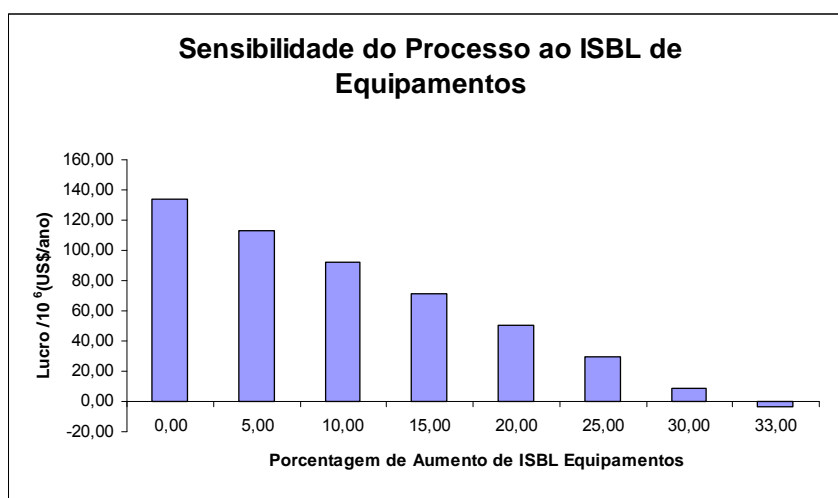


Figura VII-4. Sensibilidade do Lucro do Processo ao aumento de custo de ISBL de Equipamentos. Foram mantidas constantes todas as variáveis do projeto (tabela VII-10) e simulou-se um aumento do ISBL dos Equipamentos.

Em relação ao custo operacional, o processo proposto toleraria um aumento de até 45% a mais do custo operacional calculado (o que corresponde a $1,29 \cdot 10^8$ US\$/ano), gerando um lucro aproximado de $5,08 \cdot 10^6$ US\$/ano(Figura VII-5).

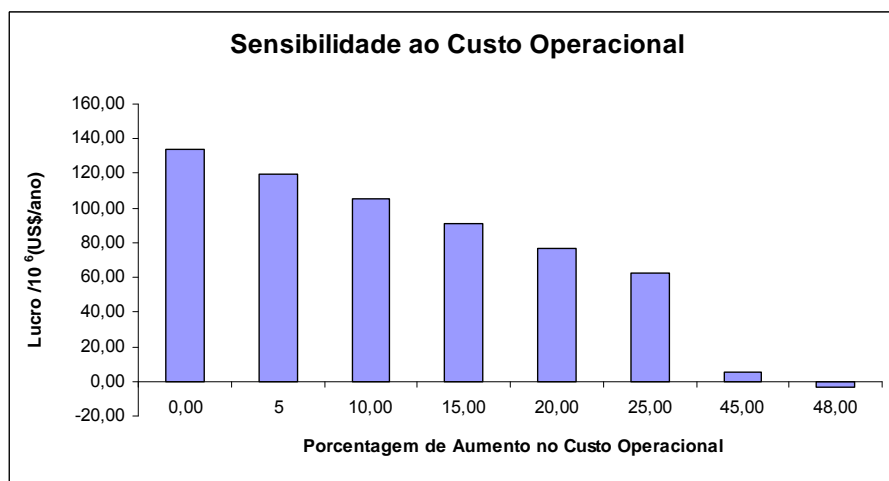


Figura VII-5. Sensibilidade do Lucro do Processo ao aumento de custo Operacional. Foram mantidas constantes todas as variáveis do projeto (tabela VII-10) e simulou-se um aumento no Custo Operacional.

Também de relevância para a viabilidade econômica do empreendimento é o preço de venda do HCl 12%, subproduto do processo, foi assumido em US\$50/ton para o caso base. A redução deste valor gera uma diminuição na Receita Total. O processo proposto absorveria uma redução de até 45 % no valor de venda estimado (22,5 US\$/ton), gerando um lucro de 4,23 .10⁶US\$/ano (Figura VII-6).

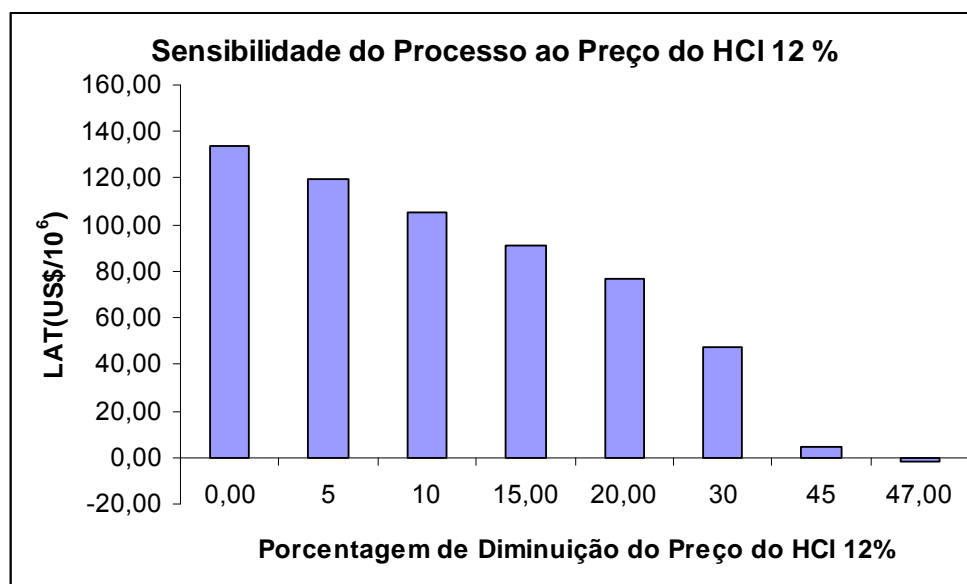


Figura VII-6. Sensibilidade do Lucro do Processo ao preço de venda do HCl 12 %. Foram mantidas constantes todas as variáveis do projeto (tabela VII-10) e simularam-se variações no valor de venda do HCl 12 %.

A escala do empreendimento é também fortemente responsável pela lucratividade, conforme mostrado nas curvas da Figura VII-7.

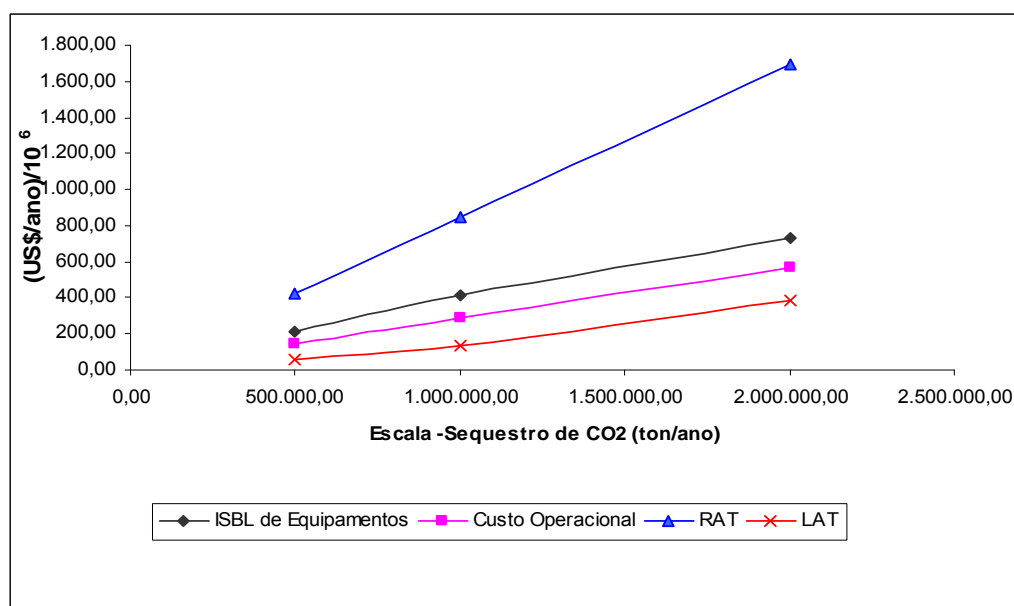


Figura VII-7. Principais custos envolvidos na avaliação econômica do processo proposto em função da escala de produção.

