



Prospecção tecnológica da captura de CO₂ do ar atmosférico

Luisa Nobili Funcke

Monografia em Engenharia Química

Orientador: Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

Agosto de 2022

Prospecção tecnológica da captura de CO₂ do ar atmosférico

Luisa Nobili Funcke

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

Aprovado por:

Valéria Castro de Almeida, D. Sc.

Everton Gripa Marques, D. Sc.

Orientado por:

Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2022

Funcke, Luisa Nobili.

Prospecção tecnológica da captura de CO₂ do ar atmosférico. Luisa Nobili Funcke.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química,
2022.

Orientador: Prof. Marcelo Mendes Viana.

1. Captura de CO₂. 2. Ar atmosférico. 3. Roadmap. 4. Monografia (Graduação –
UFRJ/EQ). 6. Marcelo Mendes Viana, D. Sc. Prospecção tecnológica da captura de
CO₂ do ar atmosférico

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus familiares por todo o apoio, amor e carinho durante esta longa jornada dentro e fora da faculdade. Em especial gostaria de agradecer à minha mãe, Renata, meu pai, André e minha irmã Paula, que estiveram presentes ao meu lado tanto para as pequenas coisas do dia a dia quanto para evento de grande importância, sempre com conversas e conselhos em todo esse período e investindo na minha educação para que eu pudesse chegar até aqui.

A todos os amigos e colegas que trilharam essa caminhada para conclusão deste curso comigo. As trocas de conhecimentos e de material foram fundamentais para meu desenvolvimento como engenheira e como pessoa. Obrigada pelo apoio mútuo, os incentivos, as risadas e descontrações.

Agradecimentos ao meu orientador, Professor Doutor Marcelo Mendes Viana, pela compreensão e todo o tempo dedicado para me auxiliar durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores da Escola de Química pelo esforço e dedicação na minha formação dentro e fora da sala de aula.

Aos membros da banca, Professora Valéria Castro de Almeida, Professora Clarice Campelo de Melo Ferraz e Everton Gripa Marques, que se dispuseram a formar essa banca avaliadora e realizar contribuições para o meu trabalho.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	2
2.1.	Objetivo geral	2
2.2.	Objetivos específicos	2
3.	Revisão Bibliográfica	3
3.1.	Efeito estufa e consequências	3
3.2.	Panorama atual de emissões	7
3.3.	Tecnologias de captura e armazenamento de carbono	9
3.3.1.	Sistemas para captura de CO ₂	10
3.3.1.1.	Sistema de captura pré-combustão	10
3.3.1.2.	Sistema de captura durante a combustão	11
3.3.1.3.	Sistema de captura de pós-combustão	15
3.3.2.	Tecnologias de separação de gases	16
3.3.2.1.	Processos de Absorção	16
3.3.2.2.	Processos de Adsorção	22
3.3.2.3.	Processos Biológicos	24
3.3.2.4.	Membranas	24
3.3.2.5.	Mineralização	25
3.4.	Captura direta do ar	26
3.5.	Prospecção Tecnológica e Método de <i>Roadmapping</i>	29
4.	Metodologia de Execução	35
4.1.	Etapa Pré-Prospectiva	35
4.2.	Etapa Prospectiva	35
4.2.1.	Análise Macro	36
4.2.2.	Análise Meso	37
4.2.3.	Análise Micro	38
4.3.	Etapa Pós-Prospectiva	39
5.	Resultados e Discussões	40
5.1.	Etapa Pré-Prospectiva	40
5.2.	Etapa Prospectiva	40
5.2.1.	Análise macro	41
5.2.2.	Análise meso	50

5.2.3.	Análise micro	55
5.3.	Etapa Pós-Prospectiva	60
6.	Conclusão	63
7.	Referências Bibliográficas	64

RESUMO

Com o acelerado ritmo de emissões de gases do efeito estufa e consequente aumento da concentração de CO₂ na atmosfera terrestre, especialistas preveem cenários preocupantes de aquecimento global e mudanças climáticas para o século atual. Ações urgentes devem ser tomadas para mitigar essas consequências decorrentes das emissões de CO₂ antropogênicas. Busca-se, portanto, soluções tecnológicas para reduzir a taxa de aumento da concentração desse gás na atmosfera. Entre elas, a captura de dióxido de carbono diretamente do ar se destaca pela possibilidade de não somente evitar aumentos de concentração, mas também de efetivamente contribuir para a diminuição deles pela retirada das moléculas de CO₂ já dispersas na atmosfera. Com o intuito de verificar o atual estado e estabelecer tendências futuras de mercado, o presente documento trata de um estudo de prospecção tecnológica sobre a captura do CO₂ do ar atmosférico seguindo o método *technology roadmapping*. Uma revisão bibliográfica das principais definições e conceitos envolvidos direta e indiretamente na temática estudada foi realizada, visando auxiliar o entendimento e interpretação das informações obtidas. Uma análise crítica do *roadmap* permitiu identificar os players envolvidos com a temática, desde os que realizam pesquisa acadêmica até os já atuantes no mercado, com liderança dos Estados Unidos e da China e destaque para alguns países europeus. Foram estabelecidos pelo método também os principais focos de estudo do tema, podendo-se assim realizar previsões da evolução temporal para as inovações que atingirão o nível comercial nos próximos anos em termos de insumos, processos, otimizações e aplicabilidade do produto. O material de captura do CO₂ foi um assunto muito visado tanto para curto quanto para longo prazo, assim como novos tipos de processos, aplicações do produto e a questão energética, que também atraem significativo interesse, indicando uma diversificação desses no futuro.

Palavras-chave: Captura de CO₂, Ar atmosférico, *Roadmap*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Perfil de emissões de gases do efeito estufa (GEE).	7
Figura 2: Histórico de emissões de gases do efeito estufa (GEE) nos Estados Unidos. 8	
Figura 3: Média mensal da concentração global de CO ₂	8
Figura 4: Taxa média de aumento anual da concentração de CO ₂	9
Figura 5: Esquema simplificado da captura de CO ₂ por pré-combustão.	10
Figura 6: Esquema simplificado da captura de CO ₂ por processo de oxi-combustão. .	12
Figura 7: Esquema simplificado da combustão com looping químico.....	13
Figura 8: Diagrama de sistema de captura de CO ₂ pós-combustão.....	15
Figura 9: Esquema simplificado de um processo de adsorção física de CO ₂	22
Figura 10: Necessidade energética de processos DAC por tecnologia e destinação do CO ₂	28
Figura 11: Modelo genérico para o <i>roadmap</i>	32
Figura 12: Formatos de roadmap que podem ser utilizados (a = camadas múltiplas; b = barras; c = tabelas; d = gráficos; e = figuras; f = fluxogramas).	33
Figura 13: Publicações/ano por palavra-chave para as bases Science Direct.	41
Figura 14: Publicações/ano por palavra-chave para a base Scopus.	42
Figura 15: Países com maior quantidade de publicações no período 2000-2022 pela base Scopus.	43
Figura 16: Publicações de patentes por ano e palavra-chave.	45
Figura 17: Países com maior quantidade de registro de propriedade intelectual por palavra-chave.	46
Figura 18: Número de patentes por país de origem do aplicante.	47
Figura 19: Número de players atuantes por país na área de captura de CO ₂ do ar atmosférico.	49
Figura 20: Classificação dos artigos nas taxonomias da análise a nível meso.....	53
Figura 21: Classificação das patentes publicadas nas taxonomias da análise a nível meso.....	54
Figura 22: Classificação dos <i>players</i> nas taxonomias da análise a nível meso.....	55
Figura 23: <i>Roadmap</i> tecnológico acerca da captura de CO ₂ atmosférico no estágio atual	60
Figura 24: <i>Roadmap</i> tecnológico acerca da captura de CO ₂ atmosférico a curto prazo	61
Figura 25: <i>Roadmap</i> tecnológico acerca da captura de CO ₂ atmosférico a longo prazo	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Fontes de emissões de gases de efeito estufa.....	5
Quadro 2: Palavras-chaves pesquisadas na etapa prospectiva.....	36
Quadro 3: Taxonomias definidas para análise a nível meso.....	37
Quadro 4: Subcategorias definidas para análise a nível micro.....	38
Quadro 5: Descrição dos <i>players</i> atuantes no mercado.....	48
Quadro 6: Título, ano e players dos artigos selecionados.....	50
Quadro 7: Título, ano e players das patentes selecionadas.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de Aquecimento Global de alguns GEEs.	6
Tabela 2: Número de artigos encontrados por palavra-chave e base científica.....	41
Tabela 3: Número de patentes publicadas encontradas por palavra-chave.	44
Tabela 4: Classificação dos artigos nas subcategorias da análise a nível micro.....	56
Tabela 5: Classificação das patentes publicadas nas subcategorias da análise a nível.	57
Tabela 6: Classificação dos players nas subcategorias da análise a nível micro.	58

1. INTRODUÇÃO

A concentração de dióxido de carbono na atmosfera já é mais de 50% superior à dos níveis pré-industriais, e a tendência atual é de que aumente ainda mais a taxas aceleradas. Esse cenário é motivo de grande preocupação pois o CO₂ é o principal gás de efeito estufa e, portanto, um dos maiores contribuintes para o aquecimento global. Este pode causar, e já causa, consequências severas para o planeta e para o ser humano (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017). O relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) afirma que a temperatura média global provavelmente irá aumentar 1,5°C nas próximas duas décadas (IPCC, 2021). Como o aumento da concentração de CO₂ decorre principalmente de emissões de atividades humanas, é necessário que ações urgentes sejam tomadas para reverter esse quadro (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017).

O relatório do IPCC (2018) também indica que apenas reduzir emissões já não é suficiente para evitar o aquecimento global exacerbado e seus posteriores efeitos no clima. O relatório conclui que, em adição a essas medidas, estratégias para remover o CO₂ diretamente da atmosfera serão necessárias, e que o mundo deve remover 2–20 gigatoneladas de CO₂ atmosférico anualmente até 2050, o que provavelmente irá requerer um portfólio amplo de abordagens. Dentre elas, pode-se citar a expansão e restauração de florestas, gerenciamento de solo, reforço do intemperismo e tecnologias de captura direta do ar. Cada uma tem suas vantagens e desvantagens, sendo possível utilizar muitas delas de forma complementar (WORLD RESOURCES INSTITUTE, 2018).

As tecnologias de captura direta do ar em especial são consideradas bastante atrativas como solução para a redução de carbono atmosférico. Apesar de alguns aspectos ainda necessitem de melhorias, elas apresentam vantagens como flexibilidade de localização e maior capacidade de remoção de CO₂ em comparação com outros métodos (BACIOCCHI et al., 2006).

Assim sendo, o presente trabalho se propõe a realizar uma prospecção das tecnologias de captura de CO₂ atmosférico por meio de levantamento bibliográfico e esquematização das informações obtidas na forma de *roadmap* tecnológico, visando identificar o cenário atual dessa tecnologia e suas perspectivas futuras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Dado o contexto de aumento de dióxido de carbono na atmosfera pela ação humana e consequente necessidade de reverter esse atual padrão, o presente estudo visa realizar uma prospecção tecnológica esquematizada na forma de um *roadmap*, de forma a apresentar as tendências de desenvolvimento tecnológico sobre a captura de CO₂ do ar atmosférico.

2.2. Objetivos específicos

Esse estudo possuiu os seguintes objetivos específicos:

- i. Realizar pesquisa bibliográfica sobre a problemática ambiental do CO₂ e sobre as ferramentas propostas para captura desse gás do ar atmosférico;
- ii. Realizar a análise pré-prospectiva e prospectiva para aquisição e organização das informações visando elaborar o *roadmap* na etapa pós-prospectiva;
- iii. Construir o *roadmap* sobre as tecnologias de captura de CO₂ atmosférico de forma a identificar as instituições envolvidas com essa temática e suas respectivas tecnologias;
- iv. Estimar as tendências mercadológicas a curto, médio e longo prazo com base nos resultados do *roadmap*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão abordados os dados, conceitos e definições mais relevantes relacionadas com o aumento da concentração atmosférica de CO₂ e os métodos propostos para captura desse gás.

3.1. Efeito estufa e consequências

O efeito estufa é definido como o efeito de impacto sobre a taxa de aquecimento da atmosfera gerado pela interação de todos os seus componentes que fazem absorção de raios infravermelhos com a radiação terrestre. A radiação solar é incidida sobre a Terra, passando pela atmosfera até chegar à superfície. Ao atingi-la, parte da energia é absorvida e parte é refletida em direção ao espaço. Neste momento, gases de efeito estufa, nuvens e aerossóis presentes na atmosfera absorvem parte da radiação refletida pelo solo. A quantificação do impacto de cada componente pode ser feita pela comparação de seu impacto causado pela interação com radiação infravermelha ou solar por absorção, dispersão e emissão relativa a uma atmosfera idêntica exceto pela ausência do constituinte (IPCC, 2013).

A atmosfera é composta principalmente por oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂), tendo também argônio (Ar), vapor d'água e traços de outros gases. Gases somente absorvem e emitem frequências específicas de radiação infravermelha, e o fazem somente se a molécula possuir modos de vibração que causem assimetria em seu campo elétrico ao absorver a energia. Tanto O₂ quanto N₂, os componentes presentes em maior quantidade, são moléculas diatômicas simétricas homonucleares, sem qualquer forma de assimetria, e por isso não contribuem para a absorção e retenção da energia refletida pela superfície terrestre. O efeito estufa então é causado principalmente pelos gases presentes em quantidades muito pequenas, chamados gases de efeito estufa, que são aqueles capazes de absorver a energia radiante do espectro do infravermelho. São alguns exemplos destes o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), vapor d'água (H₂O), óxido nitroso (N₂O), clorofluorcarbonetos (CFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF₆) (ARCHER, 2011). Em termos quantitativos, O₂ e N₂ juntos representam mais de 99% em volume da composição da atmosfera seca (20,95 e 78,08% molar ou por volume). Dentre os menos de 1% restantes, 0,93% é de argônio, que também não causa impacto, e o restante inclui, mas não é composto exclusivamente, de gases de efeito estufa (Tan, 2014). Deve-se atentar, porém, que esses valores não consideram o vapor d'água, que é o gás de efeito estufa (GEE) mais abundante, por estar representado em base seca.

Este tem variação de 0 a 4% do total da atmosfera, com flutuações de concentração no tempo e no espaço (MILLER, 2015).

Chen, Suzuki e Lackner (2017) ressaltam que este efeito ocorre naturalmente, já que a atmosfera terrestre possui fontes de vários dos componentes que retêm a energia solar independentemente da intervenção humana. De fato, este fenômeno é muito importante para o surgimento e continuidade da vida na Terra, já que mantém a temperatura média global na superfície a aproximadamente 15°C, em comparação com os 18°C negativos (LINDEN, 2005) esperados pelo equilíbrio térmico da irradiação do Sol e a perda radiativa para o espaço caso o efeito não ocorresse. O efeito estufa ocorre principalmente devido ao vapor d'água na atmosfera.

Ao longo dos últimos milhões de anos, a Terra passou por diversos períodos mais frios ou mais quentes. O clima pode ter flutuações por uma variedade de fatores naturais. (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017). Existem fatores independentes da ação humana que afetam a temperatura média superficial global da Terra, como atividades solar e vulcânica, movimentos de placas tectônicas e composição físico-química da atmosfera. Estes são complexos e inconstantes (SILVA; DE PAULA, 2009).

A situação que leva à problemática atual de aquecimento global, porém, se deve ao chamado efeito estufa exacerbado, ou antropogênico. Um aumento da concentração dos gases de efeito estufa causado pela atividade humana contribui para um forçamento radiativo instantâneo e, portanto, aumenta a magnitude do efeito ocorrido naturalmente (IPCC, 2013). De acordo com Chen, Suzuki e Lackner (2017), forçamento radiativo é definido como a mudança de fluxo de energia, isto é, a diferença entre a energia solar que entra na Terra e é absorvida por esta, e a energia que sai em direção ao espaço. Um forçamento positivo, ou seja, casos em que há maior entrada do que saída de energia levam a um aumento da temperatura do planeta, o chamado aquecimento global. O CO₂ antropogênico emitido e identificado como o principal causador do forçamento vem sendo acumulado desde a Revolução Industrial.

Não apenas a atividade humana contribui para o aumento de CO₂ na atmosfera pelas suas emissões, ela também intervém na capacidade de absorção e sequestro de carbono de sumidouros naturais como florestas e oceanos (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017).

Tan (2014) cita seis principais gases de efeito estufa que são foco de discussões em negociações internacionais de mudança climática: CO₂, N₂O, CH₄, hidrofluorcarbonetos (HFC), perfluorcarbonetos (PFC), e hexafluoreto de enxofre (SF₆). Os três primeiros têm ocorrência natural no planeta, sendo emitidos para e removidos da atmosfera por processos naturais da Terra, mas tem suas emissões

potencializadas pelas ações humanas. Os outros três, porém, resultam exclusivamente de ação humana (MILLER, 2015).

No Quadro 1 pode-se observar algumas fontes de emissões naturais e antropogênicas de cada um dos principais gases citados.

Quadro 1: Fontes de emissões de gases de efeito estufa (GEE).

Fonte: Elaboração própria com dados de MILLER (2015).

GEE	Fontes naturais	Fontes ação humana (Miller)
CO ₂	Respiração e decomposição de seres vivos Queimadas naturais Erupções vulcânicas	Combustão de carvão, petróleo, gás natural, resíduos sólidos e madeira Reações químicas (ex: produção de cimento) Mudança de uso da terra
CH ₄	Decomposição anaeróbica de matéria orgânica em sistemas biológicos	Aterros sanitários Sistemas de petróleo e gás Minas de carvão Agricultura
N ₂ O	Processos microbianos (nitrificação e desnitrificação do solo)	Fertilizantes Queima de combustíveis fósseis e de biomassa Processos industriais e de gestão de resíduos (ex: produção de ácido nítrico e nylon)
HFC, PFC, SF ₆	Não há	Gases fluoretados industriais Substituto de CFCs Produção de semicondutores

A cada gás de efeito estufa é atribuído um fator, o Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential* - GWP), que é definido como o forçamento radioativo acumulado e indica sua contribuição relativa para o aquecimento global por unidade de massa ao longo de um determinado período de tempo. Os gases não contribuem igualmente para este efeito, e por isso essa medida de quantificação é necessária.

O gás carbônico, por exemplo, tem GWP de 1 (adimensional), é utilizado como base, com outros GEEs possuindo GWPs de valores superiores devido a uma maior longevidade e comportamento de absorção radioativa na atmosfera. (TAN, 2014; MILLER, 2015). Compostos como o argônio e compostos orgânicos voláteis (COVs) tem GWP igual a zero, pois não são gases de efeito estufa. Os valores de GWP padrões e mais utilizados, inclusive por agências reguladoras, consideram apenas impactos diretos, apesar de existirem impactos indiretos (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017;

MILLER, 2015). Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível observar alguns desses valores.

Tabela 1: Potencial de Aquecimento Global (GWP) de alguns gases de efeito estufa (GEE).

Fonte: adaptado de TAN (2014).

GEE	GWP (adimensional)
CO ₂	1
CH ₄	21
N ₂ O	310
HFC	140-11700
PFC	7400
SF ₆	23900

Isso significa, por exemplo, que o metano é capaz de absorver e segurar 21 vezes mais calor do que o seu correspondente em massa do gás carbônico. Vale ressaltar que estes valores podem variar dependendo dos parâmetros usados, como a duração do período considerada (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017; MILLER, 2015).

De forma análoga, pode-se utilizar o conceito de CO₂ equivalente (CO₂ eq) para expressar a quantidade relativa de CO₂ que seria necessário emitir para que haja o mesmo impacto no efeito de retenção de calor que uma dada quantidade de outro GEE em um determinado período de duração. A unidade de medida é dada em teragrama (Tg), ou um milhão de toneladas. O cálculo é feito pelo produto entre a massa do gás e seu GWP, como mostrado na

$$CO_{2_{eq}}(Tg) = GWP \times \text{massa do GEE (Tg)} \quad (1) \quad (\text{CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017; MILLER, 2015}).$$

(1)

Voltando

Apesar

Embora

Para

Pela

O

Além

Logo,

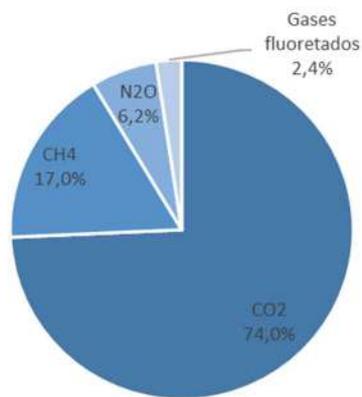
3.2. Panorama atual de emissões

De
Os

Figura 1, com dados globais de 2019 em CO₂ eq.

Figura 1: Perfil de emissões de gases do efeito estufa (GEE).

Fonte:



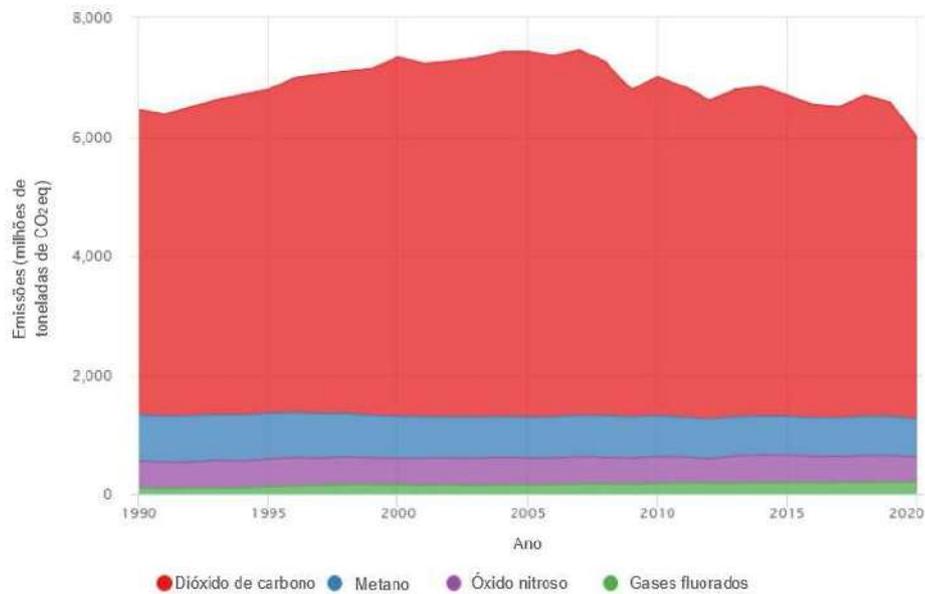
A

Em

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a tendência de emissões de GEEs ao longo do tempo (1990-2020) nos EUA, em CO₂ eq.

Figura 2: Histórico de emissões de gases do efeito estufa (GEE) nos Estados Unidos.

Fonte:



Pode-se observar que o CO₂, além de ser o gás mais emitido, é o que tem maior variação ao longo dos anos, enquanto os outros permanecem bastante constantes. Eventos mundiais impactantes tendem a causar diminuições temporárias nas emissões, como após a crise financeira de 2009 e a pandemia de 2020. A tendência geral, porém, é de aumento da concentração atmosférica de CO₂ e de sua taxa de crescimento anual, como ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 3: Média mensal da concentração global de CO₂.

Fonte:

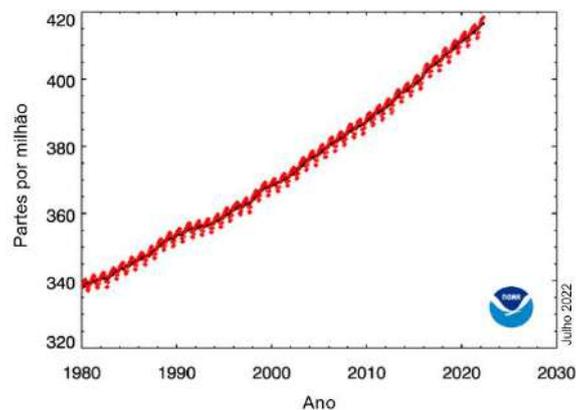
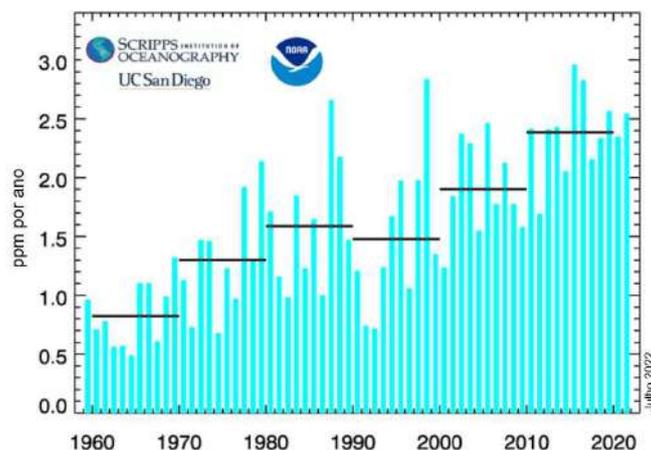


Figura 4: Taxa média de aumento anual da concentração de CO₂.

Fonte:



É

Outra

De

Em

3.3. Tecnologias de captura e armazenamento de carbono

Como

O

Faz-

Algumas

Outra

Rackley

- A partir de correntes puras, ou quase puras, de CO₂ provenientes de processos industriais existentes ou adaptados para gerar esse tipo de gás. Por exemplo: processos de oxidação em usinas de energia e gaseificação de combustíveis (pré-combustão) estariam inclusos.
- Concentração da corrente de emissão de carbono de um processo industrial a uma corrente pura ou quase pura em CO₂. Por exemplo: separação de CO₂ de uma corrente de gás de combustão de indústria de produção de cimento (pós-combustão)
- Captura direta do ar, transformando em uma corrente pura de CO₂ ou em algum produto quimicamente estável. Por exemplo: sorção de CO₂ em matriz sólida de CaO, produzindo CaCO₃ estável.

Nesse

As
Do
Abaixo

3.3.1. Sistemas para captura de CO₂

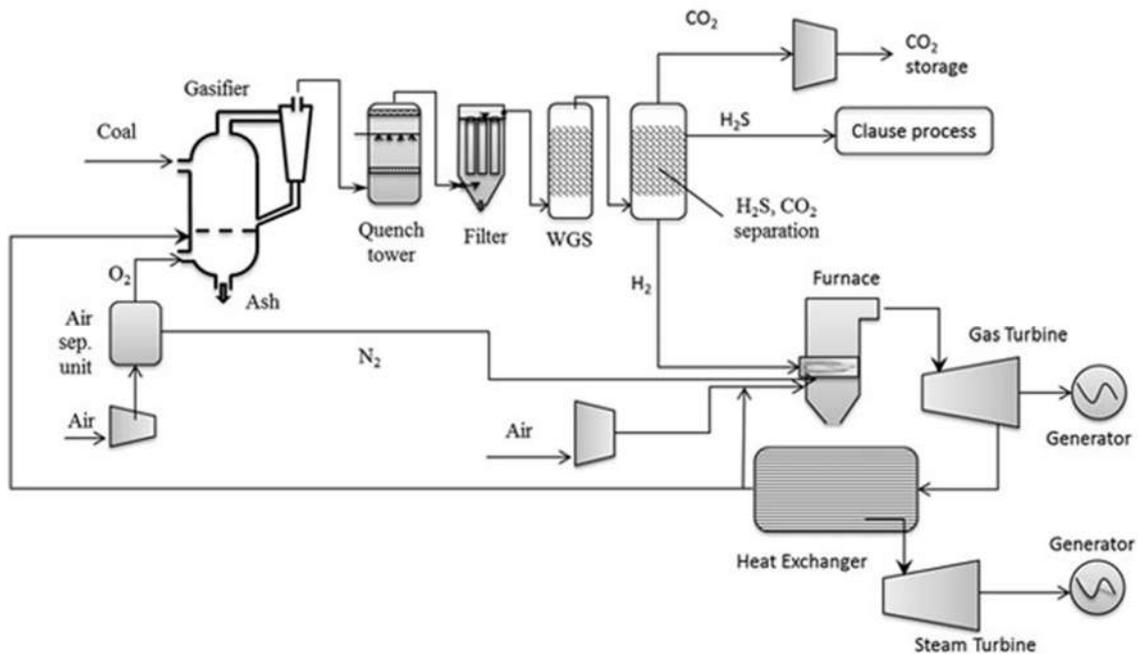
3.3.1.1. Sistema de captura pré-combustão

Na

O processo de captura pré-combustão é comumente associado ao ciclo combinado com gaseificação integrada (*Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC*) em usinas de produção de energia. De forma resumida, faz-se a oxidação parcial do combustível fóssil gerando gás de síntese em temperatura e pressão apropriados, seguido de reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift – WGS*). Ocorre então a purificação do gás, onde o CO₂ e outras impurezas são removidos. Um esquema simplificado do processo com captura de CO₂ pré-combustão por IGCC pode ser observado na Figura 5 (TAN, 2014).

Figura 5: Esquema simplificado da captura de CO₂ por pré-combustão.

Fonte:

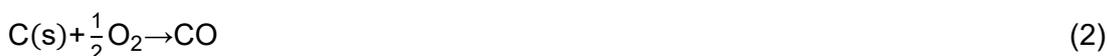


O

As reações simplificadas em caso de combustíveis sólidos, muito utilizados na prática, são apresentadas nas Equações

$$\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$$

(2 até

$$\text{C(s)} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$$


Apesar de o gás de síntese poder ser queimado diretamente para produção de energia pela conversão de CO a CO₂, a reação de WGS é necessária para facilitar a captura de carbono pré-combustão. Essa reação de deslocamento gás-água ocorre conforme a

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$$

(4 (TAN, 2014):



O CO produzido pela oxidação parcial é convertido a CO₂ gerando também H₂. O hidrogênio será utilizado para a produção de energia, enquanto o CO₂ pode ser capturado (TAN, 2014).

Frações molares típicas após ambos os processos citados acima são 37,7% de CO₂, 55,5% de H₂ e 1,7% de CO. A alta concentração de CO₂ favorece uma captura mais efetiva deste, realizado mais comumente por múltiplas unidades de remoção de CO₂ para maior eficiência. Após a retirada de CO₂ e impurezas, o gás hidrogênio pode ser queimado para gerar energia com uma menor emissão de carbono (TAN, 2014).

Goel, Sudhakar e Shahi (2018) citam algumas vantagens do uso deste processo: menor custo pela baixa quantidade de solvente necessária, componentes inorgânicos são aprisionados em forma inerte de cinzas e redução de 30% do consumo de água e de 50% de resíduo sólido do que tecnologias convencionais de carvão.

3.3.1.2. Sistema de captura durante a combustão

Esse tipo de abordagem possui subdivisões que serão detalhadas abaixo.

a) Processo de Oxi-combustão

Este método já foi demonstrado na indústria de produção de aço (SURAMPALLI et al., 2015).

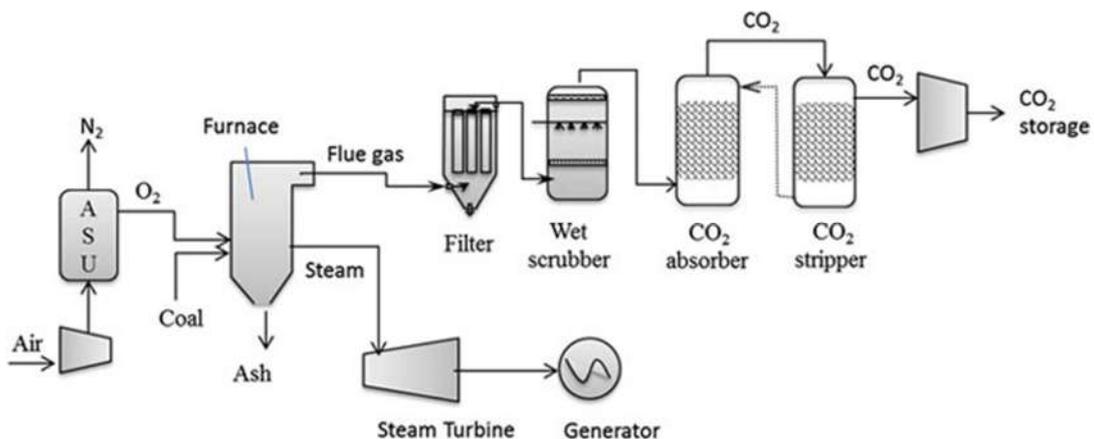
A captura de carbono em combustão é realizada principalmente pela queima de combustível em atmosfera de oxigênio puro. Pode-se utilizar carvão, biomassa ou gás natural como combustível e os principais produtos dessa reação são CO₂ e água,

podendo ter quantidades pequenas de SO₂, NO_x e outros dependendo da composição da matéria prima inserida no sistema. Diferente das combustões convencionais, a tecnologia de oxí-combustão utiliza oxigênio puro (cerca de 95% de O₂) em vez de ar como oxidante, eliminando a maior parte do nitrogênio durante a reação e da posterior separação (TAN, 2014), conforme as equações 6 e 7 (CLIMATE SCIENCE, 2022). Elas mostram as reações de combustão convencionais e de oxí-combustão, respectivamente, sendo o C_xH_y referente ao combustível.



Um esquema simplificado do processo de oxí-combustão com captura de CO₂ é mostrado na Figura 6.

Figura 6: Esquema simplificado da captura de CO₂ por processo de oxí-combustão. Fonte: TAN (2014).



Embora o processo apresente algumas desvantagens como necessidade de caldeira com materiais especiais resistentes a altíssimas temperaturas, custos extras para produção de oxigênio puro em unidades de separação de ar e corrosão devido à alta concentração de SO_x em caso de combustíveis contendo enxofre, ele pode ser vantajoso pela simplicidade da captura do carbono após a combustão. Por conter pequenas quantidades de N₂ e NO_x, a composição do gás efluente é principalmente de CO₂ e H₂O. Após retirada de fuligem e SO₂, o CO₂ pode ser facilmente separado do vapor d'água por condensação e remoção deste no estado líquido, permanecendo o CO₂ em alta concentração no estado gasoso (TAN, 2014).

Uma parte do gás de combustão, rico em CO₂, pode ser retornado ao processo e misturado com o O₂ puro para diluí-lo, de forma a controlar a temperatura de chama e

reduzi-la a níveis mais próximos da combustão tradicional a ar. Isso permite o uso de equipamentos convencionais de combustão e geração de energia (ZHENG, 2011).

A unidade de captura do CO₂ é compreendida por processo de múltiplos estágios de compressão e resfriamento do gás, no qual o gás de combustão é seco e impurezas como oxigênio, nitrogênio e argônio são separados do CO₂ (ZHENG, 2011).

Além de um gás de combustão rico em CO₂ pronto para captura e da redução de NO_x gerado, Goel, Sudhakar e Shahi (2018) ainda citam a redução de 75% de massa e volume do gás de combustão, podendo assim reduzir o tamanho do equipamento para tratamento deste, e minimização da perda de calor como vantagens do processo.

b) Processo de looping químico (*Chemical-Looping Combustion* – CLC)

A combustão com loop químico é similar ao processo de oxi-combustão descrito anteriormente no sentido de evitar a introdução de nitrogênio proveniente do ar no gás efluente, gerando correntes concentradas de CO₂, fazendo dela uma tecnologia atrativa para o propósito de captura de carbono. A tecnologia, porém, tem a vantagem de não necessitar de unidades de geração de O₂ puro já que utiliza um intermediário para introduzir e transferir o oxigênio no reator de combustão (MILLER, 2015; TAN, 2014).

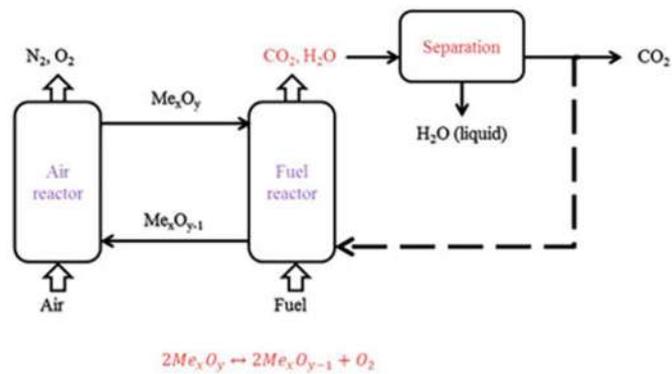
O processo tem como componente chave o carreador de oxigênio, um óxido de metal sólido de fórmula (Me_xO_y) que funciona como o intermediário. Este carreador é reduzido em uma etapa ao reagir com o combustível, formando Me_xO_{y-1} (reação direta como mostrado na equação 8), e oxidado em uma etapa seguinte ao reagir com o ar (reação inversa, como mostrado na equação 9), reconstituindo-o à sua forma original e desta forma completando o chamado loop (TAN, 2014).



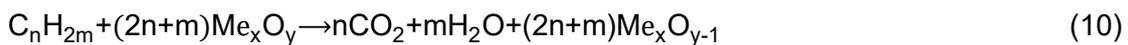
Na Figura 7 é apresentado um diagrama esquemático do processo de combustão com looping químico.

Figura 7: Esquema simplificado da combustão com looping químico.

Fonte: TAN (2014).

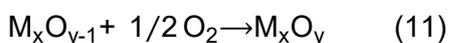


No reator de combustível ocorre a etapa de redução. O combustível é oxidado por combustão ao reagir com o oxigênio (O_2) liberado a altas temperaturas em atmosfera redutora pelo óxido de metal. Desta forma, evita-se contato direto entre o combustível e o ar. Como produto, obtém-se CO_2 concentrado e H_2O , além do óxido em sua forma reduzida Me_xO_{y-1} . A reação desta etapa pode ser observada na Equação 10 (MILLER, 2015):



A corrente gasosa pode ser purificada, separando a água, que sai em estado líquido. O CO_2 pode então ser comprimido e enviado para armazenamento. O carreador de oxigênio, agora esgotado, é enviado para um segundo reator (MILLER, 2015; RACKLEY, 2010).

No reator de ar ocorre a etapa de oxidação. O óxido de metal recirculado da primeira etapa (Me_xO_{y-1}) reage com o O_2 , que o reoxida e assim é regenerado. A reoxidação captura o oxigênio diretamente do ar que entra no reator, e por isso evita a necessidade de uma custosa unidade de separação de ar (RACKLEY, 2010). A reação desta etapa é como apresentada na Equação 11 (MILLER, 2015):



O gás efluente deste reator é composto por ar com quantidades reduzidas de oxigênio, e pode, portanto, ser emitido sem impactos negativos para o meio ambiente. O carreador de oxigênio regenerado pode ser enviado novamente para o reator de combustível para iniciar um novo ciclo (TAN, 2014).

São considerados comumente combustíveis gasosos como o metano, mas princípios similares podem ser aplicados para vapores de combustíveis líquidos e voláteis liberados por combustíveis sólidos (TAN, 2014).

Para os óxidos de metais carreadores de oxigênio, é necessário que possuam uma pressão parcial de equilíbrio com o oxigênio a temperaturas de combustão (800-1200°C) adequadas. Alguns exemplos desses incluem CuO/Cu₂O, Mn₂O₃/ Mn₃O₄ e Co₃O₄/CoO, e a temperatura de operação do processo vai depender do material escolhido (TAN, 2014).

A seleção do carreador de forma a resistir a vários ciclos sem perda de performance é um dos maiores desafios da tecnologia (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018).

Rackley (2010) e Miller (2015) apontam que o processo de loop químico pode ser aplicado também em sistemas de captura de CO₂ pré-combustão, onde pode ser usado para fornecer oxigênio para a gaseificação, por um loop com carreador de oxigênio e um outro loop para retirada de CO₂ por absorção no sólido com carreador de carbono. Este libera o CO₂ quase puro na regeneração por calcinação.

3.3.1.3. Sistema de captura de pós-combustão

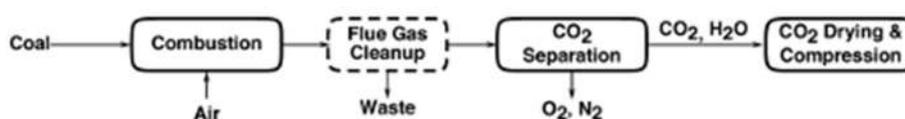
A captura de carbono pós-combustão envolve principalmente a captura de CO₂ de correntes de gás de combustão em fontes fixas como usinas de energia elétrica e plantas industriais. As tecnologias tendem a ser mais complexas em comparação com as tecnologias de sistemas de pré-combustão e durante a combustão por lidarem com maior quantidade de contaminantes provenientes da combustão a ar. Além disso, o gás de combustão contém nitrogênio, de forma que a concentração de CO₂ é mais baixa do que vista anteriormente. A tecnologia em pós-combustão então precisa ser capaz de fazer a captura do gás a pressões parciais mais baixas para ser efetiva. Em compensação, ela tem a vantagem de maior flexibilidade, já que pode ser adicionada a plantas já existentes sem grandes modificações (TAN, 2014).

Um esquema simplificado de um sistema de captura pós-combustão pode ser observado na

Figura 8.

Figura 8: Diagrama de sistema de captura de CO₂ pós-combustão.

Fonte: MILLER (2015).



De forma geral, a corrente que sai da combustão precisa de um pré-tratamento antes de seguir para a etapa de separação de CO₂, sendo mais ou menos rigoroso dependendo do processo de captura escolhido, tendo vários disponíveis em escala comercial. Após a separação, os gases passam por novos processos de secagem e compressão para obter CO₂ puro ou quase puro.