Adicionalmente, pode-se verificar a forte influência que as premissas de projeto apresentadas na Tabela VII-10 possuem sobre o Lucro do processo. A diminuição da eficiência de desorção do HCl do Carvão Ativo, isto é, necessidade de maior quantidade de água por tonelada de carvão ativo, acarreta uma diminuição da receita (devido a menor produção do subproduto HCl 12%) gerando conseqüente diminuição do lucro (Figura VII-8). A sensibilidade foi avaliada em três escalas de processo. Observa-se que a escala intensifica a sensibilidade (inclinação da curva), mas que também garante maior faixa de lucratividade (lucrativo em qualquer dos níveis assumidos para o índice técnico em questão).

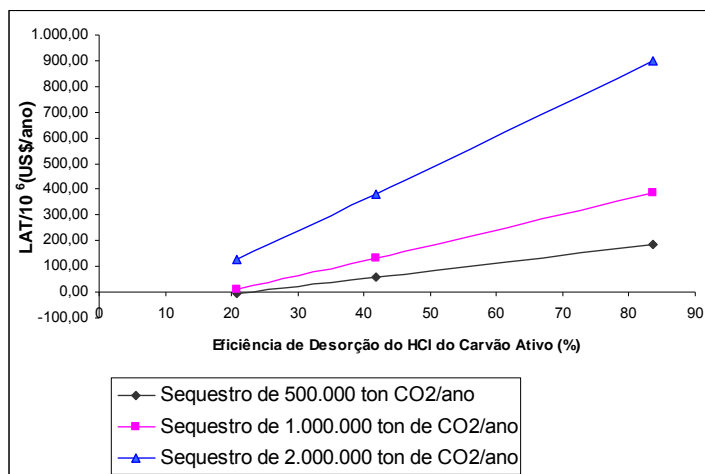


Figura VII-8 Sensibilidade do Lucro do Processo a eficiência de desorção do HCl do Carvão Ativo .Foram mantidas constantes todas as variáveis do projeto (tabela VII-10) , alterando apenas a eficiência de desorção do HCl no carvão ativo

O impacto no LAT do aumento do coeficiente de água necessária à regeneração do carvão ativo é promovido pelo aumento do ISBL de equipamentos (maiores dimensões de equipamentos como trocador de calor (TC8), Coluna de Extração de HCl e coluna de destilação de HCl).

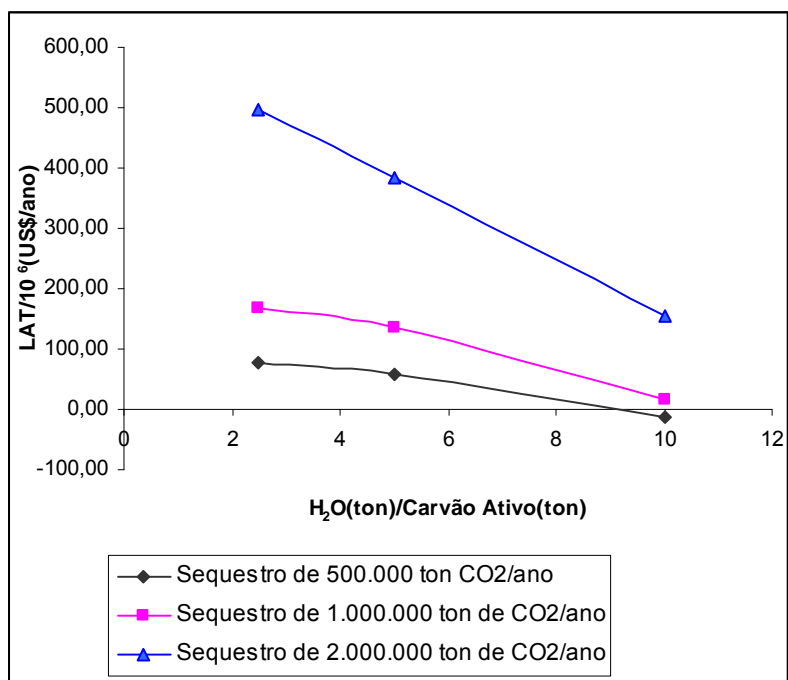


Figura VII-9. Sensibilidade do Lucro do Processo ao coeficiente de água necessária a regeneração do carvão ativo. Foram mantidas constantes todas as variáveis do projeto (Tabela VII-10), alterando-se apenas a água necessária para a regeneração do carvão ativo.

Em relação à capacidade de adsorção do HCl em Carvão Ativo, o lucro tende a aumentar com a elevação dessa variável, pois quanto maior a capacidade de adsorção, menores serão os equipamentos de absorção e regeneração, e maior a produção de HCl 12 % e maior a receita do processo. Observa-se (Figura VII-9) que a alta escala apresenta acentuada sensibilidade, que se intensifica na faixa inferior do índice HCl (mmol)/ Massa de Carvão Ativo (g), requerendo um maior grau de certeza para sucesso do projeto.

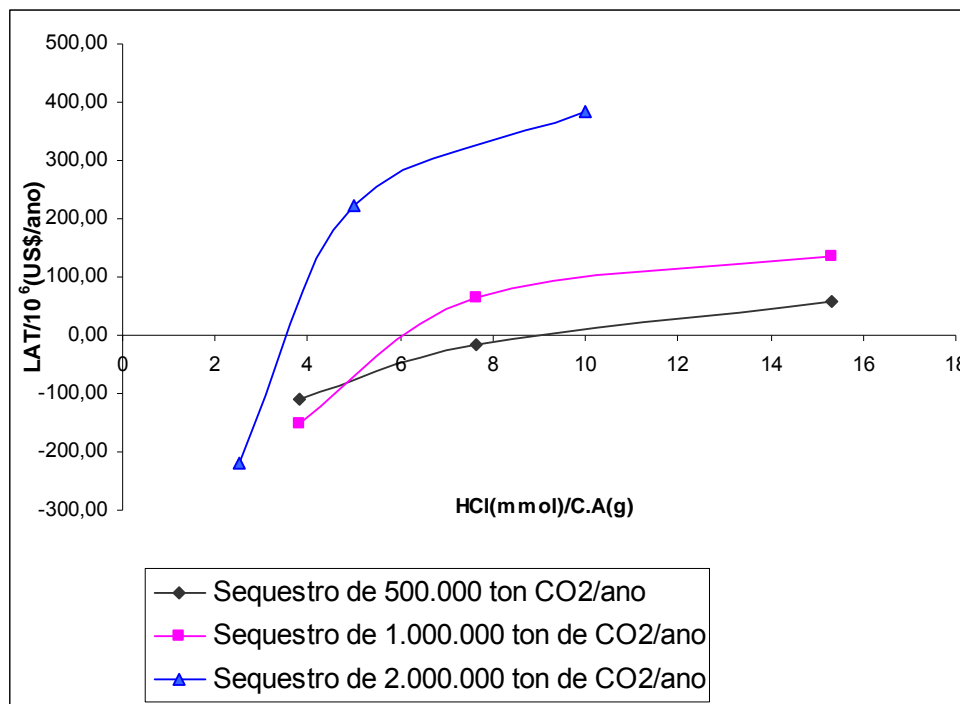


Figura VII-10. Sensibilidade do Lucro do Processo capacidade de adsorção do HCl em Carvão Ativo. Foram mantidas constantes todas as variáveis do projeto (tabela VII-10) , alterando apenas a capacidade de adsorção do HCl em carvão ativo.

8 - Conclusões

O gás carbônico é o mais importante dos gases do Efeito Estufa produzido por atividades antropogênicas. Devido à quantidade com que é emitido, o CO₂ é o gás que mais contribui para o aquecimento global. Com a tendência de emissões nos níveis atuais, sem a implementação de políticas específicas para redução de emissões, a projeção do Painel Intergovernamental de Mudança Climática (IPCC) é que o aumento da temperatura média na superfície terrestre seja entre 1,4 e 5,8°C no decorrer dos próximos 100 anos, enquanto o aumento observado no século XIX foi entre 0,3 e 0,6°C. Este aumento de temperatura global, provavelmente gerará conseqüências sérias para humanidade e outras formas de vida. Em alguns casos, os impactos poderão ser potencialmente irreversíveis.