Goel, Sudhakar e Shahi (2018) citam a absorção química e/ou física, a adsorção física e a separação por membrana como os métodos tipicamente disponíveis para a captura de CO₂ em sistemas pós-combustão.

Tan (2014) considera a captura de CO₂ do ar ambiente como um processo de sistema pós-combustão, apesar de ocorrer em condições diferentes das da captura em correntes industriais, como temperatura inferior.

3.3.2. Tecnologias de separação de gases

A seguir algumas das tecnologias existentes para realizar os processos de captura de CO₂ estão descritas em mais detalhes. Elas realizam a separação do CO₂ em uma corrente de mistura de gases, não necessariamente sendo atrelado somente a um único tipo de sistema de captura dentre os apresentados no item anterior. Por exemplo, Miller (2015) afirma que para sistemas pré-combustão, as tecnologias de captura de CO₂ mais comuns incluem a absorção física, adsorção física e membranas inorgânicas. Já para sistemas pós-combustão, a absorção química, adsorção química, membranas orgânicas e outras, incluindo mineralização e redução biológica, são as mais usadas.

3.3.2.1. Processos de Absorção

Na absorção, o componente absorvido entra na massa do solvente e forma uma solução. A absorção pode ser química ou física (RACKLEY, 2010).

Este é um processo em que há a absorção do CO₂ em um solvente líquido, tendo reação entre o CO₂ gasoso (sorbato) e um componente da fase líquida e formando um produto ligado quimicamente (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018; SURAMPALLI et al., 2015). O perfil geral de carregamento de solvente é inversamente proporcional à pressão parcial de forma não-linear, com uma queda abrupta no ponto de saturação. A regeneração é realizada por aquecimento (SURAMPALLI et al., 2015). Baixa pressão e baixa temperatura são condições adequadas para processos de absorção química de CO₂ (TAN, 2014).

Rackley (2010) afirma que a absorção química é uma tecnologia especialmente adequada para a captura de CO₂ a baixas pressões parciais, sendo as soluções de amina e carbonato os solventes mais prevalentes. Goel, Sudhakar e Shahi (2018) citam a captura de CO₂ por absorção química usando aminas como sendo o método mais utilizado na prática atualmente.

Existem diversas formas de realizar este tipo de processo. A seguir estão descritos alguns deles.

a) Absorção Química

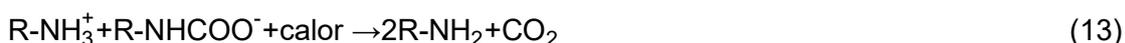
- Absorção em aminas

As aminas são compostos derivados da amônia (NH₃). Podem ser primárias, secundárias ou terciárias dependendo se tem um, dois ou três de seus hidrogênios substituídos por componentes orgânicos ou outros substituintes (RACKLEY, 2010; TAN, 2014).

A amina mais utilizada para captura de CO₂ é a etanolamina (monoethanolamine – MEA), amina primária de fórmula NH₂CH₂CH₂OH. É uma base fraca em solução aquosa e reage com o CO₂ formando carbamato de acordo com a reação exotérmica dada pela Equação 12. R representa o substituinte etanol (RACKLEY, 2010).



A Equação 13 mostra a reação reversa para recuperar o CO₂ do solvente, regenerando-o, ocorre pela aplicação de calor (RACKLEY, 2010):



De forma análoga ao MEA, o solvente dietanolamina (ou Diethanolamine – DEA) de fórmula C₄H₁₁NO₂ (R¹=R²=etanol) também reage com o CO₂, conforme a Equação 14 (RACKLEY, 2010):



A metildietanolamina (ou methyl-diethanolamine – MDEA), com R¹=R²=etanol, R³=metil, tem reação com CO₂ descrita pela Equação 15 (RACKLEY, 2010):



As aminas primária e secundária realizam reação direta com o CO₂ e necessitam de 2 mols de solvente para cada mol de CO₂. Já as terciárias promovem hidrólise do CO₂ para formar bicarbonato e amina protonada em reação equimolar mais lenta (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018).

A remoção de CO₂ ocorre por transferência de massa gás-líquido, e a condição de reação é obtida pela mistura forçada da corrente contendo CO₂ e o solvente (SURAMPALLI et al., 2015).

Em um processo típico com MEA, o mais comumente usado, a lavagem do gás é feita por absorção seletiva de CO₂ em uma coluna de absorção, com o gás entrando no fundo em temperaturas de 40-60°C e uma solução de MEA 20-30% no topo. O solvente rico em CO₂ sai no fundo e segue para a regeneração em um *stripper* (TAN, 2014). MEA é regenerado por uma corrente de vapor aquecido em fluxo contrário que separa o CO₂ do solvente. Em seguida, a mistura é resfriada, condensando a água e a separando (TAN, 2014; SURAMPALLI et al., 2015). A recuperação do CO₂ do solvente pode chegar a 98%. A corrente de CO₂ obtida é altamente concentrada, chegando a mais de 99%, e o solvente pode voltar para a primeira etapa (SURAMPALLI et al., 2015).

Em termos de escolha do solvente, Tan (2014) define três fatores chave: taxa de reação, energia de regeneração e capacidade de carga. O MEA, amina primária, confere maior taxa de reação, seguido da secundária e por último a terciária. A ordem se inverte, porém, se for desejado priorizar uma baixa energia necessária para regeneração e maior capacidade de carga. Uma mistura de mais de um tipo pode ser realizada para combinar as vantagens de cada uma (RACKLEY, 2010).

Maiores taxas de reação e capacidade de carga da mistura levam a uma menor taxa de solvente utilizada em comparação com o uso de apenas um tipo de amina, parâmetro fundamental para a viabilidade econômica de processos de absorção química (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018).

Uma das desvantagens do uso desse tipo de solvente é sua sensibilidade à presença de oxigênio, quando sofrem desaminação oxidativa e levando à formação de compostos como ácido fórmico e NH₃. SO₂ e NO₂ também reagem com o solvente de amina, formando sais termicamente estáveis e causando a perda de capacidade de absorção (SURAMPALLI et al., 2015; RACKLEY, 2010).

Há uma outra categoria, as aminas com impedimento estérico. Elas também podem ser primárias, como a 2-amino-2-metil-1-propanol (2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP) ou secundárias, como a diisopropanolamina (diisopropanolamine, DIPA). Como vantagem, possuem alta cinética de reversibilidade com CO₂ e maior estabilidade do que aminas convencionais e podem fazer parte de misturas (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018).

Processos de absorção com MEA já são largamente utilizados, sendo uma tecnologia bem estabelecida há décadas (SURAMPALLI et al., 2015).

- Absorção baseada em carbonato

Sistemas baseados em carbonato utilizam soluções de carbonato de potássio (K₂CO₃) aquosas como absorvente químico (RACKLEY, 2010). Este sorvente, aquecido, entra em contato com o gás e reage seletivamente com CO₂, formando bicarbonato de potássio (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018). A reação ocorre em duas etapas e pode ser observada nas Equações 16 e 17 (TAN, 2014):



O sorvente pode ser regenerado por aquecimento, liberando CO₂ gasoso, e enviado novamente para a etapa de absorção. Em comparação com sistemas baseados em amina, essas reações têm a vantagem de uma menor necessidade de energia para a dessorção. Como desvantagem, pode-se citar a necessidade de alta pressão parcial de CO₂, formação de espuma e corrosão. O processo é aplicado tipicamente para tratamento de gás natural, purificação de gases de reciclo em unidades de óxido de etileno e em plantas de amônia (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018; RACKLEY, 2010).

Outra forma é proposta com base na aceleração de um processo natural de remoção de CO₂ que ocorre no ciclo do carbono. Em um reator, a corrente gasosa da qual deseja-se retirar o CO₂ é passada por um leito contendo calcário (CaCO₃) triturado, constantemente molhado com água. O calcário reage de forma equimolar com a água e o CO₂ obtendo bicarbonato de cálcio (Ca(HCO₃)₂) como pode ser observado nas Equações 18 e 19 (TAN, 2014):



O sorvente não é regenerado, mas a corrente efluente pode ser descartada no oceano, sendo inclusive ambientalmente benéfico para combater a acidificação deste. O processo é utilizado em usinas de energia, para gases de combustão de plantas de cimento (RACKLEY, 2010; TAN, 2014).

- Absorção em NH₃ aquosa

Utiliza-se amônia aquosa (NH₃) ou derivados (NH₄⁺) para realizar a lavagem de gases. Em um processo típico, o sorvente entra no topo de uma torre de absorção, se misturando em contracorrente com a corrente gasosa em um leito recheado, onde reage com CO₂ e H₂O (TAN, 2014) como mostrado na Equação 20 (SURAMPALLI et al., 2015):



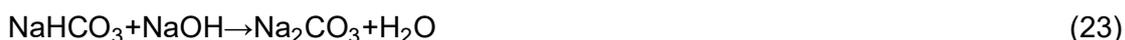
O processo ocorre a baixas temperaturas (0-10°C), o que permite alta capacidade de absorção e reduz a emissão da amônia. Como produto da reação obtém-se bicarbonato de amônio. A reação é reversível, e, portanto, o sorvente pode ser regenerado (TAN, 2014). A regeneração ocorre a temperaturas de 120°C e 20 bar para gerar correntes de CO₂ com alta pressão e baixas concentrações de NH₃ (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018). O sorvente de amônia aquosa é capaz de atingir uma eficiência de remoção de CO₂ de até 99% (SURAMPALLI et al., 2015).

Como vantagem, pode-se citar a possibilidade de tratamento de CO₂ com baixas pressões parciais, menos energia necessária do que processo convencionais com MEA (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018), além de não sofrer degradação durante a absorção/dessorção e tolerância a oxigênio (SURAMPALLI et al., 2015). Porém, o sorvente carregado com CO₂ possui maior corrosividade comparado a processos com base em carbonato e alcanolaminas (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018).

- Absorção em Hidróxido de sódio

Essa tecnologia de captura de CO₂ se baseia no uso de NaOH como absorvente. No processo, uma corrente contendo CO₂ entra em uma torre vazia ou de leito recheado, onde contacta e reage com o solvente (RACKLEY, 2010), conforme Equações 21 a 23 (TAN, 2014):





A quantidade relativa de NaHCO_3 e Na_2CO_3 produzidos nessa etapa depende do pH do meio (TAN, 2014).

Em um caustificador, CaO ou Ca(OH)_2 podem então ser adicionados para realizar a recuperação do NaOH (RACKLEY, 2010), conforme as Equações 24 e 25 (TAN, 2014):



O Na_2CO_3 é convertido a CaCO_3 , e este pode ser enviado a um calcinador, de forma a recuperar o CaO e liberar o CO_2 puro para armazenamento ou outras aplicações (RACKLEY, 2010). A calcinação requer alto gasto de energia, dificultando a viabilidade econômica (TAN, 2014).

b) Absorção Física

A absorção física ocorre pela retirada de CO_2 de uma corrente gasosa por um solvente orgânico ou inorgânico sem qualquer interação química. É utilizada principalmente para separação de CO_2 a altas pressões, de forma a aumentar a solubilidade do solvente (TAN, 2014).

O CO_2 é solubilizado no líquido absorvente (por exemplo, água e solventes físicos especiais), não reagindo com este (GOEL; SUDHAKAR; SHAHI, 2018). A concentração de equilíbrio líquido-vapor de CO_2 no solvente é diretamente proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa acima do solvente, como determinada pela lei de Henry, de forma que esta dita a capacidade do processo para remoção de CO_2 (TAN, 2014). A constante de proporcionalidade (constante de Henry) é dependente da temperatura (SURAMPALLI et al., 2015). Os parâmetros que beneficiam o processo de remoção de CO_2 então são a sua alta pressão parcial para melhor capacidade, e uma baixa temperatura para uma melhor economia e eficiência (TAN, 2014; SURAMPALLI et al., 2015).

O solvente escolhido deve preferencialmente ter uma solubilidade de CO_2 alta a um custo adequado, sendo o metanol considerado um solvente efetivo a baixas temperaturas (TAN, 2014).

Uma vantagem da absorção física em relação à química é a quantidade de energia necessária para realizar a regeneração do solvente ser muito menor, com processos de absorção-dessorção por oscilações de temperatura e pressão

(TSA e PSA), já que a absorção física tem ligação muito mais fraca do que a química (TAN, 2014; SURAMPALLI et al., 2015). A desvantagem, porém, é que o método não é economicamente viável para gases com baixa pressão parcial, sendo o uso direcionado apenas para gases comprimidos (TAN, 2014). Além disso, a absorção física possui uma limitação por muitas vezes necessitar de resfriamento dos gases, já que a operação é otimizada a baixas temperaturas (SURAMPALLI et al., 2015).

Os processos Selexol e Rectisol são os dois mais comuns, utilizando dimetil éter de polietileno glicol e metanol resfriado como solventes. Outros destes que também podem ser citados são o carbonato de polipropileno ($C_4H_6O_3$) e o sulfolano (SURAMPALLI et al., 2015).

3.3.2.2. Processos de Adsorção

Assim como a absorção, a ligação entre o CO_2 e o adsorvente pode ser de natureza química ou física. Diferente dela, porém, moléculas adsorvidas permanecem na superfície do sorvente (RACKLEY, 2010).

Algumas vantagens de processos de adsorção com sorventes sólidos em relação a processos de absorção com sorventes líquidos podem ser citados, incluindo faixas de temperatura de operação mais amplas, ausência de correntes de resíduo líquidas e resíduo sólido de fácil descarte (RACKLEY, 2010).

a) Adsorção Física

A adsorção física é baseada em interações entre o CO_2 e a superfície do sorvente sólido ou líquido com atuação de forças intermoleculares seletivas (fisissorção) (SURAMPALLI et al., 2015). O adsorvente ideal tem características como alta capacidade de adsorção de CO_2 a baixas pressões, alta seletividade para CO_2 , rápida cinética de adsorção/dessorção, boas propriedades mecânicas, estabilidade química e baixo custo de produção. Para uma melhor eficiência de processo, alta afinidade com CO_2 em relação aos outros componentes da corrente e alta capacidade e baixo calor de adsorção, entre outros fatores também devem ser observados (TAN, 2014).

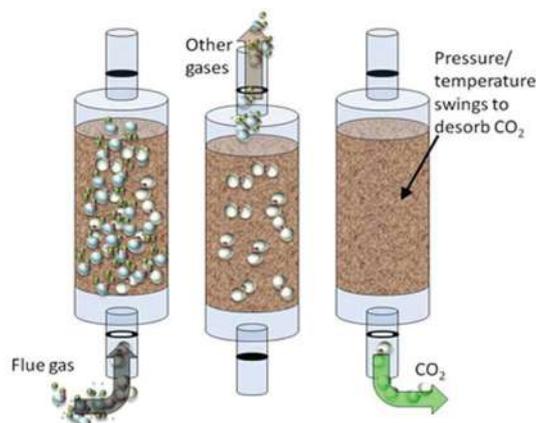
O grau de seletividade de adsorção de CO_2 é dependente da temperatura, pressão parcial, forças superficiais e tamanho de poro do adsorvente (SURAMPALLI et al., 2015).

O esquema geral de um processo de adsorção física pode ser observado na

Figura 9 abaixo.

Figura 9: Esquema simplificado de um processo de adsorção física de CO₂.

Fonte: TAN (2014).



Durante o processo, o CO₂ é separado seletivamente dos outros componentes da corrente ao passar por uma câmara de adsorção recheada de sorvente. A regeneração pode ser realizada de forma mais comumente pelos métodos de lavagem e oscilações de temperatura (TSA), pressão (PSA) e elétrica (SURAMPALLI et al., 2015).

Os adsorventes de CO₂ mais investigados incluem zeólitas e carvão ativado, além de peneiras moleculares, estruturas metal-orgânicas (*Metal-organic frameworks* - MOFs) e compostos de lítio (SURAMPALLI et al., 2015; TAN, 2014).

b) Adsorção Química

A remoção do CO₂ é realizada por adsorventes químicos, os mais comuns sendo óxidos de metais como cálcio (CaO), sódio (Na₂O) e potássio (K₂O), sendo inclusive vários dos mesmos que são utilizados como absorventes, porém em estado sólido. No processo de adsorção química, os adsorventes reagem com o CO₂ em uma reação de carbonatação seguido de bicarbonatação. Essas reações podem ser observadas nas Equações 26 e 27 (RACKLEY, 2010):

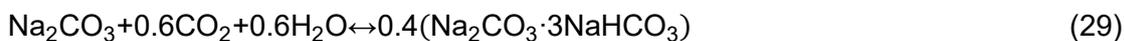


Altas temperaturas, tipicamente na faixa de 400-600°C, são necessárias para a captura de CO₂ por esses óxidos. Assim, este processo é bastante adequado para uso em gases de combustão (RACKLEY, 2010). Também devido à alta temperatura de operação, evidencia-se um potencial para uso em captura de CO₂ pré-combustão com

correntes de gás de síntese. Como explicado anteriormente, o processo de gaseificação ocorre em faixas de temperatura altas, de modo que o CO₂ gerado pode ser adsorvido sem necessidade de resfriamento e posterior aquecimento, melhorando a eficiência energética do processo (TAN, 2014).

Observa-se que as reações apresentadas são reversíveis. A dessorção então pode ser realizada pelo aumento da temperatura, liberando o CO₂ (TAN, 2014).

Rackley (2010) também cita o carbonato de sódio como possível adsorvente para processos a temperaturas mais baixas (60-70°C), resultando em bicarbonato de sódio (Na₂HCO₃) ou sal de Wegscheider (Na₂CO₃·3NaHCO₃) como produto, conforme as Equações 28 e 29. A regeneração ocorre pela reação inversa em temperaturas de 120-200°C:



É muito comum o uso de processo de adsorção-dessorção por oscilação de temperatura (*Temperature Swing Adsorption – TSA*), com um sistema de reatores alternados permitindo a adsorção contínua de CO₂ (TAN, 2014).

Algumas alternativas ao óxido de cálcio, que sofre rápida degradação após alguns ciclos de regeneração, incluem aluminato de cálcio (CaAl₂O₄), zirconato de sódio (Na₂ZrO₃), zirconato de lítio (Li₂ZrO₃), e ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄) (TAN, 2014).

3.3.2.3. Processos Biológicos

Sistemas de captura de carbono de base biológica tem bom potencial como tecnologia de captura de CO₂. Eles utilizam reações que ocorrem naturalmente em organismos como fundamento. Surampalli (2015) descreve alguns desses sistemas, incluindo o uso de enzimas em diversos meios e utilização direta de microrganismos, que podem fazer o sequestro do CO₂ por carbonatação ou fotossíntese.

Para o primeiro tipo de sistema, há diversas variações possíveis. A anidrase carbônica catalisa a reação inversa de hidratação do CO₂ (CO₂ + H₂O ↔ HCO₃⁻), que pode ser estabilizado em etapa posterior pela adição de cátions Ca e Mg na forma de CaCO₃ ou MgCO₃. Já a enzima formato desidrogenase, adsorvida a um eletrodo, é capaz de obter um elétron deste e realizar a reação de redução de CO₂ a formato (CHOO⁻) (SURAMPALLI et al., 2015).

3.3.2.4. Membranas

Processos utilizando membranas já vêm sendo usados desde a década de 1980 para separação de gases. Membranas podem ser aplicadas à captura de CO₂ de diversas formas, incluindo em sistemas pós-combustão (RACKLEY, 2010).

Membranas atuam como filtros, separando um componente específico, como o CO₂, de uma mistura de gases. Podem ser classificadas como porosas ou não-porosas (RACKLEY, 2010) e orgânicas ou inorgânicas dependendo de seu material (MILLER, 2015). O processo de separação tem como força motriz uma diferença de pressão ao longo da membrana. Esta pode ser gerada por uma compressão dos gases de um lado ou pela criação de vácuo do outro lado (MILLER, 2015).

Miller (2015) cita duas principais configurações para um módulo de captura de CO₂: de fibra oca e espiraladas.

A separação pode envolver diferentes processos físicos e químicos dependendo de suas características e materiais (RACKLEY, 2010). A seletividade e a permeabilidade são parâmetros importantes, sendo determinantes na pureza da corrente de CO₂ produzida, e área superficial necessária da membrana e seu custo associado, respectivamente (MILLER, 2015).

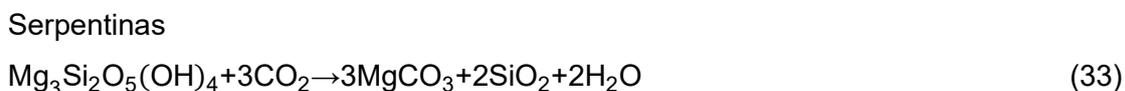
3.3.2.5. Mineralização

A carbonatação mineral tem o objetivo de armazenar o carbono na forma de produtos quimicamente estáveis por períodos na ordem de 100.000 anos. É uma tecnologia que acelera um processo de sequestro de carbono natural pela reação de óxidos ou silicatos de magnésio, ferro, e cálcio com CO₂ (RACKLEY, 2010). O carbono do produto fica então em sua forma completamente oxidada (MILLER, 2015).