Foi abordado neste trabalho o estudo de captura e sequestro de gás carbônico em indústrias cimenteiras, responsável por aproximadamente 5% das emissões de gás carbônico antropogênico. Ressaltou-se a perspectiva de crescimento acentuado na demanda global durante as próximas décadas para o setor cimenteiro, o que intensificará as emissões do setor, com contribuindo para o aquecimento global. Portanto, tornam-se necessárias alternativas tecnológicas de seqüestro de CO₂ na indústria de cimento, constituindo-se na motivação do presente trabalho.

Para este fim, foram revisados os processos de seqüestro de gás carbônico e foi proposto uma alternativa que poderia ser aplicada ao setor cimenteiro, baseado em alterações introduzidas no processo Solvay, utilizado atualmente para a produção de barrilha (Na₂CO₃). Estimativas preliminares de custo de captura foram obtidas, com base em índices técnicos disponíveis na literatura. A grande incerteza me premissas de projeto (listadas na Tabela VI-10) demandou um estudo de sensibilidade frente ao substancial investimento de capital associado ao empreendimento. Destaca-se que tanto no caso base quanto em ampla faixa de incerteza nas premissas de projeto o processo é viável economicamente, visto a obtenção de lucro obtida para a captura de 1.000.000 ton CO₂/ano. O aumento de escala mostrou contribuir para a lucratividade estimada.

Para minimizar o investimento inicial ao processo proposto, sugere-se a integração das indústrias já existentes de Na₂CO₃ e Cimento. Por exemplo, na região sudeste do Brasil no ano de 2004, o grupo Holcim, um dos grandes grupos produtores de cimento (com 5 fábricas de cimento nesta região), teve uma produção de 2.901.027 ton de cimento (segundo dados do SNIC), estima-se portanto uma emissão de 1.769.626 ton de CO₂ para a região sudeste por esse grupo, com uma média de 353.925 ton de CO₂ por fábrica. Já na produção de Na₂CO₃, a região sudeste, segundo dados da ABIQUIM, a Álcalis, maior produtora instalada no Rio de Janeiro, possuía uma capacidade de 220.000 ton de Na₂CO₃ em 2004. O que significa uma demanda de 83.045 ton de CO₂, que representa em torno de 24 % do CO₂ emitido por uma fábrica de cimento do referido grupo citado.

Como continuidade deste trabalho, recomenda-se :

- A simulação do fluxograma proposto, utilizando-se um simulador de processos, como por exemplo o HYSYS, visando otimização de condições operacionais
- O desenvolvimento de um programa experimental para avaliar as condições de processo, visando à consolidação dos dados disponíveis na literatura, principalmente no que se refere à regeneração de amônia com carvão ativo e a dessorção do HCl deste.
- Com as condições operacionais do processo consolidadas, analisar o lucro anual e verificar sua sensibilidade às premissas de projeto como pureza dos produtos, recuperação de amônia e capacidade de absorção de CO₂.
- Investigar, como alternativa à configuração apresentada, a possibilidade de emprego de outra adsorvente na torre de adsorção (e.g. resinas), ou mesmo a substituição de amônia por aminas.

Referências

- [1] United Nations Environmental Program (UNEP) and UN framework convention on climate change (2001): Climate change information kit
- [2] IPCC (2001b), *Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, U.K. 944 pp.
- [3] Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, e L. A. Meyer. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, U.K, 442 pp.
- [4] *Efeito Estufa, principais conseqüências*. Reportagem da Folha de São Paulo 22/01/2001, disponível em http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/2001-Efeito_Estufa-quem_polui_mais.shtml, consulta em 12/03/2007
- [5] Pidwirny, M, *Fundamentals of Physical Geography, Chapter7: Introduction to the Atmosphere*, Department of Geography, Okanagan University College, B C. disponível em <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/7h.html>, August 22, 2004, consultado em 15-03-2007.
- [6] Figura adaptada de http://www.ucar.edu/learn/1_3_1.htm *Atmospheric Science Explorers*, 2001, consultado em 15-03-2007.
- [7] Thompson, A. M., K.B. Hogan, and J.S. Hoffman (1992), *Methane reductions: Implications for global warming and atmospheric climate change*, *Atmospheric Environment*, 26A (14): 2665–2668.
- [8] Sullivan, K. M. (1990), *Coal and the greenhouse issue*, Paper 90-141.5, presented at the 83rd Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania, June 24–29.
- [9] Afshin, M et al. (August 2004), *Canada's Greenhouse Gas Inventory 1990-2002*, Greenhouse Gas Division, Environment Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0H3
- [10] Figura adaptada de Carbon Dioxide Information Analysis Center (<http://cdiac.esd.ornl.gov/>), 2004. Consultado em 15-03-2007.
- [11] Information on Greenhouse gas sources and sinks, Environment Canada, http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/overview_e.cfm, September 10, 2002. Consultado em 27-02-2007
- [12] EPA (1981), *Procedures for Emission Inventory Preparation*, Vols. I–V, U.S. Environmental Protection Agency, Reports EPA-450/4-81-026 a to e
- [13] IPCC (2001a), Summary for Policymakers — *A Report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 122
- [14] IPCC (1996b), *Second Assessment Synthesis of Scientific-Technical Information Relevant to Interpreting Article 2 of the UN Framework Convention on Climate Change*, available online at www.ipcc.ch/pub/sarsyn.htm, April 20, 2005.
- [15] Houghton, J.T. et al. 1995. *The Science of Climate Change*, Contribution of WGI to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge: Cambridge University Press.

- [16] IPCC (1996a), 1995 Summary for Policy Makers — *A Report of Working Group 1 of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- [17] IPCC (1995). *The Science of Climate Change*, Contribution of Working Group 1 to the Second Assessment Report, Cambridge University Press, U.K. table 2.9 PP 121.
- [18] Humphreys, K.K. and Mahasenan, N 2001. *Towards a sustainable cement industry: substudy 8: climate change*. World Business Council for Sustainable Development, Conches-Geneva, Switzerland
- [19] IPCC. 2001. *Climate change 2001: the scientific basis*. Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK
- [20] International Energy Agency, 1999. *The reduction of greenhouse gas emissions from the cement industry*, Report PH3/7, Paris, France.
- [21] Mahasenan, N, Smith, S and Humphreys, K. K. *The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO₂ Emissions*, Pacific Northwest National Laboratory - Battelle, Richland, WA 99352, USA
- [22] Informetrica Limited and Statistics Canada, Industrial GDP at Basic Prices by NAICS Code in 1997 Dollars.
- [23] Statistics Canada, Cement, 1990–2002 annual editions, Catalogue No. 44-001.
- [24] Bhatti, J. I., et al., (2004) editors, *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, CD400, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A., 1387 pages..123
- [25] CIEEDAC. (2002). *A Review of Energy Consumption and Related Data: Canadian Portland Cement Industries 1990 to 2000*. www.cieedac.sfu.ca, 2004 for more information.
- [26] CEMBUREAU (1996). *World Cement Directory*, CEMBUREAU - The European Cement Association, Brussels, Belgium
- [27] CEMBUREAU (1998). *Cement Production, Trade, Consumption Data: World Cement Market in Figures 1913-1995*, World Statistical Review No. 18, CEMBUREAU - The European Cement Association, Brussels, Belgium.
- [28] Mahasenan, N., et al. *The Role of Carbon Dioxide Capture and Storage in Reducing Emissions from Cement Plants in North America*, Pacific Northwest National Laboratory (operated by Battelle), 902 Battelle Blvd., Richland, WA 99352. USA.
- [29] Blue Circle Cement, A Division of Blue Circle Canada INC., Voluntary Challenge & Registry Submission, 1999.
- [30] Meisen, A. and Shuai, X., (1997). *Research and Development Issued in CO₂ Capture Energy conversion and Management science* Vol. 38 pp 37-42, 1997 PII S0196-8904(96)00242-7
- [31] Wilson, M. A. et al., (1992). *Recovery of CO₂ from power plant flue gases using amines*, Energy Conversion Management, Vol.33 (5-8), pp325-331
- [32] Chakma, A., and Tontiwachwuthikul, P. T.(1999). *CO₂ Separation from Combustion Gas Streams by Chemical Reactive Solvents* In: Proceedings of Combustion Canada '99, Calgary, Canada.