Os óxidos seriam candidatos ideais como matéria prima mineral pois os produtos na forma de carbonato são pouco solúveis em água. Essa é uma característica importante no caso de armazenamento terrestre para prevenir contaminação de águas subterrâneas. Porém, é necessário duas a três vezes a massa de óxido do que de CO₂ retirado, e eles não são naturalmente abundantes na natureza. As rochas de silicatos estão presentes e constituem a maior parte do manto terrestre em diferentes estruturas. Estas têm impacto na facilidade do mineral em reagir com o CO₂, de forma que pré-tratamentos diversos são necessários. As Equações 30 a 33 são alguns exemplos de reações de mineralização (RACKLEY, 2010).

Olivina (Forsterite)





Pesquisas estão em andamento para otimizar o processo para aplicação industrial viável, pois apesar dessas reações serem termodinamicamente favoráveis, possuem taxas muito baixas a temperatura ambiente. Algumas opções foram propostas, incluindo: carbonatação direta, com mineral sólido e CO₂ gasoso ou por rota em meio aquoso; carbonatação indireta, com extração de ácido, de sal fundido, ou de hidróxido de sódio (RACKLEY, 2010).

Tanto a aquisição do mineral quanto o seu pré-processamento necessitam de uso de energia, de forma que a eficiência global líquida de remoção de carbono pode ser reduzida. Uma alternativa é a reutilização de óxidos minerais resíduos de indústrias (SURAMPALLI et al., 2015).

Rackley (2010) menciona a possibilidade de uso dessa tecnologia de forma integrada com a fabricação de aço na qual o resíduo alcalino desta pode ser utilizado na captura direta de CO₂ por carbonatação.

3.4. Captura direta do ar

Os métodos citados até o momento vêm sendo aplicados principalmente para correntes de concentrações de CO₂ relativamente altas. Plantas de manufatura de cimento, por exemplo, emitem correntes com concentração de CO₂ na ordem de 30%. Em contrapartida, foi proposta a possibilidade de captura de carbono diretamente do ar, com concentração de aproximadamente 0,04% de CO₂ (RACKLEY, 2010).

A *International Energy Agency* (IEA) define a Captura Direta de Ar (*Direct Air Capture* – DAC) como tecnologias que retiram CO₂ diretamente da atmosfera (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). É uma subárea da Captura, Utilização e Armazenamento de carbono (*Carbon capture, utilisation and storage* – CCUS), que inclui além do ar, a captura de CO₂ de grandes fontes pontuais como usinas e indústrias (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). A destinação final deste CO₂ pode ser o armazenamento em formações geológicas, ou pode ter usos variados como em

alimentos ou produção de combustíveis sintéticos (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

A captura direta de ar pode ser uma tecnologia fundamental para combater o aumento de CO₂ da atmosfera pois possui o potencial de acelerar o declínio natural de sua concentração. Outras tecnologias de captura reduzem novas emissões e ajudam a evitar o agravamento do problema pois atuam evitando que novas moléculas de CO₂ sejam enviadas à atmosfera, mas não são efetivas em combater as emissões já ocorridas no passado. Por emissões do passado, entende-se todo o CO₂ que foi gerado, mas não capturado, e está atualmente disperso na atmosfera, e por novas emissões, aquelas em que o gás será gerado mas ainda não foi emitido para a atmosfera, sendo passivo de captura antes que isso ocorra. Assim, a tecnologia de captura direta do ar tem o propósito de retirar as moléculas de CO₂ que estão nele dispersas, objetivando mitigar emissões passadas (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021; RACKLEY, 2010). Além disso, pode ser uma tecnologia chave por permitir a remoção de carbono da atmosfera, sendo crucial para balancear as emissões de setores como de aviação, que apresentam grandes barreiras para a descarbonização (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Por definição, a remoção de carbono (*carbon dioxide removal* - CDR), ou emissões negativas, ocorre em processos nos quais, como resultado líquido da soma de todas as suas partes, há uma maior quantidade de carbono removida do que emitida para a atmosfera, ou seja, o saldo é de uma menor quantidade de CO₂ no ar ambiente do que antes de sua ocorrência. De forma parecida, atinge-se emissões líquidas zero quando em um processo, há um equilíbrio entre remoção (pela captura da molécula, antes livre no ar) e emissão do carbono para a atmosfera (pela queima de combustíveis para fornecer energia ao processo, por exemplo), ou seja, remoção e emissão ocorrem na mesma quantidade. Deve-se atentar que a remoção de carbono, ou seja, saldo negativo do ponto de vista de quantidade de CO₂ na atmosfera, pode ser realizada no caso de armazenamento geológico permanente, mas não é garantida em caso de utilização do CO₂ obtido com tecnologias de captura direta do ar. Isso ocorre, pois, a maioria das aplicações de uso do CO₂ como produto resultam na re-emissão deste para a atmosfera, como em casos de combustíveis sintéticos produzidos a partir desse CO₂ capturado da atmosfera sendo queimados e reenviado para esta. Ainda assim, esse cenário de emissões líquidas zero é mais favorável ambientalmente pois significa a utilização de uma fonte renovável, o CO₂ da atmosfera, ao invés de uma fonte não-renovável, o que não piora o cenário de aumento da concentração de CO₂ atmosférico. Vale apontar que ao usar combustíveis fósseis, mesmo que o CO₂ gerado na queima

seja capturado e não seja imediatamente enviado para a atmosfera, ele apenas terá um uso intermediário antes de sua emissão para a atmosfera se não for feito armazenamento terrestre, oceânico ou afins, resultando em um cenário global de emissão positiva e aumento da concentração de CO₂ no ar (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Existem opções alternativas para a remoção de carbono como soluções baseadas em processos naturais, como reflorestamento; métodos de melhoria de processos ocorridos naturalmente, como *biochar*; e bioenergia com captura e armazenamento de carbono (*bioenergy with carbon capture and storage* - BECCS). Porém, o DAC possui algumas vantagens, que incluem a eliminação de necessidade de transporte de longas distâncias e de instalação de plantas em solo cultivável devido à possibilidade de escolha de localização mais flexível (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). Essas tecnologias podem ser implementadas de forma a se complementarem para atingir o objetivo de um sistema sustentável, neutro em carbono (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Vários métodos estão sendo desenvolvidos atualmente. A IEA afirma que há duas abordagens tecnológicas principais para a captura de CO₂ diretamente do ar. O DAC em meio líquido, onde o ar é passado por soluções (de hidróxido de sódio ou aminas) que capturam o CO₂, e o DAC sólido, que utiliza filtros sorventes sólidos com os quais o CO₂ se liga. Em ambos, o ar remanescente após a remoção é retornado à atmosfera e é possível fazer a regeneração do elemento removedor de carbono (solução e filtro) pela aplicação de alta temperatura (líquido) ou temperatura combinado com vácuo (sólido), obtendo como produto correntes concentradas de CO₂ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

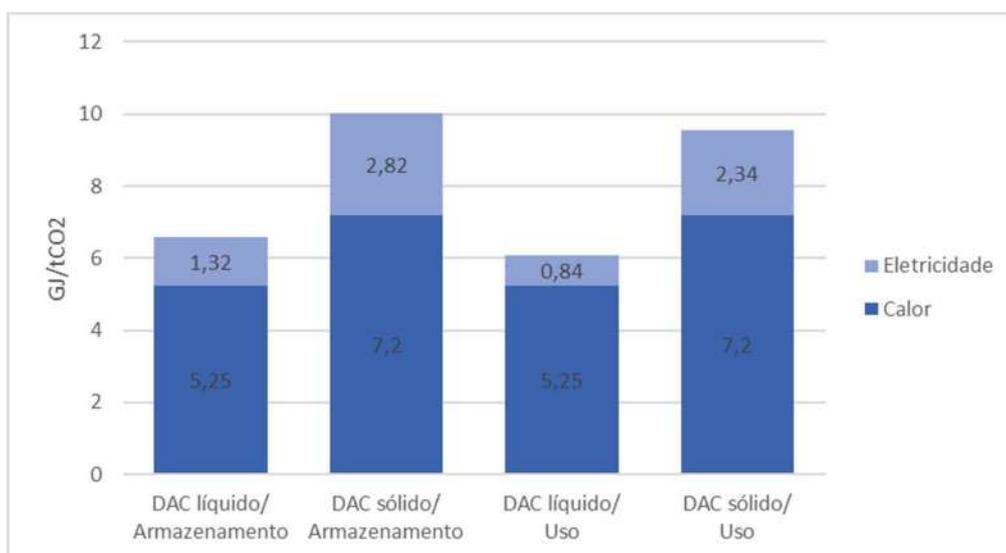
Rackley (2010) afirma que a diferença teórica de consumo de energia entre captura em uma corrente de gás de combustão com alta concentração de CO₂ e a captura do ar é bastante pequena. Para um processo utilizando absorção química com solvente à base de amina, a diferença seria de apenas 4-6% a mais de consumo de energia para captura do ar em relação ao processo já existente. Porém, tem-se observado que o DAC possui maior necessidade de energia e custo em relação a outras tecnologias de captura de CO₂, sendo a maior diluição na atmosfera um fator contribuinte citado (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

O tipo de tecnologia e a destinação final do CO₂ (para armazenamento geológico, que necessita pressurização, ou para usos em baixa pressão) influenciam também nos requerimentos energéticos e custos operacionais e capitais. O gráfico da

Figura 10 ilustra a necessidade energética por tipo de tecnologia e destinação em larga escala (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Figura 10: Necessidade energética de processos DAC por tecnologia e destinação do CO₂.

Fonte: adaptado de INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2021).



Deve-se observar que estes são valores estimados com grande incerteza pois a tecnologia ainda não foi demonstrada em larga escala. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

3.5. Prospecção Tecnológica e Método de *Roadmapping*

De acordo com Coelho (2003), a prospecção tecnológica “designa atividades de prospecção centradas nas mudanças tecnológicas, em mudanças na capacidade funcional ou no tempo e significado de uma inovação”. Ela aponta que apesar da incerteza do futuro, adquirir perspectivas sobre a situação atual e possíveis cenários futuros tem grande utilidade principalmente no que se refere à orientação do desenvolvimento, principalmente por pesquisa e desenvolvimento (P&D). A prospecção tem o objetivo de fornecer mais conhecimento ao processo de gestão tecnológica, de forma a procurar prever futuros estados da tecnologia, e apoiar a tomada de decisão. Sua aplicação é usada para identificar oportunidades e ameaças no mercado, planejamento estratégico e de alocação de recursos, análise de novas tecnologias e de riscos.

Borschiver e Silva (2016) consideram que estudos prospectivos são processos sistematizados de compreensão do futuro. Para a realização destes estudos, existem diversos métodos de prospecção tecnológica. Dentre eles, pode-se citar os métodos de cenários, entrevista, matriz SWOT, Delphi, análise de tendências e o *Technology Roadmap*.

Este último método será utilizado no presente trabalho. O *Roadmap* é uma ferramenta abrangente e versátil por estabelecer tendências de mercado e trajetórias tecnológicas. No ambiente empresarial, pode também auxiliar no monitoramento de concorrentes ao longo do tempo e identificar novas oportunidades de negócios. Pode ser definido como uma técnica de planejamento e gerenciamento corporativo, utilizada por empresas para alinhar seus recursos tecnológicos com seus objetivos organizacionais. Por ser um processo dinâmico, há maior facilidade de adaptação para várias realidades e setores, permitindo a difusão de sua aplicação ocorrida em nível mundial (BORSCHIVER; SILVA, 2016).

Phaal et al (2009) fazem a distinção dos termos *Roadmapping* e *Roadmap*. O primeiro define o processo pelo qual se realiza o mapeamento, enquanto o segundo indica o produto gerado, ou seja, o mapa construído pelo processo.

O *Roadmap* é uma maneira organizada de representar e estabelecer inter-relações das informações obtidas pelo estudo de um determinado tema. Para este trabalho, foram verificadas instituições, denominadas *players*, que atuam na área de captura de CO₂ diretamente do ar atmosférico, seja a nível acadêmico realizando pesquisa ou a nível industrial executando processos para este fim.

Uma metodologia é estabelecida por Borschiver e Silva (2016) para sistematizar o processo de *Roadmapping*, dividida em 3 etapas: Pré-Prospectiva, Prospectiva e Pós-Prospectiva.

A primeira etapa, a Pré-Prospectiva, tem o objetivo de criar um conhecimento básico sobre o assunto, de forma a permitir que seja feita a seleção de documentos com senso crítico e coerência nas etapas seguintes do estudo. Ela consiste então na realização de uma busca aleatória preliminar acerca do tema para se obter uma visão geral do estado da arte e definir a abordagem do estudo. Por ser um primeiro contato com o material, não somente bases de conhecimento especializadas podem ser utilizadas, mas qualquer mecanismo de pesquisa de grande difusão. Nesta etapa deve-se também definir a estratégia de busca, assim como os termos a serem usados como palavras-chave para esta (BORSCHIVER; SILVA, 2016).

Utilizando as palavras-chave definidas anteriormente, faz-se uma busca orientada de documentos na etapa Prospectiva, agora em bases de dados especializadas. Os

resultados da busca são analisados e organizados em uma base de dados, em geral na forma de planilhas. Ela pode ser dividida em duas subetapas, a de Busca orientada e a de Análise de resultados.

A seleção da fonte de dados ocorre na primeira subetapa da etapa Prospectiva, seguido da realização da busca em si. Períodos temporais distintos, com o tipo de documento correspondente, são adotados para obter os resultados e podem ser adaptados de acordo com a percepção do executor da prospecção. São eles:

- Estágio Atual: os principais *players* com tecnologias em estado maduro e com atuação já em andamento são identificados. Faz-se o levantamento de conteúdos provenientes de websites de empresas e de organizações governamentais e não governamentais e artigos de mídia especializada;
- Curto Prazo: os documentos analisados como parte deste período são as patentes, que representam tecnologias em fase avançada de desenvolvimento, próximas da fase comercial, e por isso é esperado um período breve até sua implementação;
- Médio Prazo: as patentes solicitadas estudadas nesse período também demonstram uma fase avançada de desenvolvimento da tecnologia, porém o tempo de análise até a concessão da proteção indicam um período mais longo até que entrem na fase comercial;
- Longo Prazo: para esse período é feita a busca em artigos científicos, já que de forma geral, estes contêm informações da pesquisa inicial para demonstrar a viabilidade da tecnologia em laboratório, que depois ainda passa por fases de desenvolvimento adicional e *scale up* para aplicação a nível industrial, patenteamento, e a implementação em si, o que tende a ser um processo de longa duração. Eles possuem um baixo grau de maturidade da tecnologia por estar na fase de estudo acadêmico, mas representam as possíveis tendências de tecnologias futuras a serem desenvolvidas.

Na segunda subetapa, é proposta a análise segmentada em 3 níveis (macro, meso e micro). Isto auxilia na sistematização da análise com uma extração minuciosa de informações e sua posterior organização. Uma descrição mais detalhada de cada nível é feita a seguir:

- Nível Macro: algumas informações preliminares como título, ano de publicação, nome e tipo de autor ou depositante e país de origem podem ser analisadas;

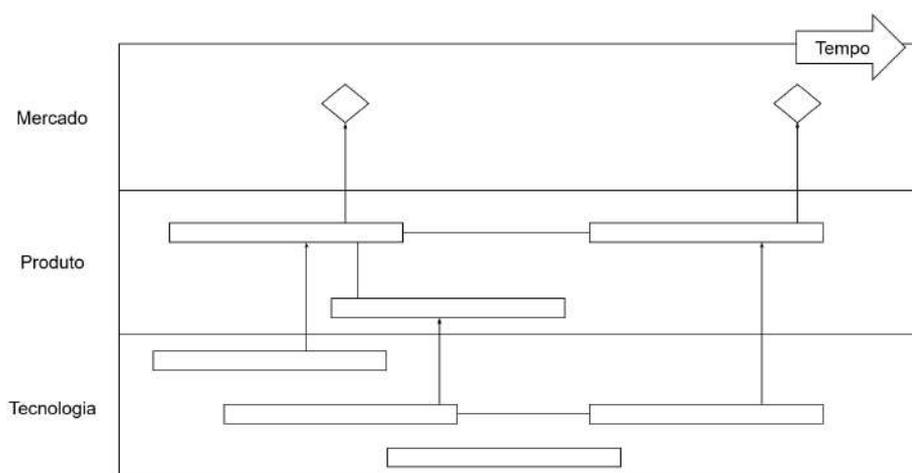
- Nível Meso: é feita a leitura dos resumos dos documentos para captar as principais informações. Taxonomias são criadas para agrupar os documentos de acordo com seu assunto predominante;
- Nível Micro: realiza-se nessa fase uma leitura mais aprofundada de cada documento para obter uma análise minuciosa das características de cada taxonomia do nível Meso.

Na última etapa, a Pós-Prospectiva, as informações organizadas devem ser mais bem estudadas e estruturadas na forma do *Roadmap*.

O modelo genérico padrão proposto pela *European Industrial Research Management Association (EIRMA)* é um gráfico multi-camadas. Ele permite avaliar as interligações entre as evoluções de mercado, produto e tecnologias ao longo do tempo, conforme a Figura 11 apresenta.

Figura 11: Modelo genérico para o *roadmap*.

Fonte: BORSCHIVER; SILVA (2016).

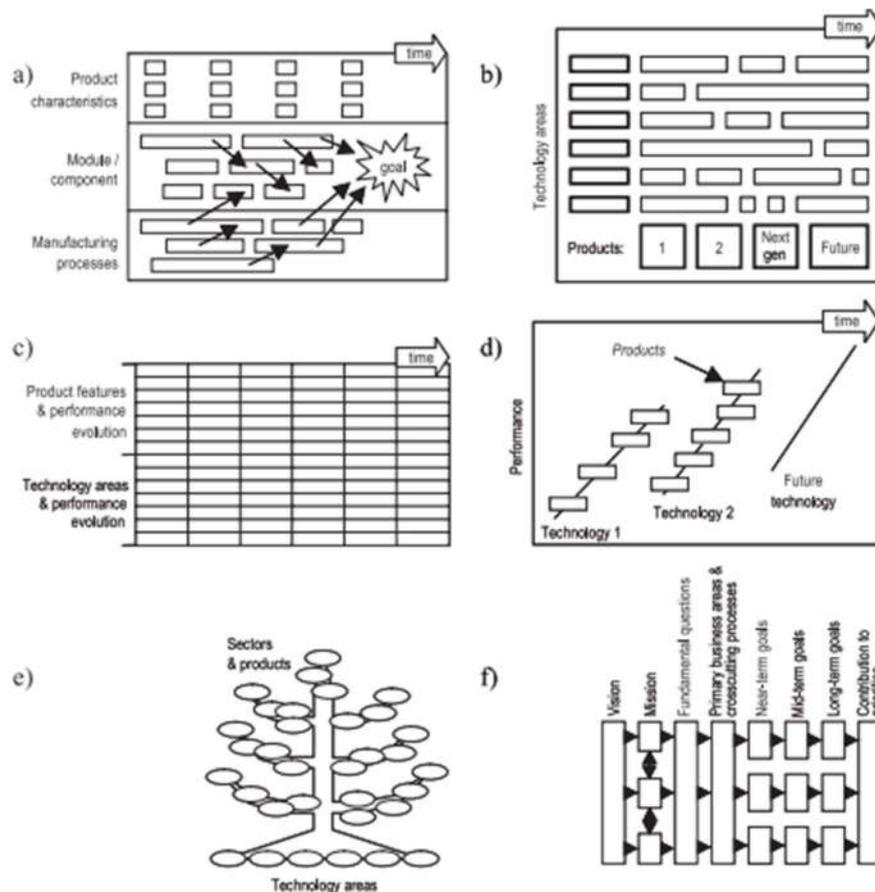


Phaal et al (2004) realizaram um estudo identificando diferentes formatos possíveis de serem utilizados na montagem de um *Roadmap*. A

Figura 12 mostra alguns desses formatos, seguido da descrição mais detalhada de cada um.

Figura 12: Formatos de roadmap que podem ser utilizados (a = camadas múltiplas; b = barras; c = tabelas; d = gráficos; e = figuras; f = fluxogramas).

Fonte: adaptado de BORSCHIVER; SILVA (2016) e PHAAL et al. (2004).



Conforme a

Figura 12, os tipos de formato de *roadmap* podem ser:

- a) Camadas múltiplas: este é o formato mais utilizado, composto de várias camadas como tecnologia, produto e mercado. Mostra a evolução de cada camada e também a dependência entre elas;
- b) Barras: são utilizadas barras para expressar as camadas e subcamadas. A vantagem desse formato é uma maior facilidade de comunicação e integração de *roadmaps* devido à sua simplicidade e unificação de saídas;

- c) Tabelas: *roadmaps* inteiros ou camadas deste são expressos na forma de tabela com uma dimensão temporal e a outra indicando desempenho ou requisitos de tecnologias ou produtos. Casos em que o desempenho é mensurável de forma quantitativa, ou se atividades são agrupadas em períodos de tempo, são os mais adequados para o uso deste formato;
- d) Gráficos: também chamado de curva de experiência, é a expressão do *roadmap*, ou mais tipicamente, camadas deste, em forma de gráfico. Assim como o formato anterior, é adequado para uso quando é possível a quantificação do desempenho;
- e) Figuras: são representações ilustrativas, forma mais criativa de se comunicar a integração de planejamentos e tecnologias. Às vezes utilizado em conjunto com metáforas, como a representação em formato de árvore;
- f) Fluxogramas: é um tipo específico de representação por figuras. Tipicamente utilizado para expressar a relação entre objetivos, ações e resultado;

Também podem ser elaborados os *roadmaps* de único nível e de texto, os quais não estão na

Figura 12, mas são descritos a seguir:

- g) Único nível: foca somente em uma única camada, sendo, portanto, um subtipo do formato em camadas múltiplas. É mais simples do que este, mas em geral não consegue representar as relações entre camadas;
- h) Texto: baseados parte ou inteiramente em textos. Realizado pela descrição das mesmas questões abordadas em *roadmaps* gráficos convencionais.

4. METODOLOGIA DE EXECUÇÃO

A prospecção tecnológica permite adquirir uma melhor perspectiva sobre o panorama atual e projetar o potencial futuro do mercado de uma tecnologia. Como mencionado, os *players* foram verificados e seus respectivos métodos de captura, fatores do processo, insumos utilizados e uso do produto final foram estudados. Com base nos dados levantados, pode-se construir um *roadmap*, que permite representar de forma mais visual as informações do tema.

Nesse trabalho foi utilizada a metodologia de prospecção tecnológica proposta por Borschiver e Silva (2016), a qual é dividida em três etapas: Pré-prospectiva, Prospectiva e Pós-Prospectiva.

4.1. Etapa Pré-Prospectiva

Na etapa pré-prospectiva foram realizadas buscas aleatórias com o objetivo de ter um primeiro contato com o tema e fazer a aquisição de conhecimentos prévios. Com este intuito, foi utilizado o buscador Google para identificar as principais fontes de informações sobre a captura de dióxido de carbono do ar atmosférico. Alguns dos termos de busca utilizados, em inglês, foram:

- a. *Carbon capture atmospheric air;*
- b. *Direct air capture technologies;*
- c. *Carbon dioxide removal from air;*
- d. *reverse CO₂ emission;*
- e. *negative emissions technologies;*

Nesta etapa propõe-se também definir as palavras-chaves para as buscas ordenadas de documentos na etapa Prospectiva.

4.2. Etapa Prospectiva

Na etapa prospectiva foram utilizadas as bases de artigos científicos Science Direct e Scopus para a perspectiva de longo prazo. Ambas pertencem à empresa editorial Elsevier, especializada em conteúdo científico, e, portanto, possuem grande quantidade de material disponível e reconhecimento acadêmico. Foram realizadas buscas orientadas nas bases de artigos utilizando as palavras-chave citadas no Quadro 2, com aspas para encontrar as expressões exatas. Fez-se uso de filtros para busca nos campos de título, resumo ou palavra-chave, entre os anos de 2000 e 2022, e restrição de resultados somente a artigos de pesquisa e de revisão.

Quadro 2: Palavras-chave pesquisadas na etapa prospectiva.

Palavras-chave
<i>“Direct air capture”</i>
<i>“CO2 capture” AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)</i>
<i>“Carbon dioxide removal” AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)</i>
<i>“Carbon capture” AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)</i>

Essas palavras-chave foram definidas a partir de termos referentes ao assunto abordado neste estudo, com o objetivo de encontrar o maior número possível de artigos relevantes que abordassem o tema de estudo de captura de CO₂ do ar atmosférico.

De forma similar, os documentos de propriedade intelectual, base para a perspectiva de curto prazo, foram buscados na base de dados de patentes Espacenet, o serviço online de pesquisa de patentes do Escritório Europeu de Patentes (*European Patent Office – EPO*). A busca foi realizada utilizando as mesmas palavras-chave usadas para os artigos científicos e os seguintes filtros: busca nos títulos ou nos resumos das patentes publicadas de 2000 até 2022. A busca foi realizada somente para as patentes concedidas que já foram publicadas, não considerando as depositadas.

Para o estágio atual, os *players* já atuantes no mercado foram analisados. Para a identificação destes foram utilizados principalmente websites de canais de notícias, de instituições e de organizações atuantes na área. As informações sobre suas tecnologias foram retiradas dos websites das empresas, das instituições, além de artigos e relatórios de organizações da área.

Com base nessas buscas, foram realizadas as análises nos níveis macro, meso e micro, descritas a seguir.

4.2.1. Análise Macro

Com os resultados de cada uma das buscas realizadas nas bases de dados de artigos e patentes, foi possível observar a evolução temporal quantitativa no período pesquisado. Além disso, pode-se observar o perfil geográfico de interesse pela captura de CO₂ atmosférico por meio da análise dos países que mais geram documentos sobre o tema.

Para esta análise, foram utilizados todos os documentos encontrados entre 2000 e 2022 de cada base e cada palavra-chave, já que desta forma um panorama mais abrangente pode ser obtido a respeito do tema. Entretanto, tendo em vista a imensa quantidade de documentos obtidos pelas buscas, e que as análises meso e micro

demandam uma leitura minuciosa de cada um deles, as etapas seguintes foram realizadas para uma parte dos documentos, os quais foram selecionados de acordo com os filtros de pesquisa que serão apresentados na análise meso, o próximo item.

Em relação ao estágio atual do mercado, puderam ser analisados os países de origem e o tipo de instituição dos *players* atuantes.

4.2.2. Análise Meso

Após a análise macro, a partir dos resultados das buscas, foi feita uma análise crítica dos documentos. Visando diminuir a quantidade de documentos considerados, tanto para artigos quanto para patentes, os resultados foram ordenados por relevância e os 20 primeiros de cada busca foram selecionados e lidos. Além disso, apenas documentos publicados entre os anos 2017 e 2022 foram considerados para garantir que a informação se mantenha atual e não esteja obsoleta. Os documentos que tratavam de assuntos que fugiam à temática de captura de dióxido de carbono do ar atmosférico ou ar ambiente foram descartados.

Assim sendo, foram selecionados ao todo 20 artigos científicos e 20 patentes que tratavam do assunto de captura de CO₂ do ar atmosférico para serem analisados de forma mais aprofundada. A escolha dos documentos foi realizada seguindo alguns critérios, priorizando: relevância nos resultados de busca, fornecida pelas bases de conhecimento com o filtro “Ordenar por: relevância”; documentos que estavam entre os 20 mais relevantes em múltiplos resultados de busca, ou seja, encontrados em mais de uma base e/ou palavra-chave; e distribuição homogênea entre os anos de publicação do documento e as palavras-chave utilizadas na busca, por exemplo, evitando que 15 dos 20 artigos selecionados tivessem sido publicados no ano de 2021.

Os documentos selecionados foram dispostos em uma base de dados e classificados de acordo com taxonomias. A escolha das taxonomias baseou-se na observação dos principais temas abordados nos documentos encontrados pelas buscas e considerados na seleção realizada. Assim sendo, foram definidas quatro taxonomias, as quais são detalhadas na Quadro 3:

Quadro 3: Taxonomias definidas para análise a nível meso.

Taxonomia	Detalhamento
Insumos de Processo	Refere-se em um dado insumo/equipamento utilizado durante o processo de captura;
Processo	Refere-se ao tipo de método de captura ou uma etapa deste;
Otimização/ Avaliação do processo	Refere-se às ferramentas utilizadas para alcançar a melhor condição de produção ou às análises de diversos aspectos do processo;

Aplicação do Produto	Foca na destinação final pretendido e em processos pós-captura, quando é necessário transformar o CO ₂ após sua remoção da atmosfera.
----------------------	--

Continuação do Quadro 3: Taxonomias definidas para análise a nível meso

4.2.3. Análise Micro

Na análise micro as taxonomias estabelecidas na análise meso são subdivididas em subcategorias. Para sua execução foi realizada uma leitura aprofundada de cada documento, possibilitando seu entendimento e caracterização de cada um em alguma subcategoria ou mais de uma. Na Quadro 4 são apresentadas as subcategorias da análise a nível micro.

Quadro 4: Subcategorias definidas para análise a nível micro.

Insumos do Processo	Equipamentos
	Material de captura
Processo	Adsorção (física ou química)
	Absorção (física ou química)
	Loop químico (de cálcio, magnésio ou outros)
	Mineralização
	Membranas
	Biológicos (geral, com microrganismos ou componentes biológicos)
	Outros
Otimização/ Avaliação do processo	Econômica
	Energética
	Impacto ambiental
	Parâmetros do Processo (T, P, fluxo, etc)
Aplicação do Produto	Armazenamento (sequestro terrestre, oceânico, etc)
	Uso direto do CO ₂ (com compressão ou não do gás)
	Derivados (químicos, combustíveis, biomassa, etc)

4.3. Etapa Pós-Prospectiva

A etapa pós-prospectiva consistiu no uso de todos os documentos (artigos, patentes e *players* atuantes) selecionados na etapa prospectiva para a construção de um *roadmap*. Este mais se assemelha ao formato de camadas múltiplas, o mais amplamente utilizado e modelo genérico padrão proposto pela *European Industrial Research Management Association* (EIRMA), como descrito anteriormente neste trabalho.

No eixo vertical estão representadas as taxonomias da análise a nível meso e as subcategorias da análise a nível micro que foram utilizadas para classificar as temáticas principais abordadas por cada documento. Estas estão dispostas na parte esquerda do *roadmap*, em duas colunas. Já o eixo horizontal apresenta as categorias cronológicas às quais os documentos estão associados, por exemplo os artigos científicos são os documentos para análise de longo prazo, as patentes publicadas a curto prazo e os *players* representam o estágio atual. Assim, este eixo é dividido em 3 partes: estágio atual, curto prazo e longo prazo, da esquerda para a direita.

Para o preenchimento do *roadmap*, foram utilizadas informações presentes nos 20 artigos, 20 patentes e 14 *players* atuantes no mercado, encontrados e selecionados anteriormente. As logomarcas referentes a cada *player* são usadas para sua representação. Elas são dispostas horizontalmente no mapa em sua respectiva divisão respeitando a cronologia estabelecida. A associação de cada *player* a sua taxonomia meso e micro se dá por meio de setas. O corpo da seta corta verticalmente a logomarca do *player* e se estende até a taxonomia ou taxonomias correspondentes nas quais o *player* se encaixa.

O agrupamento de *players* com mesma classificação e disposição cronológica foi realizado. Isso facilita a visualização e interpretação do mapa, além de tornar mais evidente a similaridade entre *players*. A identificação visual destes agrupamentos no *roadmap* foi feita pela adição de retângulos envolvendo as logomarcas dos *players*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse item serão apresentados os resultados obtidos na etapa Pré-Prospectiva, na Prospectiva (níveis macro, meso e micro) e na Pós-Prospectiva com a construção do *roadmap*.

5.1. Etapa Pré-Prospectiva

A partir da busca aleatória de informações realizada no buscador Google com os termos citados para esta etapa na metodologia, pode-se verificar que os principais meios de aquisição de informação sobre a captura de CO₂ do ar atmosférico são os artigos científicos e patentes em diversas bases, websites de canais de comunicação de notícias e de empresas envolvidas com o tema, relatórios e estudos de agências governamentais, não-governamentais e instituições de pesquisa.

Definiu-se nesta etapa também que a estratégia de busca de documentos será realizada em bases de artigos e patentes por meio de quatro palavras-chave, conforme o Quadro 2 do item 4.2.

Inicialmente foi proposto o uso dos termos “CO₂ capture”, “Carbon dioxide removal” e “Carbon capture” sem a adição das palavras complementares *air*, *atmospheric*, *atmosphere* e *ambient*, porém pôde-se perceber que a quantidade de documentos encontrados por busca sem essas palavras era muitas vezes maior do que a quantidade encontrada com elas, e que muitos documentos fugiam do tema de captura atmosférica. Por definição, esses termos incluem processos mais abrangentes que podem incluir capturas de CO₂ de qualquer fonte, incluindo correntes produzidas pela combustão de fontes fósseis, carvão e biomassa e emissões de indústrias como a de cimento, que não estão no escopo deste trabalho. Desta forma, as palavras complementares foram adicionadas para direcionar os resultados a documentos relevantes ao assunto da captura de CO₂ atmosférico.

5.2. Etapa Prospectiva

A seguir estão apresentados os resultados obtidos pela busca orientada de documentos em bases de artigos científicos e de patentes, além das informações referentes aos *players* atuantes na área de captura de CO₂ do ar ambiente.

5.2.1. Análise macro

As bases de artigos e patentes permitem a avaliação de resultados de buscas utilizando métricas como evolução temporal de publicações e perfil de publicação geográfico.

- Perspectiva de longo prazo – Análise dos artigos científicos

Os resultados das buscas das palavras-chave nas bases de artigos no período de 2000-2022 estão expostos na Tabela 2:

Tabela 2: Número de artigos encontrados por palavra-chave e base científica.

Palavra-chave	Número de artigos							
	"Direct air capture"		"Carbon dioxide removal" AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)		"CO ₂ capture" AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)		"Carbon capture" AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)	
Base	Science Direct	Scopus	Science Direct	Scopus	Science Direct	Scopus	Science Direct	Scopus
Total	154	387	93	328	1340	2694	1287	2608

Pela base Science Direct foi obtido um total de 2874 artigos e pela base Scopus foi obtido um total de 6017 artigos.

A evolução temporal destes resultados em cada uma das bases é apresentada na

Figura 13 e

Figura 14.

Figura 13: Publicações/ano por palavra-chave para as bases Science Direct.

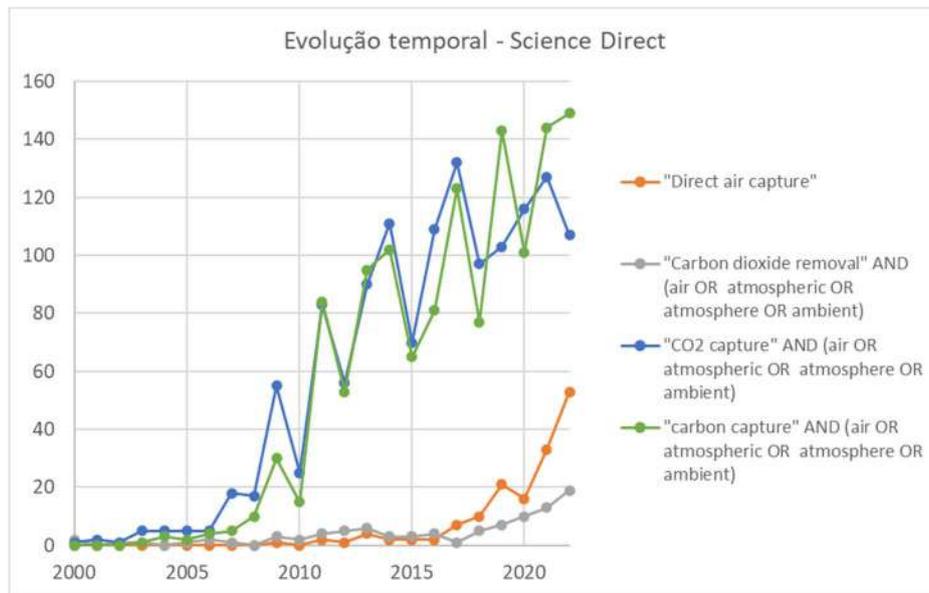
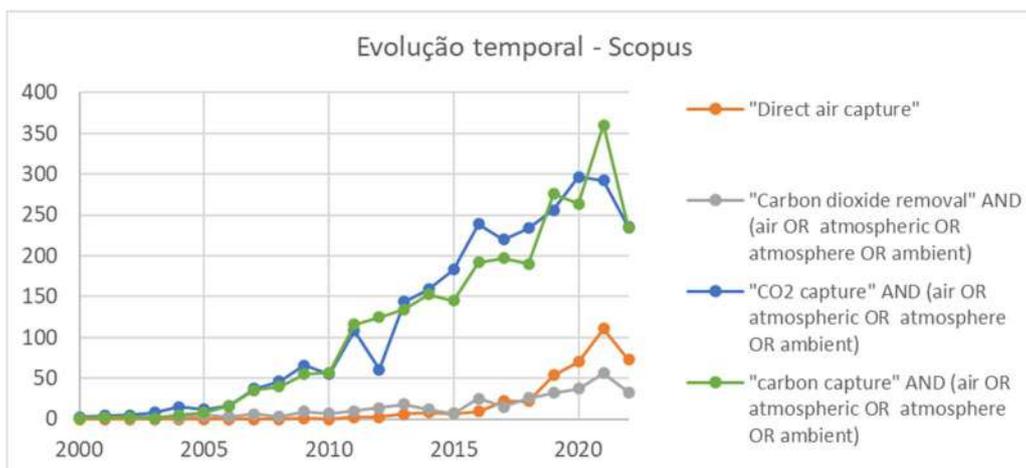


Figura 14: Publicações/ano por palavra-chave para a base Scopus.

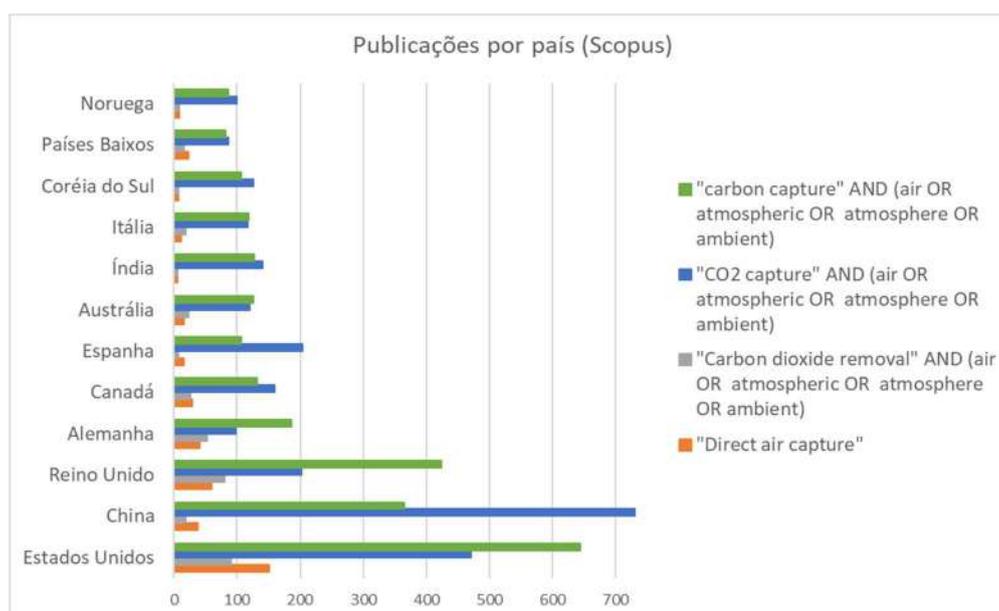


O número de publicações por ano é um forte indicativo da relevância atual e da tendência de interesse futuro do tema estudado. Pode-se observar que no período de 2000-2022, houve um significativo aumento de publicações de artigos científicos sobre o tema de captura de CO₂ do ar atmosférico. Principalmente a partir de 2006, houve um crescente número de documentos produzidos envolvendo as palavras-chave “CO₂ capture” e “carbon capture” tanto para a base Science Direct quanto para a Scopus. Já os termos “Direct Air Capture” e “carbon dioxide removal” foram mais popularizados na comunidade científica posteriormente, com um crescimento mais expressivo de seu uso iniciando-se aproximadamente em 2016.

Apesar de algumas oscilações, principalmente para os termos “CO₂ capture” e “carbon capture”, entre 2017 e 2022 a tendência foi de aumento expressivo. Vale ressaltar que os números encontrados para 2022 representam os documentos publicados até o final do mês de junho apenas, de forma que se pode esperar que a tendência seja mantida para esse ano assumindo que a produção do segundo semestre seja semelhante à do primeiro.

A base Scopus permite analisar o perfil geográfico dos documentos obtidos, a qual é apresentada na Figura 15, onde são mostrados os 12 países com o maior número de publicações.

Figura 15: Países com maior quantidade de publicações no período 2000-2022 pela base Scopus.



Os Estados Unidos e a China são os países que mais se destacam em pesquisas relacionadas ao tema de captura de CO₂ da atmosfera, representando 22,5% (total de 1355 documentos) e 19,1% (total de 1150 documentos) de artigos encontrados na base Scopus, respectivamente.

Justamente por serem os maiores emissores de CO₂ do planeta, EUA e China vêm desenvolvendo políticas e realizando investimentos em ciência e tecnologia para redução da concentração deste gás na atmosfera, o que é refletido diretamente na quantidade de artigos publicados.