- [33] Desideri, U., and Paolucci, A. (1999). *Performance Modelling of a Carbon Dioxide Removal System For Power Plants*. Energy Conversion and Management, 40, 1899-1915
- [34] Nsakala, N., et al. (2001). *Engineering Feasibility of CO₂ Capture on an Existing U.S. Coal-Fired Power Plant*. In: First Conference on Carbon Sequestration, Washington D.C., United States
- [35] Simbeck, D.R. and McDonald. (2000). *Existing Coal Power Plant Retrofit CO₂ Control Options Analysis*. In: Proceedings of the Fifth Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-5), Cairns, Australia..124
- [36] Croiset, E. and Thambimuthu, K.V. (1999). *A Novel Strategy for Greenhouse Gas Abatement In Coal Fired Power Plants; Enriched Oxygen Combustion*. In: Proceedings of Combustion Canada '99, Calgary, Canada
- [37] McDonald, M. M. and Palkes, M., (1999). *A Design Study of the Application of CO₂/O₂ Combustion to an existing 300 MW Coal Fired Power Plant*. In: Proceedings of Combustion Canada '99, Calgary, Canada.
- [38] Wolsky, A. M., et al. (1994). *CO₂ Capture from the flue Gas of Conventional Fossil-Fuel Fired Power Plants*. Energy Systems Division, Argonne National Laboratory Report.
- [39] Thambimuthu, K. V. et al. (2002) *CO₂ Capture and Reuse* CANMET Energy Technology Centre, Natural Resources Canada IEA Greenhouse Gas R&D Programme Cheltenham, United Kingdom
- [40] Shreve, R.N., Brink J.A.JR. *Indústria de Processos Químicos*, quarta edição, Guanabara dois: Rio de Janeiro, 1980;
- [41] Masterton, W. L.; Slowinski, E. J.; *Química Geral Superior*, 4ª ed., Ed. Interamericana Ltda.: Rio de Janeiro, 1978, p. 400-403.
- [42] Thieme, C.; *Industrial Inorganic Chemicals and Products - An Ullmanns' Encyclopedia*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998, vol. 5, p. 4389.
- [43] Oxtoby, D. W.; Nachtrieb, N. H.; Freeman, W. A.; *Chemistry, Science of Change*, Saunders College Publ.: Philadelphia, 1990, cap. 24.
- [44] Hill, J. W.; Petrucci, R. H.; *General Chemistry*, Instructor's Edition, Prentice Hall: New Jersey, 1996, p. 287.
- [45] Ebbing, D. D.; *Química Geral*, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos Ed.: Rio de Janeiro, 1998, vol. II, p. 349.
- [46] Rayner-Canham, G.; *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2a ed., W. H. Freeman and Co.: New York, 2000, p. 198.
- [48] Rauh, F. Em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Kroschwitz, J. I.; Howe-Grant, M., eds.; 4th ed., John Wiley & Sons: New York, 1991, vol. 1, p. 1025.
- [49] Glanville, J.; Rau, E.; *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 64; Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K. H.; *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Publishers: New York, 1989, p. 219.
- [50] <http://www.solvay.com>; <http://www.sodaash.com>, consultados em 01-06-2007.

- [51] <http://www.alcalis.com.br>, consultada em 02-06-2007.
- [52] *Anuário da Indústria Química Brasileira*; ABIQUIM, São Paulo, 2000, ano 27, p. 277.
- [53] Araújo, A. L. ; Neves, C.A.; Ferreira, A. M.C.; Araki, K. *Simulação do Processo Solvay no laboratório didático*. QUÍMICA NOVA, 21(1) (1998).
- [54] Hooton, A. W.; J. Chem. Educ. 1933, 10, 437.
- [55] Mckee, J. R.; Kauffman, J. M.; J. Chem. Educ. 1981, 58, 1035.
- [56] Huang, H. P.; Shi, Y.; Li, W.; Chang, S.G.; Dual Alkali Approaches for the Capture and Separation of CO₂. *Energy & Fuels* 2001, 15, 263-268
- [57] Rao, A. B., and Rubin, E. S. (2002). A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science and Technology*, 36(20):4467–4475.
- [58] Asrarita, G., et al., (1964). *The influence of Carbonation Ratio and Total Amine Concentration on Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions*, *Chem. Eng. Sci.*, 19, 95
- [59] Danckwerts, P. V., and McNeil, K. M. (1967) *The Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and the Effects of Catalysis*, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 45, T32 (1967)
- [60] Sada, E., et al., (1976) *Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Monoethanolamine*, *AIChE J.*, 22, 196(1976)
- [61] *Economia & Energia* No 41: Novembro-Dezembro 2003 ISSN 1518-2932. Emissões Energéticas 1970/2002
- [62] Riesenfeld, F. C. and Bholm, C. L. (1950) *Pet. Ref.* 29(4), 141-150.
- [63] Veawab, A. and Aroonwilas, A. (2002) *Corrosion Science* 44, 967-987.
- [64] Veawab, A. *Corrosion in CO₂ Capture Unit for Coal-Fired Power Plant Flue Gas* GHGT 6
- [65] Goff, G. S. and Rochelle, G. T., *Oxidative degradation of Aqueous Monoethanolamine in CO₂ capture systems under absorber conditions*, GHGT6
- [66] Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D. (1980). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, 1980, pp.147-208.
- [67] Desideri, U., and Paolucci, A. (1999). *Performance Modelling of a Carbon Dioxide Removal System For Power Plants*. *Energy Conversion and Management*, 40, 1899-1915
- [68] Freguia, S. and Rochelle, G. T. (2003) *Modeling of CO₂ absorption/stripping with monoethanolamine*. *AIChE Journal*, 49(7):1676–1687.
- [69] Singh, et al. (2003) *Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: Mea scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion*. *Energy Conversion and Management*, 44:3073-3091

- [70] Chakma, A., et al. (1995). *Comparison of chemical solvents for mitigating CO₂ emissions from coal-fired power plants*. Heat Recovery Systems and CHP, 15(2):231–240, 1995.
- [71] BRASIL, Ministério da Ciência e Tecnologia. *Efeito Estufa e a Convenção sobre Mudança do Clima*, Cartilha. Brasília: 1999.
- [72] IPAM. *Perguntas e Respostas sobre Mudanças Climáticas*. Belém: Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia, 2002.
- [73] Worrell, E.; Price, L.; Martin, N. et al. *CARBON DIOXIDE EMISSIONS FROM THE GLOBAL CEMENT INDUSTRY*. Annu. Rev. Energy Environ. 2001. 26:303–29
- [74] www.abcp.org.br , consultada em 01-02-2007
- [75] <http://paginas.fe.up.pt/~jotace/gtresiduos/coincim.htm>, consultada em 15-03-2007
- [76] Leite, A. B.; Bertoli, S. L.; Barros, A. A. C. *Absorção Química de Dióxido de nitrogênio*. Eng. Sanit. Amb. Vol10-nº:1 –jan/mar 2005, 49-57.
- [77] Trindade, T.; Silvio, J.M.; Palmeira, V.; Anastácio, P. *Modelação e Simulação de Unidades – Extração Líquido-Líquido e Absorção Gasosa*. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, Setembro 2005.
- [78] Neves, C. F. C.; Schwartzman, M. M. A.M.; *SEPARAÇÃO DE CO₂ POR MEIO DA TECNOLOGIA PSA*. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 4, 622-628, 2005
- [79] IEA WPPF (2002): *Challenges for large-Scale CO₂ Utilization and Sequestration*, IEA Working Party on Fossil Fuels, Task Force on Zero Emissions Technology Strategy, Washington DC, March 19, 2002
- [80] IEA GHG (1995): *Carbon dioxide utilization*, Report No, IEA Greenhouse R&D Programme, Stoke Orchard, Cheltenham, UK.
- [81] <http://www.seed.slb.com/pt/index.htm>, consultada em 17-04-2007
- [82] Soda Ash Process BREF - Issue N° 3 – March 2004
- [83] Votorantin, Sustentabilidade Riscos e Oportunidades, 2007.
- [84] Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Workbook MODULE2- INDUSTRIAL PROCESSES
- [85] www.holcim.com.br, consultada em 10-07-2007
- [86] www.snic.org.br , consultada em 10-07-2007
- [87] Abanades, J. C.; Allam, R.; Lackner, K.S., et al. *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, Capítulo 7- Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide*
- [88] Anuário da Indústria Química Brasileira – 2005 ABIQUIM