A Europa também está fortemente envolvida na temática, com seis dos doze líderes em número de publicações sendo países europeus, destacando-se o Reino Unido com 765 e a Alemanha com 377 artigos publicados. Eles ocupam a terceira e a

quarta posições de países com maior número de publicações, representando 12,7% e 6,3% do total de documentos encontrados na base Scopus, respectivamente.

A Austrália já enfrenta consequências visíveis das mudanças climáticas, dentre elas o branqueamento de corais, secas e múltiplos eventos de queimadas nos últimos anos, o que pode justificar seu expressivo interesse em tecnologias para reversão de emissões de CO₂ e de mudanças climáticas de uma forma geral. O país produziu 280 artigos, 4,7% do total de documentos encontrados na base Scopus.

Vale ressaltar que, como o terceiro e o quarto maiores emissores de CO₂, a Índia e a Rússia têm participação menos expressiva do que o esperado na publicação de artigos científicos sobre captura de CO₂ atmosférico. A primeira ocupa a oitava posição no ranking dos países líderes em número de publicações, representando apenas 4,6% de artigos encontrados na base Scopus com 280 documentos publicados. Já a Rússia nem está representada no ranking, tendo somente 41 artigos, cerca de 0,7% do total. Isso ilustra um cenário potencialmente preocupante para uma perspectiva de redução das concentrações de CO₂ atmosférico, dada o aparente baixo interesse desses países em pesquisa sobre o tema.

O Brasil apresentou produção de somente 98 artigos, representando 1,6% do total e demonstrando um interesse tímido em relação ao tema em termos de pesquisa acadêmica.

Em contrapartida, a representatividade de países de todos os continentes demonstra a tendência mundial de investir em pesquisa sobre tecnologias de remoção de carbono da atmosfera.

- Perspectiva de curto prazo – Análise das patentes publicadas
Os resultados das buscas na base de registro de patentes Espacenet no período de 2000-2022 estão apresentados na

Tabela 3.

Tabela 3: Número de patentes publicadas encontradas por palavra-chave

Tabela 3: Número de patentes publicadas encontradas por palavra-chave.

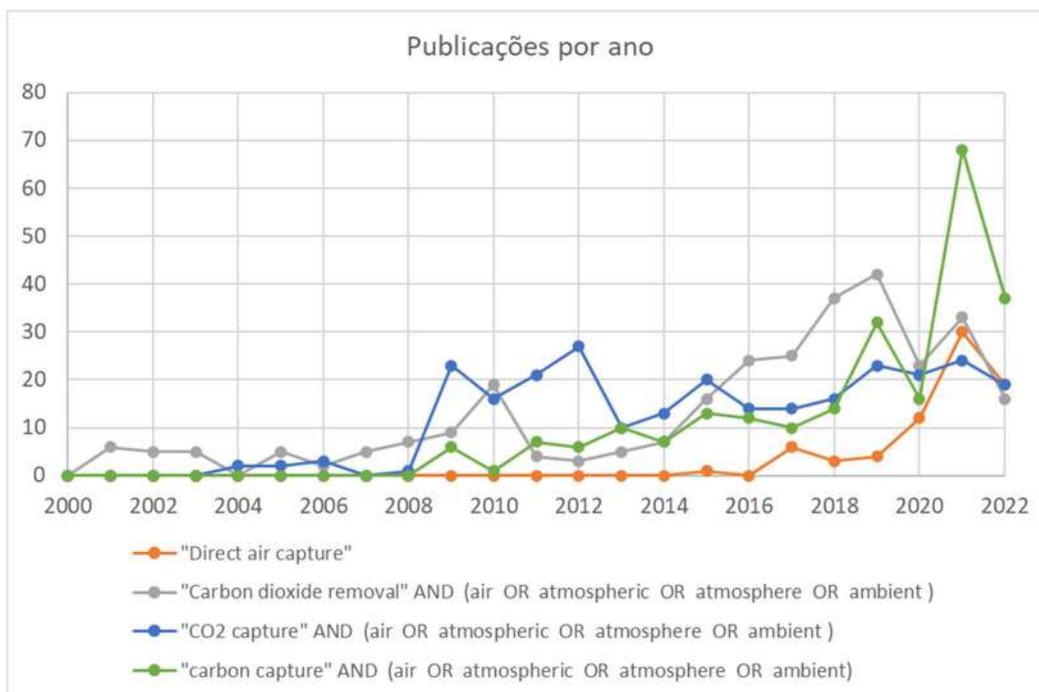
	Publicações por ano			
Palavra-chave	"Direct air capture"	"Carbon dioxide removal" AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)	"CO2 capture" AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)	"Carbon capture" AND (air OR atmospheric OR atmosphere OR ambient)
Total	75	298	269	239

Obteve-se um total de 881 patentes considerando a soma de todas as buscas.

A evolução temporal com as publicações-ano de cada palavra-chave para a base Espacenet é apresentada na Figura 16.

Estes números se referem às patentes concedidas, ou seja, os documentos de propriedade intelectual que foram registrados, analisados e aprovados.

Figura 16: Publicações de patentes por ano e palavra-chave.

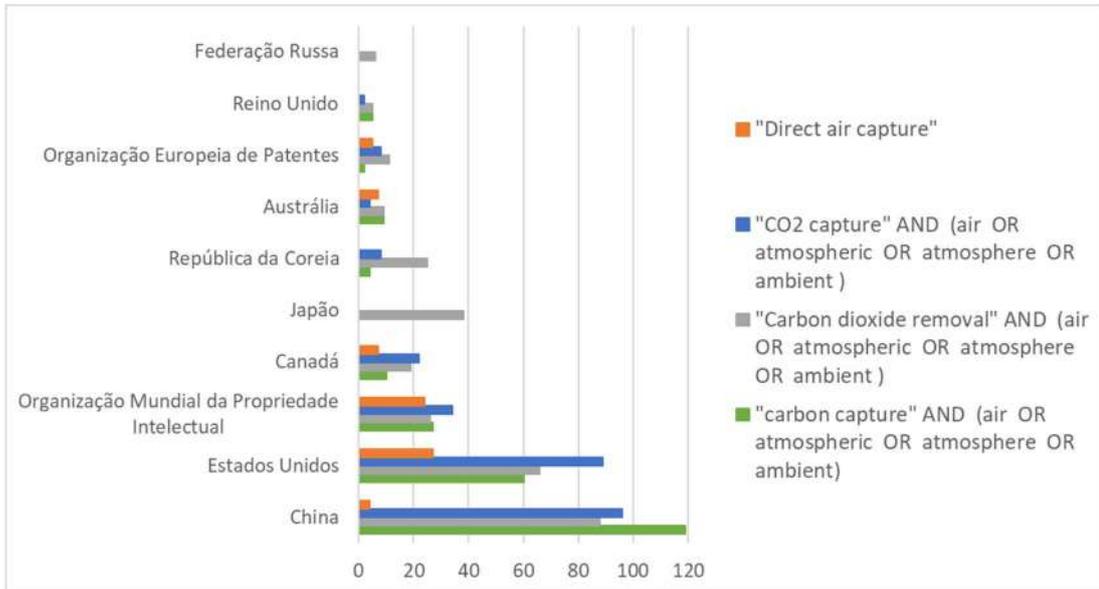


Pode-se perceber mais uma vez uma tendência geral de aumento de publicações aproximadamente a partir do ano de 2008, indicando o interesse crescente da indústria em processos de remoção de dióxido de carbono da atmosfera nos últimos quase 15 anos, exceto pelo ano de 2020. Esta queda pode ser explicada pela redução das atividades durante a pandemia. A outra exceção é para a palavra-chave "direct air capture", que só aparece pela primeira vez em 2015 e começa a ser mais largamente utilizada a partir de 2017. Esse cenário é similar ao observado para artigos científicos, reforçando a ideia de que seja um termo criado e popularizado mais recentemente. Novamente, os dados do ano de 2022 tem resultados somente para o primeiro semestre, de forma que se pode acreditar que o crescimento será mantido.

Outra métrica interessante de ser avaliada é a distribuição geográfica dos países que publicam patentes sobre o tema de captura de CO₂ atmosférico.

Na Figura 17 pode-se observar os países e regiões onde registros de propriedade intelectual foram realizados no período de 2000-2022.

Figura 17: Países com maior quantidade de registro de propriedade intelectual por palavra-chave.



Mais uma vez, China e Estados Unidos são os países que ocupam os dois primeiros lugares no ranking de países com maior número de registros de patentes concedidas, com 307 (35% do total) e 242 (27,9% do total) patentes, respectivamente. Isso mostra que há um grande interesse na proteção da propriedade intelectual de tecnologias de captura de CO₂ do ar atmosférico nesses países e, por consequência, uma tendência futura de tecnologias comerciais operarem nesses territórios.

O terceiro colocado é a Organização Mundial de Propriedade Intelectual, com 111 patentes concedidas para conferir proteção à propriedade intelectual a nível global, abrangendo diversos territórios. Por esse motivo, não é surpreendente que ocupe uma posição de destaque no ranking de número de publicações. De forma análoga, a Organização Europeia de Patentes também se encontra na lista, referindo-se à proteção em território europeu.

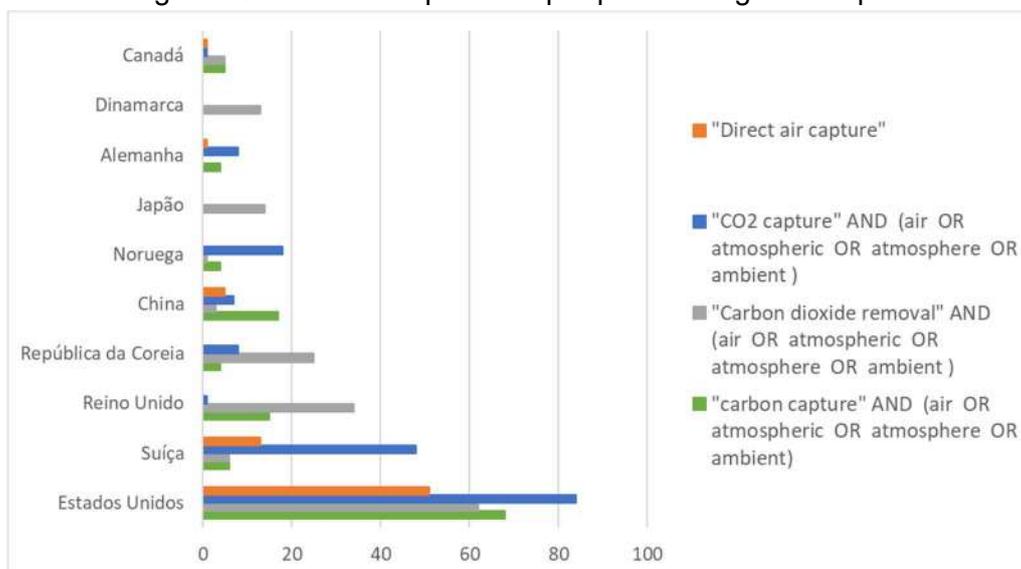
O Canadá também ganha destaque, com 58 patentes e, 6,7% do total, assim como a Austrália, com 29 patentes, 3,3% do total.

É interessante notar que, proporcionalmente, "direct air capture" é menos usado do que as outras palavras-chave usadas nas buscas. Para patentes chinesas, em especial, faz-se pouquíssimo uso do termo, enquanto para documentos na Austrália é muito mais utilizado.

Na Figura 18 pode-se observar o número de publicações de patentes de acordo com a nacionalidade de origem do aplicante, isto é, de quem requisitou e teve seu

pedido de registro de patente concedido no período de 2000-2022, seja ele uma empresa ou uma pessoa física.

Figura 18: Número de patentes por país de origem do aplicante.



Nota-se que aplicantes dos EUA ainda lideram o número de documentos de patentes concedidas, com 265 patentes, mostrando que americanos estão interessados na realização de proteção de sua propriedade intelectual, tanto em seu próprio país como em países estrangeiros. Em contrapartida, apesar de ter muitos documentos concedidos para proteção de tecnologia de captura de CO₂ atmosférico em seu território, como visto na Figura 17, a China não tem uma quantidade tão expressiva de publicações cujos aplicantes são chineses, com 32 documentos sendo concedidos a pessoas ou instituições do país. Isso sugere que há um interesse significativo de outros países em obter patentes para proteção de suas invenções em território chinês.

- Perspectiva atual – Análise dos players

A seguir são apresentadas as informações sobre os players que possuem atuação no mercado atualmente.

A pesquisa em websites de empresas, canais de comunicação e de organizações governamentais e não-governamentais resultou em mais de 40 empresas, instituições e universidades atuantes no mercado de captura de CO₂ do ar atmosférico. Foram inclusos também os players que realizam o fornecimento de insumos, serviços de melhoria da tecnologia e de transformação do CO₂ para comercialização, além de empresas que atuam diretamente no processo de captura.

Por ser uma temática bastante recente, muitos dos players estão em fase de captação de investimentos, desenvolvimento e viabilização de suas tecnologias, muitas vezes ainda com projetos de plantas em escala piloto. Por essa razão, foram

selecionados 14 players que possuem tecnologias maduras e atuam a nível comercial, os quais são apresentados no Quadro 5. Essas empresas já estão agregando valor ao atual mercado de captura de CO₂ do ar ambiente, seja através de insumos, pela realização do processo em si ou outra atividade relacionada.

Quadro 5: Descrição dos *players* atuantes no mercado.

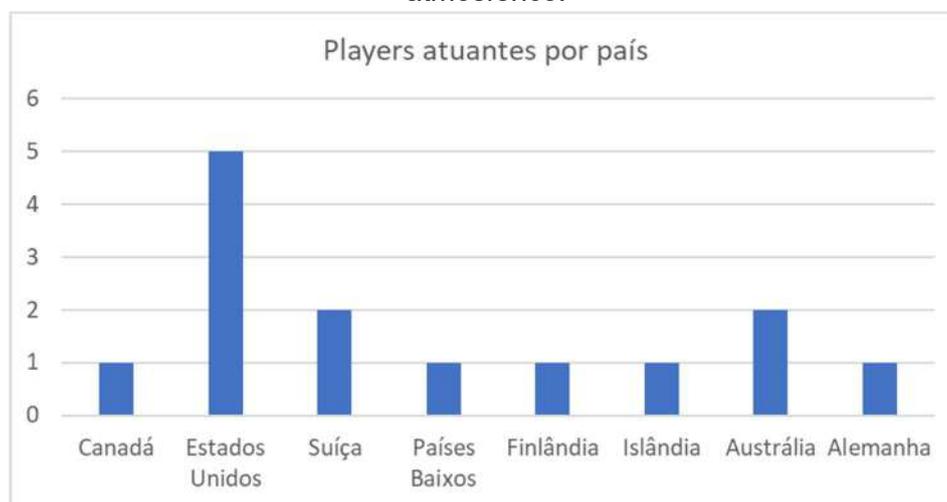
Players	Atuação
Climeworks	A empresa desenvolveu um processo a nível industrial de DAC de captura por adsorção. Ela utiliza a própria tecnologia, construindo e operando suas plantas comerciais para uso direto como CO ₂ . Possui parcerias com Carbfix para armazenamento, e com as empresas Sunfire e Synhelion para produção de combustível a partir de seu CO ₂ capturado.
Carbon Engineering	A empresa possui uma tecnologia de captura direta de ar por processo de absorção química com solução de KOH, tendo opção de armazenamento ou transformação do CO ₂ em combustível. A tecnologia já está disponível para uso comercial em larga escala, com acordos junto a parceiros como a empresa 1pointfive que operem suas plantas.
Global Thermostat	A empresa possui uma tecnologia de captura direta do ar em larga escala por processo de adsorção. Esta já está disponível para uso comercial, e a operação das plantas comerciais será feita por meio de parceiros.
Skytree	A empresa desenvolveu uma tecnologia de captura direta do ar descentralizada por adsorção, já disponível para comercialização. Ela utiliza unidades modulares de pequena escala, com a possibilidade de múltiplas unidades para remoção de quantidades maiores de CO ₂ da atmosfera para uso direto.
Soletair Power	A empresa adquiriu sua tecnologia de captura de CO ₂ do ar ambiente do VTT Technical Research Centre of Finland, um processo de adsorção. Ela é comercializada em unidades de pequena escala descentralizadas, que inclui integração com produção de combustíveis.
Infinittree	A empresa disponibiliza unidades modulares de pequena escala, com a possibilidade de múltiplas unidades para remoção de quantidades maiores de CO ₂ da atmosfera para uso direto para seus clientes. A tecnologia consiste na captura direta do ar descentralizada, por processo de adsorção.
Carbfix	A empresa realiza o armazenamento do CO ₂ capturado pela parceira Climeworks em formações geológicas. O processo ocorre pela mineralização natural do CO ₂ em rochas basálticas subterrâneas.
Susteon Inc.,	A empresa oferece serviços de pesquisa e desenvolvimentos de produtos. Ela é focada em tecnologias de mitigação do aquecimento global, incluindo as de captura de CO ₂ da atmosfera. Possui também um portfólio de soluções industriais próprias em oferta para comercialização.
CSIRO	É o órgão nacional para pesquisa científica na Austrália. Eles oferecem diversos serviços de inovação comerciais, incluindo para o tema de captura de CO ₂ atmosférico.

Southern Green Gas	A empresa possui uma tecnologia de captura direta de ar por processo de adsorção em pequenos módulos, que podem ser implementados sozinhos ou em hubs de múltiplas unidades. A tecnologia já está disponível para uso comercial, com acordos junto a parceiros que operem hubs, como a empresa AspiraDAC.
Cormetech, Inc.	É uma empresa de engenharia, tendo também produção e serviços relacionados a catalisadores. Em relação à captura do CO ₂ no ar, atua como fornecedor de equipamentos de desenvolvimento próprio e no comissionamento de plantas em geral.
Black & Veatch Corporation	É uma empresa de engenharia, atuando também em setores como consultoria e gestão de recursos hídricos. Além dos serviços de construção de plantas, desenvolve projetos tecnológicos com clientes e parceiros para a captura de CO ₂ .
Sunfire	A empresa desenvolveu um sistema de eletrólise a escala comercial para a produção de gás de síntese, químicos e combustíveis. Ela opera uma planta "Power-to-Liquid" com CO ₂ capturado da atmosfera, em parceria com a Climeworks.
Synhelion	A empresa desenvolveu um sistema no qual energia solar é utilizada para obter gás de síntese, químicos e combustíveis por processo termoquímico. O CO ₂ atmosférico é obtido pela parceria com a Climeworks e transformado em produtos derivados em escala comercial.

Continuação do Quadro 5: Descrição dos *players* atuantes no mercado.

Na Figura 19 pode-se observar o número de *players* atuantes por país.

Figura 19: Número de *players* atuantes por país na área de captura de CO₂ do ar atmosférico.



Pode-se observar que os Estados Unidos são de longe o país com o maior número de *players*, contendo 5 dos 14 totais. Dentre eles estão a Global Thermostat e Infinitree, que são detentoras de tecnologia e realizam processos de captura, e a Susteon, Cormetech e Black & Veatch que realizam avaliações e otimizações de processo e fornecimento de insumos.

A Suíça e a Austrália vêm em seguida, com 2 players cada. A empresa Climeworks em especial, possuidora da maior capacidade instalada de captura de CO₂ atmosférico, é suíça. Os demais países, com 1 player cada, são principalmente europeus, demonstrando mais uma vez o interesse na temática dessa região como um todo.

Vale ressaltar que apesar de muito envolvida na produção de artigos científicos e em patentes, não foram identificadas empresas da China envolvidas com a captura de CO₂ atmosférico.

Pode-se observar que a Ásia não teve players atuantes identificados apesar de países asiáticos como a China, Coreia do Sul e Japão terem representação de forte a moderada em publicações de artigos e patentes.

No geral, pôde-se verificar que existem players neste ramo nos continentes americano e europeu, o que ilustra a maior tendência ocidental de adoção de captura de CO₂ da atmosfera a nível comercial. Apesar disso, cada país, com exceção dos Estados Unidos, possui apenas 1 ou 2 players com tecnologias maduras e muitos outros ainda surgindo com expectativa que se estabeleçam nos próximos anos, o que indica uma adesão ainda em fase inicial.

A outra métrica que pode ser observada é a do tipo de instituição. Constatou-se que dos 14 players selecionados, 13 deles são empresas. O outro player restante é o instituto de pesquisa CSIRO, que oferece serviços de avaliação e otimização de processos para as empresas.

5.2.2. Análise meso

Nessa análise, os documentos de artigo e patente selecionados dos anos 2017 até 2022 foram classificados nas taxonomias definidas anteriormente, as quais são apresentadas na Quadro 3. Para classificar as atividades dos *players* atuantes foram utilizadas as mesmas taxonomias.

O Quadro 6 apresenta detalhes dos 20 artigos selecionados como o título, ano e *player* (instituição responsável pela publicação).

Quadro 6: Título, ano e players dos artigos selecionados.