- [89] www.petrobras.com.br, consultada em 05-06-2007
- [90] DOUGLAS, J. M. *Conceptual Design of Chemical Process*, Ed. McGraw-Hill, 1988.
- [91] RUDD, D.F. & Watson, C.C. *Strategy of Process Engineering*, J. Wiley (1968)
- [92] PERLINGEIRO, C.A.G. *Engenharia de Processos- Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*, Ed. Edgard Blucher, 2005.
- [93] CIFERNO, J.P.; DIPIETRO, P; TARKA, T.; *An Economic /scoping Study for CO₂ Capture using Aqueous Ammonia*. 2005.
- [94] PERRY, R.H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, New York : Mc-Graw Hill Companies, Inc., 1999.
- [95] www.gasnet.com.br, consultado em 08/08/2007
- [96] www.lca-net.com, Long-term market reactions to changes in demand for NaOH , *consultado em 25/08/07*
- [97] http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/setembro2005/ju301pag4a.html, Pesquisador desenvolve peneira de carbono à base de bagaço de cana.
- [98] Kiranoudis, C.T. *Design and operational performance of conveyor-belt drying structures*. *Chemical Engineering Journal* , 69 (1998) 27-38.
- [99] BISIO, A.; KABEL, R.L. *Scale-up of chemical processes*. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [100] FRARE, L.M.; GIMENES, M.L.; PEREIRA, N.C.; *Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás*. *Acta Sci. Technol. Maringá*, v. 28, n. 1, p. 29-37, Jan./June, 2006.
- [101] WARD. T.J. *Predesign estimating of plant capital costs*. *Chem.Eng.*, New York, v. 91, p. 121-124, 1984.
- [102] TURTON, R. *et al. Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. New Jersey: Prentice Hall, 2003.
- [103] http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage110.asp

APÊNDICE 1:

Balanços de Massa e Cálculo de Consumo de Utilidades do Processo

Segue abaixo o diagrama de blocos do processo proposto, contendo as principais reações e etapas :

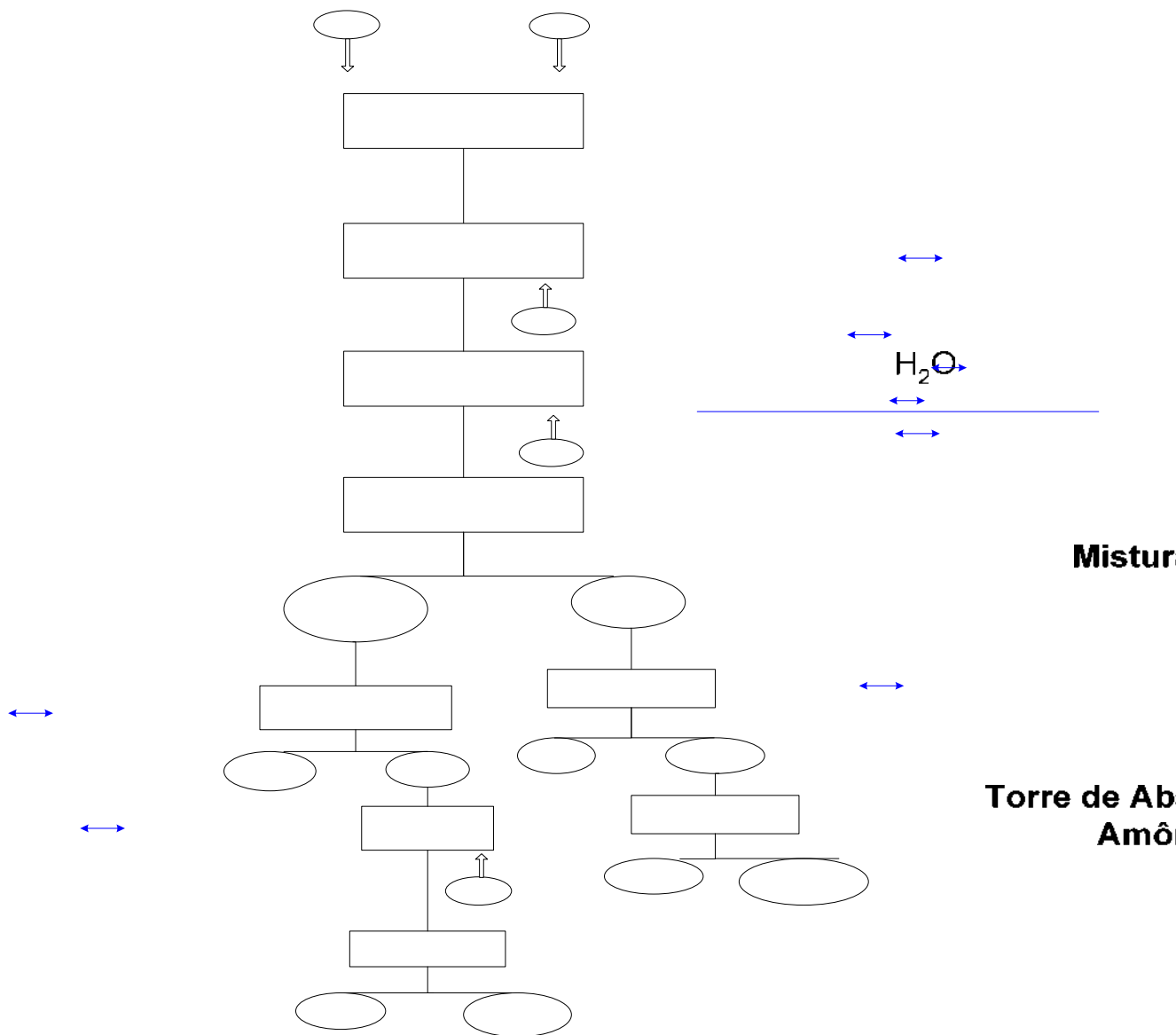


Figura VII-11. Diagrama de Blocos do Processo de Seqüestro de CO₂ da indústria cimenteira, baseado no Processo Sohay

Vazões de Reagentes, Produtos e Intermediários formados no Processo

- *Vazão de CO₂ do forno de Calcinação de Carbonato de Sódio*

Para cada 2 mols que entram no processo, para a torre de carbonatação, 1 mol destina-se a formação de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e 1 mol destina-se a formação de CO₂ (que retorna ao processo), como pode ser acompanhado nas reações ilustradas no diagrama de blocos. Portanto, a vazão de CO₂ formado no forno de calcinação é a mesma vazão de CO₂ sequestrado da indústria cimenteira (que é uma variável de projeto para o estudo de casos).