Título	Ano	Player
A new relevant membrane application: CO2 direct air capture (DAC)	2022	Tecnologico de Monterrey
Textured carbon capture composite (C3) films	2021	Singapore University of Technology and

for distributed direct air capture in urban spaces		Design
Environmental performance of different sorbents used for direct air capture	2022	Imperial College London
Process optimization of a fixed bed reactor system for direct air capture	2021	University of Twente
CO ₂ from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis	2021	Politecnico di Torino
Direct air capture of CO ₂ with aqueous peptides and crystalline guanidines	2021	Oak Ridge National Laboratory
CO ₂ capture (including direct air capture) and natural gas desulfurization of amine-grafted hierarchical bimodal silica	2021	University of Michigan
Neo-Carbon Food concept: A pilot-scale hybrid biological–inorganic system with direct air capture of carbon dioxide	2020	VTT Technical Research Centre
Moisture-Driven CO ₂ Sorbents	2020	Columbia University
Preparation of Quaternized Bamboo Cellulose and Its Implication in Direct Air Capture of CO ₂	2019	Zhejiang University
Adsorption artificial tree for atmospheric carbon dioxide capture, purification and compression	2018	University of Edinburgh
Rates of atmospheric CO ₂ capture using magnesium oxide powder	2022	Trent University
Catalytic process for methane production from atmospheric carbon dioxide utilizing renewable energy	2017	Novosibirsk State University
Solvochemical carbonation of lime using ethanol: Mechanism and enhancement for direct atmospheric CO ₂ capture	2018	KU Leuven
Preparation and long term stability studies of carbon dioxide adsorbents based on hyperbranched polymers	2020	Warsaw University of Technology
Transforming atmospheric CO ₂ into alternative fuels: A metal-free approach under ambient conditions	2019	Indian Institute of Science Education and Research
Electrochemically Mediated Direct CO ₂ Capture by a Stackable Bipolar Cell	2022	Massachusetts Institute of Technology
CO ₂ capture from ambient air using hydrated Na ₂ CO ₃ supported on activated carbon honeycombs with application to CO ₂ enrichment in greenhouses	2018	University of Twente

CO2 Capture from Ambient Air by Crystallization with a Guanidine Sorbent	2017	Oak Ridge National Laboratory
System Models of Sulfur-, Electricity-, and Methane-Powered Biological Carbon Capture for Negative Emissions	2019	Louisiana State University

Continuação do Quadro 6: Título, ano e players dos artigos selecionados.

O Quadro 7 apresenta detalhes das 20 patentes selecionadas como o título, ano e *player* (instituição responsável pela publicação).

Quadro 7: Título, ano e players das patentes selecionadas.

Título	Ano	Player
Direct air capture device	2017	Climeworks AG
Process and apparatus of ocean carbon capture and storage	2017	Zero Carbon Energy Innovation Union Inc
Absorption type removal / concentration apparatus	2017	Seibu Giken Co.
Biological and chemical process utilizing chemoautotrophic microorganisms for the chemosynthetic fixation of carbon dioxide and/or other inorganic carbon sources into organic compounds and the generation of additional useful products	2017	Kiverdi Inc.
Device for synthesizing methane by utilizing renewable energy sources to drive carbon capture and hydrogen generation by water electrolysis	2018	Ningbo University
Direct air capture carbon dioxide sequestration methods and systems	2018	Blue Planet, Ltd
Modified loaded potassium carbonate absorbent and application thereof to carbon dioxide removal in impurity atmosphere	2018	University of Science and Technology of China
Rotating continuous multi-capture systems and apparatus for improved direct air capture of carbon dioxide (DAC+)	2021	Global Thermostat Operations LLC
Use of oxyhydrogen microorganisms for non-photosynthetic carbon capture and conversion of inorganic and/or C1 carbon sources into useful organic compounds	2018	Kiverdi Inc
Systems and methods for on-site liquid alcohol production from carbon dioxide	2019	Air Company Holdings Inc
Air purification system	2019	Kawasaki Heavy Industries Co Ltd
Support-free adsorbents for co2 capture from air	2019	Lawrence Livermore National Security, LLC

Polyamine phosphorus dendrimer materials for carbon dioxide capture	2019	Research Triangle Institute
Integration Of Thermochemical Water Splitting With CO2 Direct Air Capture	2020	California Institute of Technology
Amine functionalized amine SI-MCM-41 adsorbent for carbon dioxide removal	2020	Institute Of Tech Petronas Sdn Bhd
Carbon capture membrane	2020	Singapore University of Technology and Design
Carbon capture tower	2020	Evapco Inc
Direct capture of carbon dioxide	2021	8 Rivers Capital, Llc
Scrubber apparatus for carbon dioxide removal and controlled atmosphere operating method	2021	Thermo King Corp
Device and method for the sequestration of atmospheric carbon dioxide	2021	One Stiftungs GmbH

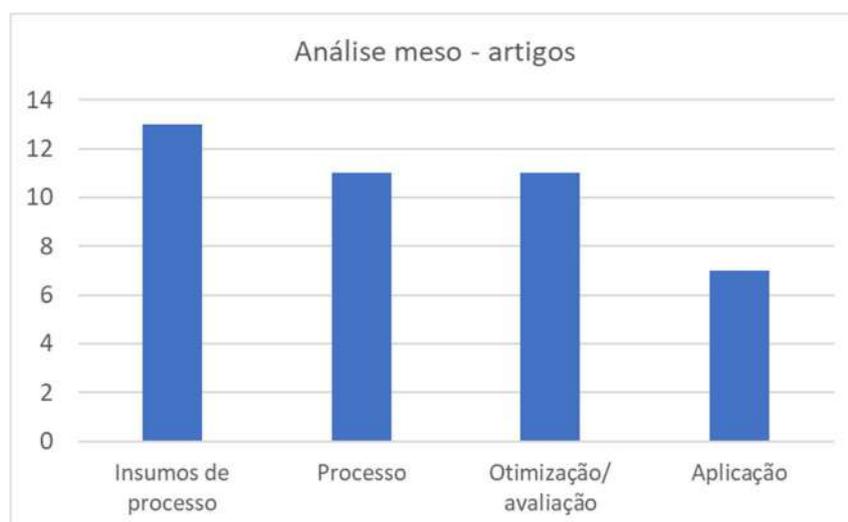
Continuação do Quadro 7: Título, ano e players das patentes selecionadas.

Cada documento de artigo e patente ou *player* atuante pode ser classificado em uma ou mais taxonomias representativas da sua temática principal.

- Perspectiva de longo prazo – Análise dos artigos científicos

Na Figura 20 estão apresentados os resultados da análise a nível meso dos 20 artigos selecionados.

Figura 20: Classificação dos artigos nas taxonomias da análise a nível meso.



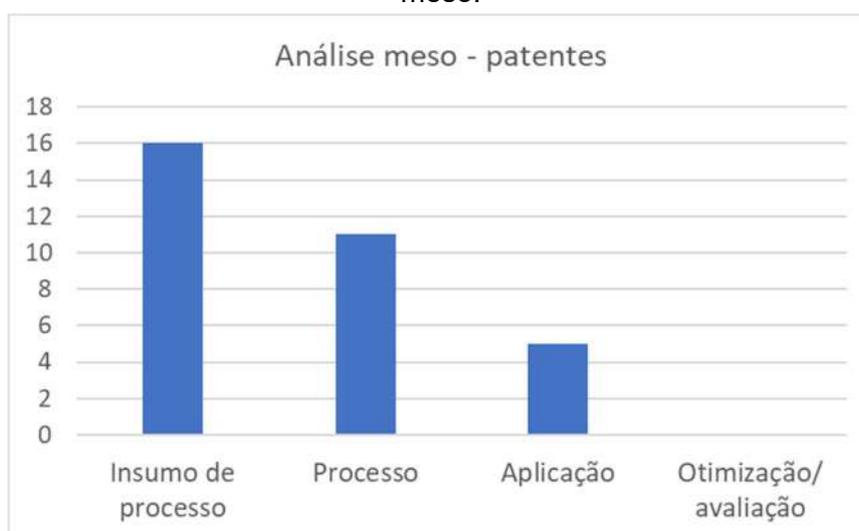
Dentre os documentos selecionados, Insumos de Processo foi verificada como a categoria mais relevante para a pesquisa em captura de CO₂ do ar ambiente, aparecendo em 13 dos 20 artigos. Logo depois estão as taxonomias Processo e Otimização/avaliação, com 11 artigos cada dando enfoque nessas abordagens. Por último, a taxonomia Aplicação foi a menos visada, aparecendo como tema principal em 7 dos 20 documentos.

Pode-se notar que não há uma grande discrepância entre a quantidade de documentos tratando de temáticas pertencentes a cada taxonomia. Muitos dos artigos não se restringem a apenas uma categoria, quase sempre se encaixando em múltiplas taxonomias. Isso pode indicar que a pesquisa acadêmica do tema possui muita informação ainda a ser explorada em seus diversos pilares para desenvolvimento da tecnologia.

- Perspectiva de curto prazo – Análise das patentes publicadas

A Figura 21 apresenta os resultados da análise a nível meso das 20 patentes selecionadas.

Figura 21: Classificação das patentes publicadas nas taxonomias da análise a nível meso.



Em termos de propriedade intelectual, as informações obtidas pela análise meso das patentes selecionadas indicam que a categoria Insumos de processo é a taxonomia mais relevante, com 16 dos 20 documentos, seguido das taxonomias Processo e Aplicação, com 11 e 5 documentos respectivamente. A categoria Otimização/avaliação não foi abordada como temática principal de nenhum dos documentos.

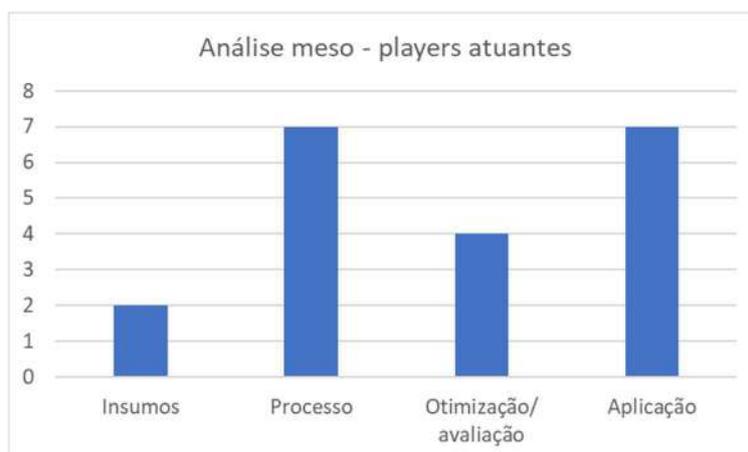
Esse resultado é coerente com o esperado, já que um pedido de patente visa a proteção da propriedade intelectual no território onde foi depositado. Logo,

naturalmente, as temáticas principais serão mais focadas em inovações de equipamentos, materiais de captura e configurações de processos.

- Perspectiva atual – Análise dos players

Na Figura 22 podem ser observados os resultados da análise a nível meso dos 14 players atuantes no mercado.

Figura 22: Classificação dos *players* nas taxonomias da análise a nível meso.



Constata-se que as taxonomias mais relevantes para os players atuantes são a de Processo e a de Aplicação, com representação de 50% do total de players em cada. As taxonomias Otimização/avaliação e Insumos apareceram para 4 e 2 players, respectivamente.

As principais atividades desenvolvidas pelos *players* atuantes no mercado então se referem ao processo de captura de CO₂ do ar em si, e ao processamento e destinação final do CO₂ uma vez capturado.

5.2.3. Análise micro

A análise a nível micro faz a divisão da análise meso em subcategorias, fornecendo características mais detalhadas das taxonomias. Essas subcategorias estão apresentadas na Tabela 4 e foram definidas após leitura minuciosa dos documentos de artigo e patente, além dos dados de informação dos *players* atuais. Novamente, mais de uma classificação pode ter sido atribuída para cada documento ou *player* atual.

- Perspectiva de longo prazo – Análise dos artigos científicos

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise a nível micro dos 20 artigos selecionados.

Tabela 4: Classificação dos artigos nas subcategorias da análise a nível micro.

Meso	Micro	Quantidade
Insumos de processo	Equipamento	2
	Material de captura	12
Processo	Adsorção	3
	Absorção	1
	Loop químico	1
	Mineralização	1
	Membrana	1
	Biológico	3
	Outros	1
Otimização/avaliação	Econômico	1
	Energético	7
	Impacto ambiental	1
	Parâmetros do Processo	5
Aplicação	Armazenamento	2
	Uso direto	1
	Derivados	4

De forma geral, os artigos científicos tiveram como foco principal a busca por materiais de captura com maior eficiência para remoção do CO₂ do ar atmosférico.

Dentre os 13 artigos que tiveram como abordagem temática principal Insumos de processo, 12 deles focaram em Material de captura. Entre os players que abordaram esta subcategoria estão inclusos a Universidade do Michigan, Universidade de Columbia, Universidade de Zhejiang, Universidade Estadual de Novosibirsk, Laboratório Nacional Oak Ridge (*Oak Ridge National Laboratory* - ORNL), entre outros.

Pode-se destacar que uma quantidade expressiva destes materiais estudados são sorventes sólidos e/ou possuem grupos amina. O Instituto de Tecnologia de Massachusetts (*Massachusetts Institute of Technology* - MIT) e a Universidade de Tecnologia e Design de Singapura foram os dois players que abordaram Equipamento como subcategoria, o primeiro descrevendo células bipolares para captura de CO₂ por oscilação de eletricidade e o segundo, compósitos em forma de filmes para captura de CO₂ no ar ambiente.

Para a taxonomia Processo, a Adsorção e o Biológico foram os métodos de captura que tiveram maior enfoque, e, portanto, são aqueles que possuem maior potencial para inovação a longo prazo. O primeiro é tratado pelos players Universidade de Columbia, Universidade de Zhejiang e a Universidade de Edimburgo. O segundo é

tema de estudo do Centro de Pesquisa Técnica VTT da Finlândia, do ORNL e da Universidade Estadual de Louisiana. Os outros métodos estão distribuídos de forma homogênea. A subcategoria “Outros” se refere ao método de captura do MIT comentado acima.

Em relação a Otimização/avaliação, a maioria dos artigos se concentrou na subcategoria Energético, com novamente players como Universidade de Edimburgo, Universidade de Columbia, Centro de Pesquisa Técnica VTT da Finlândia, MIT e ORNL abordando o assunto. Vale ressaltar que esta é a segunda subcategoria mais abordada de todas as taxonomias, o que sugere um grande interesse em avaliar e reduzir o consumo energético de processos de captura de CO₂ do ar ambiente. Em segundo lugar dentro dessa taxonomia tem-se a subcategoria de Parâmetros de processo. Os players Universidade de Columbia, Universidade de Edimburgo, Universidade Estadual de Novosibirsk e Universidade de Twente envolvidos no assunto.

Em termos de Aplicação, o CO₂ transformado em diferentes produtos após sua captura, na subcategoria Derivados, foi o que teve maior número de ocorrências. O Instituto Politécnico de Torino e o Instituto Indiano de Educação Científica e Pesquisa estudam a obtenção de químicos e combustíveis, a Universidade Estadual de Novosibirsk sugere um processo para produção de metano após a captura de CO₂, e o Centro de Pesquisa Técnica VTT da Finlândia explora a criação de biomassa como fonte de alimento.

- Perspectiva de curto prazo – Análise das patentes publicadas

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise a nível micro das 20 patentes selecionadas.

Tabela 5: Classificação das patentes publicadas nas subcategorias da análise a nível.

Meso	Micro	Quantidade
Insumos de processo	Equipamento	9
	Material de captura	7
Processo	Adsorção	3
	Absorção	3
	Loop químico	0
	Mineralização	0
	Membrana	2
	Biológico	3
	Outros	0
Otimização/avaliação	Econômico	0
	Energético	0
	Impacto ambiental	0
	Parâmetros do Processo	0
	Armazenamento	1

Aplicação	Uso direto	0
	Derivados	4

A taxonomia Insumos de processo teve grande representatividade, com 9 patentes abordando a subcategoria de Equipamento. Dentre os players envolvidos nesse assunto, pode-se citar as empresas americanas Climeworks, Global Thermostat Zero e Carbon Energy Innovation Union Inc, as japonesas Kawasaki Heavy Industries, Seibu Giken Co., a canadense Evapco Inc, entre outros. A subcategoria de Material de captura também foi tema de diversos documentos. Mais uma vez, houve destaque para materiais sólidos de uma forma geral, sendo mencionados carbonato e óxidos de metais alcalinos e cálcio, e membranas. Os materiais com grupos funcionais de aminas em sua composição não foram prevalentes.

Em termos de Processo, assim como em artigos, novamente Adsorção e Biológico foram os métodos de captura mais favorecidos, desta vez adicionando-se também a subcategoria Absorção dentre os mais frequentes. Para a Adsorção, os players Global Thermostat, California Institute of Technology (CalTech) e Thermo King Corp desenvolveram processos usando monolitos com base de aminas, óxido de metal alcalino e carvão ativado, respectivamente. Para o segundo, as empresas Kiverdi Inc e One Stiftungs GmbH tem patentes onde os processos utilizam microrganismos para a captura de CO₂ do ar ambiente. Os players Seibu Giken Co., Blue Planet, Ltd e Evapco Inc mencionam processos de absorção por aminas, amônia e hidróxidos. A utilização de membrana também foi um método abordado, porém Loop químico, Mineralização e Outros não obtiveram representatividade.

Em Aplicação, a subcategoria Derivados foi a de maior destaque. Assim como nos documentos de artigos, compostos químicos e biomassa foram os derivados mencionados. A empresa Zero Carbon Energy Innovation Union Inc. detem a única patente selecionada que aborda a subcategoria Armazenamento, tendo desenvolvido um processo que utiliza a água do mar para a captura de CO₂ e fazendo o sequestro oceânico do gás.

- Perspectiva atual – Análise dos players

Na Tabela 6 são observados os resultados da análise a nível micro dos 14 players atuantes no mercado.

Tabela 6: Classificação dos players nas subcategorias da análise a nível micro.

Meso	Micro	Quantidade
Insumos de processo	Equipamentos	2
	Material de captura	0

Processo	Adsorção	6
	Absorção	1
	Loop químico	0
	Mineralização	0
	Membrana	0
	Biológico	0
	Outros	0
Otimização/avaliação	Econômico	2
	Energético	2
	Impacto ambiental	2
	Parâmetros de processo	3
Aplicação	Armazenamento	1
	Uso direto	3
	Derivados	3

Continuação da Tabela 6: Classificação dos players nas subcategorias da análise a nível micro.

Dentro da taxonomia de Insumos de processo, apenas a subcategoria Equipamentos é representada pelos players atuantes do estágio atual. As empresas Cormetech, Inc. e Black & Veatch Corporation estão envolvidas no fornecimento de equipamentos para processos de captura de CO₂ do ar atmosférico.

Na taxonomia Processo, as subcategorias Adsorção e Absorção foram as únicas que tiveram representatividade, sendo o processo de captura por adsorção o mais utilizado, seis empresas o empregam: Climeworks, Global Thermostat, Skytree, Soletair Power, Infinitree e Southern Green Gas. A maioria dessas empresas utiliza sorventes sólidos com grupos de aminas em suas superfícies para captura do CO₂ e logo depois regeneram o material por aumento de temperatura. Quanto ao método de absorção, a empresa Carbon Engineering faz um processo de absorção química com solução de KOH.

As subcategorias de Otimização/avaliação são bem distribuídas quanto ao número de *players* atuantes que estão envolvidos no assunto. A subcategoria micro de Parâmetros de processo tem um valor levemente mais alto, contando com o envolvimento das empresas que prestam serviços de engenharia Black & Veatch e Cormetech, e a Susteon, que oferece serviços de pesquisa e desenvolvimento de produtos. Todas as outras subcategorias porém também contam com 2 *players* cada, mostrando que não somente a pesquisa acadêmica considera os tópicos de avaliação e otimização energéticos, econômicos e ambientais, mas que estes também

consideram-nos tópicos relevantes. De fato, são essenciais para manter a viabilidade técnico-econômica da tecnologia e a competitividade da empresa.

Para a taxonomia Aplicação, as subcategorias de uso de CO₂ diretamente após sua captura, sem passar por transformações, e a de Derivados, que consiste em convertê-lo em diversos produtos, foram as mais representadas, cada um com 3 empresas comercializando o produto nessas respectivas formas. O armazenamento, apesar de mais vantajoso do ponto de vista ambiental para diminuir a concentração de CO₂ na atmosfera, enfrente maior desafio no mercado, já que em geral não se converte em um produto de uso por consumidores.

5.3. Etapa Pós-Prospectiva

Os *roadmaps* tecnológicos foram elaborados a partir das informações levantadas pelas buscas ordenadas da etapa prospectiva e a partir das classificações das análises meso e micro. A Figura 23 especifica o *roadmap* para as tendências tecnológicas atuais, a Figura 24 para as tendências a curto prazo e a

Figura 25 a longo prazo.