NH₄Cl (+Excess
de Água da
Salmoura)

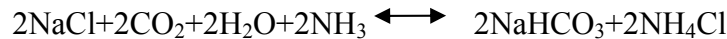
$$CO_2 \text{ do forno (ton/dia)} = CO_2 \text{ sequestrado da indústria de cimento (ton/dia)}$$

- Vazão de CO₂ que entra na torre de Carbonatação

$$CO_2 \text{ processo(ton/dia)} = CO_2 \text{ do forno(ton/dia)} + CO_2 \text{ sequestrado(ton/dia)}$$

- Vazão de NaCl

De acordo com a reação global até a torre de carbonatação, a proporção estequiométrica de NaCl e CO₂ na torre de carbonatação e de 1:1 :



$$NaCl(\text{ton / dia}) = \frac{CO_2 \text{ processado(ton / dia)}}{MMCO_2(\text{g / mol})} \cdot MMNaCl(\text{g / mol})$$

- Vazão de Água para formação de Salmoura

A concentração de salmoura saturada necessária ao processo é de 0,3 Kg de NaCl/L de salmoura^[82]. Considerando a densidade da mesma de 1,2 Kg/L^[94], temos uma razão de 0,25 ton de NaCl/0,75 ton de H₂O na salmoura:

$$\frac{0,3Kg \text{ _ NaCl}}{1L \text{ _ Salmoura}} \cdot \frac{1L \text{ _ Salmoura}}{1,2Kg \text{ _ salmoura}} = \frac{0,25Kg \text{ _ NaCl}}{Kg \text{ _ Salmoura}} \therefore \frac{0,25ton \text{ _ NaCl}}{0,75ton \text{ _ H}_2\text{O \text{ _ Salmoura}}$$

Logo :

$$H_2O \text{ _ Salmoura(ton / dia)} = NaCl(\text{ton / dia}) \cdot \frac{0,75ton \text{ _ H}_2\text{O \text{ _ Salmoura}}}{0,25ton \text{ _ NaCl}}$$

- Vazão de água formada no forno de calcinação

No forno de Calcinação ocorre a seguinte reação :



Portanto a proporção estequiométrica de água formada e de bicarbonato de sódio é de 1:2. Logo :

$$H_2O \text{ _ forno (ton / dia)} = \frac{NaHCO_3(\text{ton / dia})}{MMNaHCO_3(\text{g / mol})} \cdot \frac{1}{2} \cdot MMH_2O(\text{g / mol})$$

- *Vazão de NaHCO₃*

A proporção estequiométrica de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio é de 2:1. Logo :

$$\boxed{NaHCO_3(\text{ton} / \text{dia}) = \frac{Na_2CO_3(\text{ton} / \text{dia})}{MMNa_2CO_3(\text{g} / \text{mol})} \cdot 2 \cdot MMNaHCO_3(\text{g} / \text{mol})}$$

- *Vazão de Na₂CO₃*

De acordo com a reação global até a torre de carbonatação, a proporção estequiométrica entre Cloreto de Sódio e Carbonato de Sódio é de 2:1. Logo :

$$\boxed{Na_2CO_3(\text{ton} / \text{dia}) = \frac{NaCl(\text{ton} / \text{dia})}{MMNaCl(\text{g} / \text{mol})} \cdot \frac{1}{2} \cdot MMNa_2CO_3(\text{g} / \text{mol})}$$

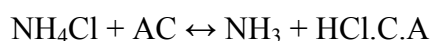
- *Quantidade de Carvão Ativo*

Usamos então o coeficiente da relação entre mmol de HCl adsorvido por grama de carvão ativo como variável de projeto, dada a incerteza deste valor. Sendo assim :

$$\boxed{Carvão_Ativo(\text{ton} / \text{dia}) = HCl \cdot C.A(\text{mmol} / \text{dia}) \cdot \frac{CarvãoAtivo(\text{ton})}{HCl \cdot C.A(\text{mmol})}}$$

- *Vazão de HCl adsorvido em Carvão Ativo*

Na torre de extração de HCl, no estado de absorção, ocorre a seguinte reação:



Portanto, a proporção estequiométrica entre ácido clorídrico adsorvido em carvão ativo(HCl.C.A) é de 1:1, logo:

$$\boxed{HCl \cdot C.A(\text{ton} / \text{dia}) = \frac{NH_4Cl(\text{ton} / \text{dia})}{MMNH_4Cl(\text{g} / \text{mol})} \cdot MMHCl(\text{g} / \text{mol})}$$

- *Vazão de NH₄Cl*

De acordo com a reação global do processo até a torre de carbonatação, a relação estequiométrica entre NH₄Cl e NaCl é de 1:1, logo :

$$\boxed{NH_4Cl(\text{ton} / \text{dia}) = \frac{NaCl(\text{ton} / \text{dia})}{MMNaCl(\text{g} / \text{mol})} \cdot MMNH_4Cl(\text{g} / \text{mol})}$$

- *Quantidade de água presente na Salmoura consumida na reação*

De acordo com a reação global até a torre de carbonatação, a proporção estequiométrica de NaCl e H₂O na torre de carbonatação é de 1:1, logo :

$$H_2O_consumida(ton/dia) = \frac{NaCl(ton/dia)}{MMNaCl(g/mol)} \cdot MMH_2O(g/mol)$$

- *Água remanescente no NH₄Cl*

Nem toda água que foi utilizada para a formação da salmoura no misturador é consumida na reação na torre de absorção de amônia, o excesso de água é enviado junto com o cloreto de amônio a torre de extração de ácido clorídrico. Logo :

$$H_2O_remanescenteNH_4Cl(ton/dia) = H_2O_Salmoura(ton/dia) - H_2O_consumida(ton/dia)$$

- *Água adicionada para regeneração do carvão ativo*

Foi assumido como variável de projeto a quantidade de água necessária para regeneração do carvão ativo (ton H₂O/ ton Carvão Ativo). Sendo assim, a quantidade de água a ser adicionada na torre de extração de HCl, na fase de regeneração, é de :

$$H_2O_para_regeneraçãoC.A(ton/dia) = \frac{H_2O(ton)}{Carvão_Ativo(ton)} \cdot Carvão_Ativo(ton/dia) - H_2O_remanescenteNH_4Cl(ton/dia)$$

- *Vazão de HCl extraído da torre de carvão ativo.*

Segundo Huang *et al*^[56] a eficiência de desorção do HCl adsorvido no carvão ativo é de 41,8 % utilizando-se água a 100°C. Portanto :

$$HCl_regenerado(ton/dia) = 0,418 \cdot HCl \cdot C.A(ton/dia)$$

- *Quantidade de água presente no HCl azeotrópico proveniente da coluna de destilação*

A concentração do ácido clorídrico azeotrópico formado na coluna de destilação é de 12 %p/p^[94]. Portanto :

$$H_2O_HCl(ton/dia) = HCl_regenerado(ton/dia) \cdot \frac{0,88tonH_2O}{0,12tonHCl}$$

- *Água residual da coluna de Destilação*

$$H_2O_residual(ton/dia) = H_2O_remanescenteNH_4Cl(ton/dia) + H_2O_para_regeneraçãOC.A(ton/dia) - H_2O_HCl(ton/dia)$$

- *Ácido Clorídrico 12 % proveniente da coluna de destilação*

$$HCl_12\%(ton/dia) = HCl_regenerado(ton/dia) + H_2O_remanescenteNH_4Cl(ton/dia) + H_2O_para_regeneraçãOC.A(ton/dia) - H_2O_residual(ton/dia)$$

- *Consumo Líquido de Água*

A água residual proveniente da coluna de destilação e a água proveniente do forno de calcinação podem ser usada para a regeneração do carvão ativo. Sendo assim, o consumo líquido de água foi calculado da seguinte forma :

$$Consumo_liq_H_2O(ton/dia) = H_2O_Salmoura(ton/dia) + H_2O_para_regeneraçãOC.A(ton/dia) - H_2O_residual(ton/dia) - H_2O_forno(ton/dia)$$

- *Vazão de Amônia requerida na torre de absorção de Amônia*

De acordo com a reação global do processo até a torre de carbonatação, a relação estequiométrica entre NH₃ e NaCl é de 1:1, logo :

$$NH_3(ton/dia) = \frac{NaCl(ton/dia)}{MMNaCl(g/mol)} \cdot MMNH_3(g/mol)$$

- *Vazão de NH₃ de make-up*

Para repor as eventuais perdas é necessário a presença de uma corrente de make-up de NH₃, foi assumido o coeficiente de 1 Kg de NH₃/ton de Na₂CO₃ ^[82]. Sendo assim :

$$NH_3_makeup(ton/dia) = Na_2CO_3(ton/dia) \cdot \frac{10^{-3}NH_3(ton)}{Na_2CO_3(ton)}$$

- *Vazão de Amônia residual*

A amônia que não foi absorvida na torre de absorção é devolvida ao processo. Foi assumido um índice de perda de 0,5 %. Portanto :

$$NH_3 \text{ _ residual (ton / dia)} = \frac{0,005 \cdot (NH_3 \text{ _ makeup (ton / dia)} + NH_3 \text{ (ton / dia)})}{0,995}$$

APÊNDICE 2:

Dimensionamento dos Equipamentos

O número e o diâmetro de torres, colunas, decantadores e vasos em geral foram ajustados de forma a obter-se uma razão de altura por diâmetro na faixa de $4 < H/D < 10$ e uma altura de no máximo 30 m. Atribui-se um tempo de residência nas mesmas de 30 min, exceto para a etapa de adsorção em carvão ativo, onde adotou-se tempo de residência de 60 min.

- *Decantador*

Dado um determinado diâmetro (D), um determinado número de colunas, o comprimento das colunas foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Volume_Total}(m^3) = \text{Holdup_de_Salmoura}(m^3)$$

$$\text{Holdup_de_Salmoura}(m^3) = \frac{\text{NaCl}(\text{ton} / \text{min}) + \text{H}_2\text{O_Salmoura}}{\rho_{\text{salmoura}}(\text{ton} / m^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo o tempo_residência = 30 min e $\rho_{\text{salmoura}} = 1,2 \text{ ton}/m^3$

$$L(m) = 4 \cdot \frac{\text{Volume_Total}(m^3)}{n^{\circ} \text{colunas} \cdot \pi \cdot D^2(m)}$$

- *Trocadores de Calor*

- *Trocador de Calor (TC1)*

Vazão : NaCl (ton/dia)+H₂O_Salmoura(ton/dia)

Temperatura de Entrada : 45°C

Temperatura de Saída : 5°C

Pressão de Entrada : 3 bar

Pressão de Saída : 3 bar

Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys

- *Trocador de Calor (TC2)*

Vazão : CO₂processo(ton/dia)

Temperatura de Entrada : = T_{saída compressorC1}

Temperatura de Saída : 35°C

Pressão de Entrada : 3 bar

Pressão de Saída : 3 bar

Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys

- *Trocador de Calor(TC3)*

Vazão : CO₂processo(ton/dia)

Temperatura de Entrada : = 35°C

Temperatura de Saída : 5 °C

Pressão de Entrada : 3 bar
Pressão de Saída : 3 bar
Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys

- *Trocador de Calor(TC4)*
Vazão : $\text{NH}_3(\text{ton/dia}) + \text{NH}_3\text{residual}(\text{ton/dia})$
Temperatura de Entrada : = $T_{\text{saída compressorC2}}$
Temperatura de Saída : 35°C
Pressão de Entrada : 3 bar
Pressão de Saída : 3 bar
Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys
- *Trocador de Calor(TC5)*
Vazão : $\text{NaCl}(\text{ton/dia}) + \text{H}_2\text{O_Salmoura}(\text{ton/dia}) + \text{NH}_3(\text{ton/dia}) + \text{NH}_3\text{_makeup}(\text{ton/dia}) - \text{NH}_3\text{_residual}(\text{ton/dia})$
Temperatura de Entrada : 25°C
Temperatura de Saída : 0°C
Pressão de Entrada : 3 bar
Pressão de Saída : 3 bar
Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys
- *Trocador de Calor(TC6)*

Vazão : $\text{CO}_2\text{do forno}(\text{ton/dia}) + \text{H}_2\text{O_forno}(\text{ton/dia})$
Temperatura de Entrada : 200°C
Temperatura de Saída : 35°C
Pressão de Entrada : 1 bar
Pressão de Saída : 1 bar
Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys
- *Trocador de Calor-Air Cooler(TC7)*
Vazão : $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ton/dia})$
Temperatura de Entrada : 200°C
Temperatura de Saída : 35°C
Pressão de Entrada : 1 bar
Pressão de Saída : 1 bar
Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys
- *Trocador de calor (TC8)*
Vazão : $\text{H}_2\text{O_para_regeneraçãoC.A}(\text{ton/dia})$
Temperatura de Entrada : 50°C
Temperatura de Saída : 100°C
Pressão de Entrada : 1 bar
Pressão de Saída : 1 bar
Carga Térmica : Calculada pelo Simulador de Processo Hysys

Com o valor da carga térmica calculada, a área de cada trocador foi obtida da seguinte forma:

$$A = \frac{Q}{\Delta T \cdot U}$$

onde,

Q = Carga Térmica (W)

ΔT = Variação de Temperatura ($^\circ\text{C}$)

U = Coeficiente Global de Transferência de Calor (foi assumido o valor de 350 W/m².°C)
A = Área de troca térmica requerida (m²);

Foi utilizado como limite de área de troca térmica o valor de 5000 ft², que é o limite superior da faixa de área da equação utilizada para cálculo de ISBL. Para os casos em que a área ultrapassou este limite o número de trocadores foi aumentado, reduzindo proporcionalmente a área dos mesmos.

- *Refrervedor e Condensador da Coluna de Destilação de ácido clorídrico*

A carga térmica do condensador foi calculada da seguinte forma :

$$Q_{cond} = D.R_r.\lambda$$

onde ,

Q =carga Térmica do Condensador (Kj/h)

D = Vazão do Destilado = H₂O_residual(Kmol/h)

R_r=Razão de refluxo=2

λ= calor de vaporização da água (40598,61 KJ/Kmol)

Com o valor da carga térmica , a área do condensador foi obtida como:

$$A = \frac{Q}{\Delta T.U}$$

onde,

Q = Carga Térmica (W)

ΔT=Variação de Temperatura (°C), foi asumido um valor de 50°C

U = Coeficiente Global de Transferência de Calor (foi assumido o valor de 680 W/m².°C)

A =Área de troca térmica requerida (m²);

A carga térmica do refervedor foi calculada da seguinte forma :

$$Q_{cond} = D.(R_r + 1).\lambda$$

onde ,

Q =carga Térmica do Refervedor (Kj/h)

D = Vazão do Destilado = H₂O_residual(Kmol/h)

R_r=Razão de refluxo=2

λ= calor de vaporização da água (40598,61 KJ/Kmol)

Com o valor da carga térmica , a área do refervedor foi calculada:

$$A = \frac{Q}{\Delta T.U}$$

onde,

Q = Carga Térmica (W)

ΔT =Variação de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), foi assumido um valor de 30°C

U = Coeficiente Global de Transferência de Calor (foi assumido o valor de $1.140 \text{ W/m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$)

A =Área de troca térmica requerida (m^2);

- *Coluna de Absorção de Amônia*

Dado um determinado diâmetro(D), um determinado número de colunas, a altura das colunas foi calculada:

$$\text{Volume_Total}(\text{m}^3) = \text{Holdup_de_Salmoura}(\text{m}^3) + \text{Holdup_de_NH}_3(\text{m}^3)$$

$$\text{Holdup_de_Salmoura}(\text{m}^3) = \frac{\text{NaCl}(\text{ton / min}) + \text{H}_2\text{O_Salmoura}}{\rho_{\text{salmoura}}(\text{ton / m}^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo o tempo_residência = 30 min e $\rho_{\text{salmoura}}=1,2 \text{ ton/m}^3$

$$\text{Holdup_de_NH}_3(\text{m}^3) = \frac{\text{NH}_3(\text{Kg / min})}{\rho_{\text{NH}_3}(\text{Kg / m}^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo $\rho_{\text{NH}_3}=0,68 \text{ Kg/m}^{3[92]}$, a 27°C

$$L(\text{m}) = 4 \cdot \frac{\text{Volume_Total}(\text{m}^3)}{n^{\circ} \text{ colunas} \cdot \pi \cdot D^2(\text{m})}$$

- *Torre de Carbonatação*

Dado um determinado diâmetro(D), um determinado número de colunas, altura das colunas foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Volume_Total}(\text{m}^3) = \text{Holdup_de_Salmoura}(\text{m}^3) + \text{Holdup_de_NH}_3(\text{m}^3) + \text{Holdup_de_CO}_2 \text{ processo}(\text{m}^3)$$

$$\text{Holdup_de_Salmoura}(\text{m}^3) = \frac{\text{NaCl}(\text{ton / min}) + \text{H}_2\text{O_Salmoura}}{\rho_{\text{salmoura}}(\text{ton / m}^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo o tempo_residência = 30 min e $\rho_{\text{salmoura}}=1,2 \text{ ton/m}^3$

$$\text{Holdup_de_NH}_3(\text{m}^3) = \frac{\text{NH}_3(\text{Kg / min})}{\rho_{\text{NH}_3}(\text{Kg / m}^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo $\rho_{\text{NH}_3}=0,68 \text{ Kg/m}^{3[92]}$, a 27°C

$$\text{Holdup de } CO_2 \text{ processo (m}^3\text{)} = \frac{CO_2 \text{ processo (Kg / min)} \cdot \text{tempo de residência (min)}}{\rho_{CO_2} \text{ (Kg / m}^3\text{)}}$$

sendo $\rho_{CO_2} = 1,77 \text{ Kg/m}^3$ ^[92], a 27°C

$$L(m) = 4 \cdot \frac{\text{Volume Total (m}^3\text{)}}{n^{\circ} \text{ colunas} \cdot \pi \cdot D^2(m)}$$

- *Correia Transportadora*

Para o dimensionamento da correia transportadora foram utilizados dados do estudo de Kirannoudis^[98]. Foi considerado uma correia transportadora cuja área de cada módulo transportador corresponde à 10m². Com capacidade de carga de 50 Kg/m². Sendo assim :

$$\text{Área requerida para 1h de transporte (m}^2\text{)} = \frac{NaHCO_3 \text{ (Kg / h)}}{50 \text{ Kg / m}^2}$$

$$n^{\circ} \text{ de módulos} = \frac{\text{Área requerida para transporte (m}^2\text{)}}{10 \text{ m}^2 / \text{módulo}}$$

- *Forno de Calcinação*

Para o dimensionamento do forno de calcinação a única variável necessária é a vazão da corrente de entrada (Q_i), neste caso :

$$Q_i = NaHCO_3 \text{ (ton / dia)}$$

Foi utilizado como limite de vazão o valor de 1000 ton/dia, que é o limite superior da faixa de vazão da equação utilizada para cálculo de ISBL deste equipamento. Para os casos em que a vazão ultrapassou este limite o número de fornos de calcinação foi aumentado, reduzindo proporcionalmente a vazão dos mesmos.

- *Compressores*

- *Compressor(C1)*

Vazão : CO₂ processo (ton/dia)

Temperatura de Entrada : 35°C

Temperatura de Saída : Calculada pelo Simulador de Processo Hysis

Pressão de Entrada : 1bar

Pressão de Saída : 3 bar

Potência : Calculada pelo Simulador de Processo Hysis

- *Compressor(C2)*

Vazão : $\text{NH}_3_{\text{residual}}(\text{ton/dia}) + \text{NH}_3(\text{ton/dia})$

Temperatura de Entrada : 35°C

Temperatura de Saída : Calculada pelo Simulador de Processo Hysis

Pressão de Entrada : 1bar

Pressão de Saída : 3 bar

Potência : Calculada pelo Simulador de Processo Hysis

Foi utilizado como limite de potência o valor de 10.000 hp, que é o limite superior da faixa de potência da equação utilizada para cálculo de ISBL. Para os casos em que a potência ultrapassou este limite o número de compressores foi aumentado, reduzindo proporcionalmente a potência dos mesmos.

- *Torre de Regeneração de ácido clorídrico e amônia*

Para a etapa de regeneração de ácido clorídrico e amônia foram utilizadas várias baterias de colunas de carvão ativo. Cada bateria de coluna opera com um determinado número de colunas, esta quantidade foi escolhida como variável de projeto. Sendo assim, o número total de colunas utilizadas no processo é igual ao dobro do número de colunas de uma bateria. Pois, enquanto metade está operando na etapa de absorção de HCl a outra metade opera regenerando o HCl. Foi assumido o tempo de residência de 60min em cada etapa. Foi escolhida também como variável de projeto o diâmetro de cada coluna, de forma a obter-se uma razão de altura por diâmetro na faixa de $4 < H/D < 10$ e uma altura de no máximo 30 m. Sendo assim, atribuído um determinado diâmetro(D) e o número de colunas em uma bateria o comprimento(L) da mesma foi calculado da seguinte forma :

$$\text{Volume_Total}(m^3) = \text{Holdup_de_C.A}(m^3) + \text{Holdup_de_água}(m^3) + \text{Holdup_de_SoluçãoNH}_4\text{Cl}(m^3)$$

$$\text{Holdup_de_C.A}(m^3) = \frac{\text{Carvão_Ativo}(Kg/\text{min})}{\rho(Kg/m^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo o tempo_residência = 60 min e $\rho = 550 \text{ Kg/m}^3$

$$\text{Holdup_Água}(m^3) = \frac{\text{H}_2\text{O_para_regeneração}(\text{ton}/\text{min})}{\rho(\text{ton}/m^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

sendo $\rho = 1 \text{ ton}/m^3$

$$\text{Holdup_SoluçãoNH}_4\text{Cl}(m^3) = \frac{(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{ton}/\text{min}) + \text{H}_2\text{O_remanescenteNH}_4\text{Cl}(\text{ton}/\text{min}))}{\rho_{\text{sol.NH}_4\text{Cl}}(\text{ton}/m^3)} \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})$$

foi assumido $\rho_{\text{sol.NH}_4\text{Cl}} = 1 \text{ ton}/m^3$

$$L(m) = 4 \cdot \frac{\text{Volume_Total}(m^3)}{n^{\circ} \text{colunas_bateria} \cdot \pi \cdot D^2(m)}$$

- *Coluna de Destilação*

O número e o diâmetro das colunas de destilação HCl são ajustados de forma a obter-se uma razão de altura por diâmetro na faixa de $4 < H/D < 10$ e uma altura de no máximo 30 m. Atribui-se um tempo de residência nas mesmas de 30 min. Dado um determinado diâmetro (D), um determinado número de colunas, o comprimento das colunas foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Volume_Total}(m^3) = \text{Holdup_de_H}_2\text{O_para_regeneração}C.A(m^3) + \text{Holdup_de_H}_2\text{O_remanescente}NH_4Cl(m^3) + \text{Holdup_de_HCl_regenerado}(m^3)$$

$$\text{Holdup_de_H}_2\text{O_para_regeneração}C.A(m^3) = \frac{\text{H}_2\text{O_para_Regeração}C.A(\text{ton/min}) \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})}{\rho_{H_2O}(\text{ton/m}^3)}$$

sendo o tempo_residência = 30 min e $\rho_{H_2O} = 1 \text{ ton/m}^3$

$$\text{Holdup_de_H}_2\text{O_remanescen}teNH_4Cl(m^3) = \frac{\text{H}_2\text{O_remanescen}teNH_4C(\text{ton/min}) \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})}{\rho_{H_2O}(\text{ton/m}^3)}$$

$$\text{Holdup_de_HCl_regenerado}(m^3) = \frac{\text{HCl_regenerado}(\text{ton/min}) \cdot \text{tempo_residência}(\text{min})}{\rho_{HCl}(\text{ton/m}^3)}$$

sendo assumido que $\rho_{HCl} = 1 \text{ ton/m}^3$

$$L(m) = 4 \cdot \frac{\text{Volume_Total}(m^3)}{n^{\circ} \text{colunas} \cdot \pi \cdot D^2(m)}$$

- *Bomba*

Vazão : NaCl (ton/dia)+H₂O_Salmoura(ton/dia)

Temperatura de Entrada : 45°C

Temperatura de Saída : Calculada pelo Simulador de Processo Hysis

Pressão de Entrada : 1bar

Pressão de Saída :3 bar

Potência : Calculada pelo Simulador de Processo Hysis

Foi utilizado como limite de potência o valor de 100 hp, que é o limite superior da faixa de potência da equação utilizada para cálculo de ISBL. Para os casos em que a potência ultrapassou este limite o número de bombas foi aumentado, reduzindo proporcionalmente a potência das mesmas.