Figura 23: *Roadmap* tecnológico acerca da captura de CO₂ atmosférico no estágio atual

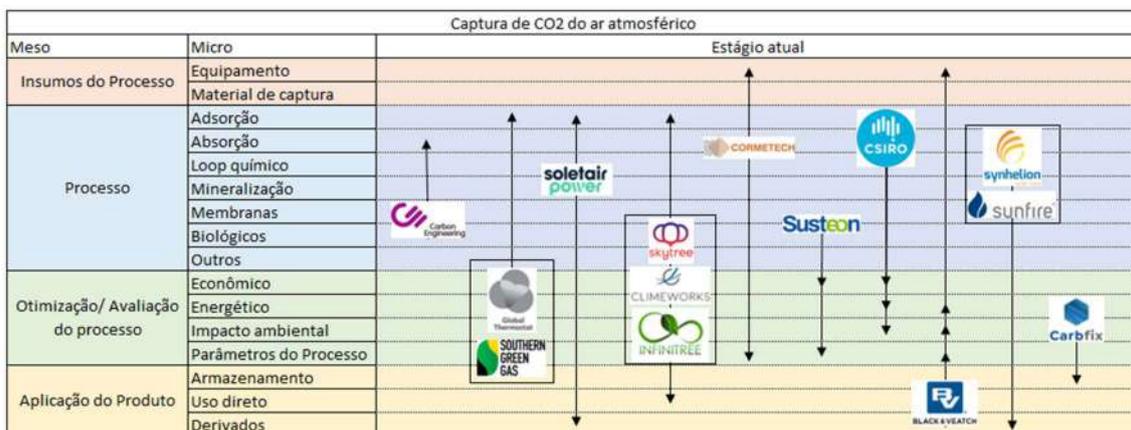


Figura 24: Roadmap tecnológico acerca da captura de CO₂ atmosférico a curto prazo

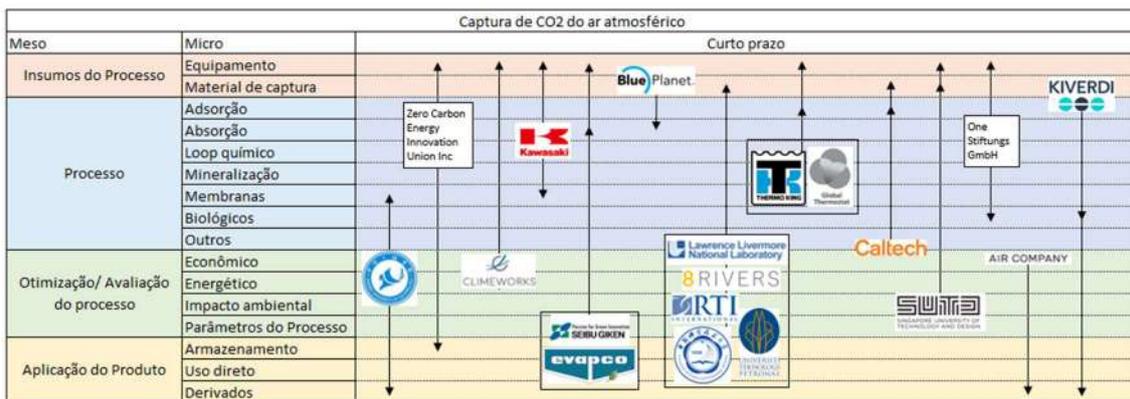
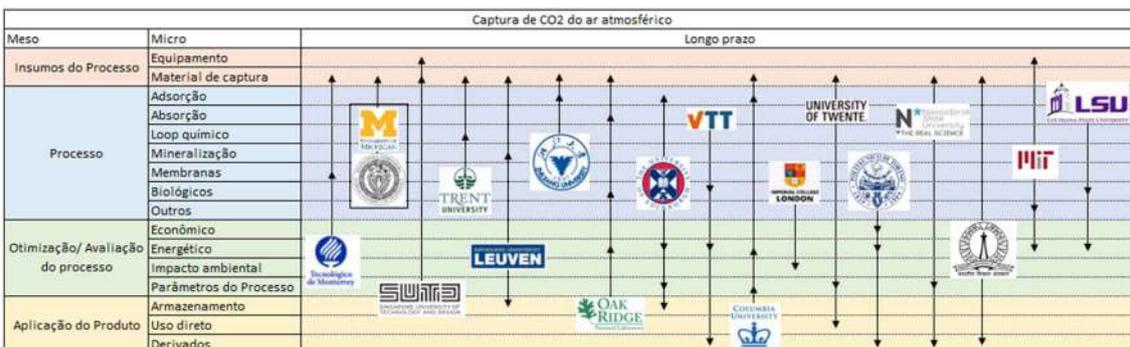


Figura 25: Roadmap tecnológico acerca da captura de CO₂ atmosférico a longo prazo



Pelo *roadmap*, pode-se observar de forma mais ilustrativa os *players*, seus campos de atuação dentro da temática de captura de CO₂ do ar e a relação entre eles. Pela sua posição no mapa, também é possível captar o quão distante a tecnologia ou conhecimento tratado está de chegar a uma fase de implementação comercial. Dessa forma, as tendências mercadológicas de inovação podem ser estimadas.

Pela

Figura 25 fica destacado que a captura de CO₂ do ar a longo prazo tem foco direcionado na produção de equipamentos, materiais de captura e uso dos derivados, tratados por *players* de origens geográficas bastante variadas. A avaliação e otimização energética também é um assunto forte de estudo, sendo coerente com a atual dificuldade dos processos em realizar a captura e regeneração dos materiais de captura sem um elevado custo de energia. A procura por soluções eficientes para essa problemática pode ser essencial para a continuidade dessa tecnologia e dos esforços de mitigação do aquecimento global na próxima décadas.

No curto prazo, os Insumos de processo são sem dúvida o foco de desenvolvimento de tecnologia para implementação a nível comercial. Inclusive, pode-

se observar no *roadmap* que várias empresas patentearam materiais de captura. Isso pode indicar um grupo de empresas competidoras entre si, além de possivelmente diversificar as opções de materiais e processos comerciais nos próximos anos.

No momento atual, pode-se constatar que os processos de captura e a aplicação são dominantes entre os *players* atuantes. Pode-se observar uma possível competição direta entre empresas, como entre Global Thermostat e Southern Green Gas e entre Skytree e Infinitree, que possuem modelos de negócio e processos muito similares.

Vale ressaltar que a aplicação do CO₂ para armazenamento não foi um grande foco de estudo em nenhum dos períodos. Apesar de ele ser a forma mais efetiva para a reversão do cenário de aumento da concentração de CO₂ na atmosfera por representar o sequestro permanente do carbono, a comercialização de CO₂ na sua forma direta e pela transformação em derivados parece ser mais atrativa em todos os períodos estudados. Isso possivelmente ocorre pois o primeiro depende de mecanismos que atualmente ainda sofrem com incertezas como incentivos diretos de governos e de créditos de carbono, enquanto as outras opções podem ser comercializadas como um produto tangível de fato.

6. CONCLUSÃO

Relatórios de organizações como o IPCC indicam que soluções para a remoção de CO₂ do ar atmosférico serão uma necessidade para a redução da concentração deste gás de efeito estufa e consequente mitigação do aquecimento global e mudanças climáticas.

Por meio da revisão bibliográfica e da prospecção tecnológica realizada, foi possível adquirir uma visão sobre o cenário atual das principais tecnologias de captura de dióxido de carbono da atmosfera utilizadas atualmente no mercado, assim como as principais inovações tecnológicas.

O levantamento dos dados de artigos e patentes indica que de fato há uma crescente relevância dessa temática de captura de CO₂ do ar atmosférico, com o número de publicações crescendo de forma constante nos últimos anos. Isso indica que se pode esperar que a curto e longo prazo haja uma quantidade significativa de inovações em processos, insumos e aplicações relacionadas a esse mercado. A ampla distribuição geográfica dos documentos levantados também mostra que há um interesse de países de diversas regiões do mundo no assunto. Muitos desses países, como Estados Unidos e China, vêm investindo em soluções para a mitigação do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera por meio de investimentos em pesquisa e desenvolvimento.

O estágio atual do mercado indica que parece estar em fases mais iniciais de maturidade e ter um grande potencial de crescimento, com algumas empresas já consolidadas e muitas se estabelecendo. As empresas já estabelecidas atuam em partes diversas do processo, tendo representantes em todas as taxonomias analisadas.

A análise Meso dos documentos indica que inovações dos Insumos de processo tem recebido especial atenção nos últimos cinco anos, tanto para a pesquisa acadêmica quanto para as tecnologias com expectativa de uso comercial a curto prazo.

Pelo nível Micro, pode-se perceber que um dos maiores focos é a procura por materiais de captura que permitam uma captura mais eficiente e menos custosa econômica e energeticamente, e que também não seja danosa para o meio ambiente.

O roadmap foi construído e permite uma perspectiva de visualização interessante em relação às tendências mercadológicas. Há competição de diversos grupos de *Players*, principalmente entre os que realizam os processos de captura do CO₂ atmosférico. Foi revelado também uma maior tendência para aplicações deste gás em sua forma original e de derivados do que para o armazenamento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANITA, Ramli. **Amine functionalized si-mcm-41 adsorbent for carbon dioxide removal** MY176612A. Depósito: 20 maio 2015. Concessão: 18 ago. 2020.

ARCHER, David. **Global Warming: Understanding the Forecast**. 2. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2011.

ANYANWU, John-Timothy et al. CO₂ capture (including direct air capture) and natural gas desulfurization of amine-grafted hierarchical bimodal silica. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 427, 10 ago. 2021.

BORSCHIVER, S.; SILVA, A. **TECHNOLOGY ROADMAP – Planejamento Estratégico para alinhar Mercado-Produto-Tecnologia**. Ed. Interciência, 2016.

CASTRO-MUÑOZ, Roberto et al. A new relevant membrane application: CO₂ direct air capture (DAC). **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 446, 19 maio 2022.

CHANDRA SAU, Samaresh. Transforming atmospheric CO₂ into alternative fuels: A metal-free approach under ambient conditions. **Chemical Science**, [s. l.], v. 10, 30 nov. 2018.

CHEN, Wei-Yin; SUZUKI, Toshio; LACKNER, Maximilian (ed.). **Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation**. 2. ed. Cham: Springer, 2017.

CLIMATE SCIENCE. **Oxy-Fuel: Burning Carbon in Pure Oxygen to Help the Climate**. [S. l.], 5 jan. 2022. Disponível em: <https://climatescience.org/advanced-oxy-fuel-combustion->. Acesso em: 9 jun. 2022.

CLIME WATCH. **Historical GHG Emissions**. [S. l.], 2022. Disponível em: https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2019&start_year=1990. Acesso em: 26 maio 2022.

COELHO, G. M. **Prospecção tecnológica: metodologias e experiências nacionais e internacionais**. Rio de Janeiro: INT, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks**. [S. l.], 14 abr. 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks>. Acesso em: 2 jun. 2022.

CONSTANTZ, Brent R. *et al.* **Direct air capture (dac) carbon dioxide (co₂) sequestration methods and systems** WO2018160888A1. Depósito: 2 mar. 2017. Concessão: 7 set. 2018.

CUSTELCEAN, Radu et al. Direct air capture of CO₂ with aqueous peptides and crystalline guanidines. **Cell Reports Physical Science**, [s. l.], v. 2, 30 mar. 2021.

DAVIS, Mark E. *et al.* **Integration Of Thermochemical Water Splitting With CO₂ Direct Air Capture** US2020317512A1. Depósito: 3 abr. 2019. Concessão: 8 out. 2020.

EISENBERGER, Peter. **Rotating continuous multi-capture systems and apparatus for improved direct air capture of carbon dioxide (dac+)** CA3162284A1. Depósito: 21 nov. 2019. Concessão: 27 maio 2021.

GE, Mengpin; FRIEDRICH, Johannes; VIGNA, Leandro. **Quatro gráficos explicam emissões de gases de efeito estufa por países e setores**. [S. l.], 6 fev. 2020. Disponível em: <https://www.wri.org/insights/4-charts-explain-greenhouse-gas-emissions-countries-and-sectors>. Acesso em: 16 jun. 2022.

GEBALD, Christoph *et al.* **Direct air capture device** US20170106330A1. Depósito: 3 jun. 2014. Concessão: 19 mar. 2019.

GLOBAL MONITORING LABORATORY. **Trends in atmospheric carbon dioxide**. [S. l.], 11 jun. 2022. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends>. Acesso em: 1 jun. 2022.

GOEL, Malti; SUDHAKAR, M; SHAHI, R V (ed.). **Carbon capture, storage and utilization: A possible climate change solution for energy industry**. 1. ed. New York: CRC Press, 2018.

GOFF, Adam *et al.* **Direct capture of carbon dioxide** WO2021111366A1. Depósito: 3 dez. 2019. Concessão: 10 jun. 2021.

HEMMATIFAR, Ali *et al.* Electrochemically Mediated Direct CO₂ Capture by a Stackable Bipolar Cell. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 15, 22 mar. 2022.

HOU, Chenglong *et al.* Preparation of Quaternized Bamboo Cellulose and Its Implication in Direct Air Capture of CO₂. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 33, 21 mar. 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **About CCUS**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/about-ccus>. Acesso em: 23 jun. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Dados e estatísticas de energia**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=USA&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2PerCap>. Acesso em: 15 jun. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Tracking report - Direct air capture**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>. Acesso em: 23 jun. 2022.

IPCC. The Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/>. Acesso em: 10 jun. 2022.

LINDEN, Henry. How to Justify a Pragmatic Position on Anthropogenic Climate Change. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 44, ed. 5, p. 1209-1219, 2005.

KAWASAKI HEAVY INDUSTRIES CO LTD. **Air purification system** CN110494696A. Depósito: 25 abr. 2018. Concessão: 29 abr. 2022.

KÜPPER, Jan-Heiner. **Device and method for the sequestration of atmospheric carbon dioxide** US20210093998A1. Depósito: 4 nov. 2017. Concessão: 1 abr. 2021.

KURODA, Ayako *et al.* **Absorption type removal / concentration apparatus** US10201776B2. Depósito: 1 mar. 2016. Concessão: 12 fev. 2019.

LEONZIO, Grazia et al. Environmental performance of different sorbents used for direct air capture. **Sustainable Production and Consumption**, [s. l.], v. 32, 9 abr. 2022.

LIBERT, Jean-Pierre. **Carbon capture tower** US2020230548A1. Depósito: 23 jan. 2019. Concessão: 14 fev. 2022.

MARCHESE, Marco et al. CO₂ from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis. **Journal of CO₂ Utilization**, [s. l.], v. 46, 11 mar. 2021.

MILLER, Bruce. **Fossil Fuel Emissions Control Technologies: Stationary Heat and Power Systems**. 1. ed. Waltham: Elsevier, 2015.

NINGBO UNIVERSITY. **Device for synthesizing methane by utilizing renewable energy sources to drive carbon capture and hydrogen generation by water electrolysis** Depósito: 6 nov. 2017. Concessão: 8 maio 2018.

OUNOUGHENE, Ghania *et al.* Solvochemical carbonation of lime using ethanol: Mechanism and enhancement for direct atmospheric CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, [s. l.], v. 26, 9 maio 2018.

OUR WORLD IN DATA. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**. [S. l.], 1 ago. 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. Acesso em: 3 maio 2022.

OUR WORLD IN DATA. **Emissões anuais de CO₂**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/annual-co2-emissions-per-country?tab=chart&time=1800..2016&country=CHN~USA~GBR~IND~ZAF~RUS~BRA>. Acesso em: 15 jun. 2022.

OVERVIEW of oxy-fuel combustion technology for carbon dioxide (CO₂) capture. *In*: ZHENG, L. **Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696719500016?via%3Dihub#!>. Acesso em: 16 maio 2022.

PANG, Simon Hoching *et al.* **Support-free adsorbents for CO₂ capture from air** Depósito: 15 jul. 2020. Concessão: 20 jan. 2022.

PARZUCHOWSKI, Paweł G. Preparation and long term stability studies of carbon dioxide adsorbents based on hyperbranched polymers. **Polymers**, [s. l.], v. 65, 14 mar. 2020.

PENG, Sigan. **Process and apparatus of ocean carbon capture and storage** CA3025952A1. Depósito: 11 jun. 2016. Concessão: 14 dez. 2017.

PHAAL, R.; FARRUKH, C. J. P.; PROBERT, D. R. Visualising strategy: a classification of graphical *Roadmap* forms. **Int. J. Technol. Manag.**, 2009.

RACKLEY, Stephen A. **Carbon capture and storage**. 1. ed. Burlington: Elsevier, 2010.

RAUSIS, Kwon. Rates of atmospheric CO₂ capture using magnesium oxide powder. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 119, 5 jun. 2022.

REED, John S. **Biological and Chemical Process Utilizing Chemoautotrophic Microorganisms for the Chemosynthetic Fixation of Carbon Dioxide and/or Other Inorganic Carbon Sources into Organic Compounds and the Generation of Additional Useful Products** Depósito: 6 nov. 2008. Concessão: 3 ago. 2017.

REED, John S. *et al.* **Use of oxyhydrogen microorganisms for non-photosynthetic carbon capture and conversion of inorganic and/or C1 carbon sources into useful organic compounds** US11274321B2. Depósito: 26 abr. 2018. Concessão: 15 mar. 2022.

RITCHIE, Hannah; ROSER, Max; ROSADO, Pablo. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**. [S. l.]: Our World In Data, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions#citation>. Acesso em: 3 maio 2022.

RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, Rafael *et al.* CO₂ capture from ambient air using hydrated Na₂CO₃ supported on activated carbon honeycombs with application to CO₂ enrichment in greenhouses. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 189, 26 maio 2018.

RUUSKANEN, Vesa. Neo-Carbon Food concept: A pilot-scale hybrid biological–inorganic system with direct air capture of carbon dioxide. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], 22 ago. 2020.

SANTORI, Giulio *et al.* Adsorption artificial tree for atmospheric carbon dioxide capture, purification and compression. **Energy**, [s. l.], v. 162, 14 ago. 2018.

SHELLEVIS, H.M. *et al.* Process optimization of a fixed bed reactor system for direct air capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 110, 21 ago. 2021.

SEEG (Brasil). **Emissões totais**. [S. l.], 2022. Disponível em: https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission. Acesso em: 15 jun. 2022.

SEIPP, Charles A. *et al.* CO₂ Capture from Ambient Air by Crystallization with a Guanidine Sorbent. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 56, 19 jan. 2017.

SEIS maneiras de retirar gás carbônico da atmosfera. [S. l.], 26 set. 2018. Disponível em: <https://wribrasil.org.br/noticias/6-maneiras-de-retirar-gas-carbonico-da-atmosfera>. Acesso em: 21 jul. 2022.

SHEEHAN, Stafford Wheeler. **Systems and methods for on-site liquid alcohol production from carbon dioxide** CA3068468A1. Depósito: 1 jul. 2017. Concessão: 10 jan. 2019.

SHI, Xiaoyang *et al.* Moisture-Driven CO₂ Sorbents. **Joule**, [s. l.], v. 4, 29 jul. 2020.

SILVA, R. W. da C.; PAULA, B. L. de. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural. **Terrae Didática**, Campinas, SP. Disponível em: <https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/td/article/view/8637501>. Acesso em: 27 jun. 2022.

SNYDER, Brian F. System Models of Sulfur-, Electricity-, and Methane-Powered Biological Carbon Capture for Negative Emissions. **Energy Technology**, [s. l.], v. 7, 1 nov. 2019.

STAVOVA, Petra. **Scrubber apparatus for carbon dioxide removal and controlled atmosphere operating method** US2021370221A1. Depósito: 2 jun. 2020. Concessão: 2 dez. 2021.

SURAMPALLI, Rao *et al*, (ed.). **Carbon Capture and Storage: Physical, Chemical, and Biological Methods**. 1. ed. Reston: American Society of Civil Engineers, 2015.

TAN, Mei Chee *et al*. **Carbon capture membrane** US11325075B2. Depósito: 10 jul. 2017. Concessão: 10 maio 2022.

TAN, Zhongchao. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. 1. ed. Waterloo: Springer, 2014.

THOMPSON, Samuel John *et al*. **Polyamine phosphorus dendrimer materials for carbon dioxide captu** US10994261B2. Depósito: 17 jan. 2019. Concessão: 4 maio 2021.

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA USTC. **A kind of modified load-type potassium carbonate absorbent and its under impurity atmosphere carbon dioxide removal application** CN107684818A. Depósito: 11 set. 2017. Concessão: 13 fev. 2018.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **Fact sheet: Climate change science - the status of climate change science today**. [S. l.], 2011. Disponível em: https://unfccc.int/files/press/backgrounders/application/pdf/press_factsh_science.pdf. Acesso em: 31 maio 2022.

VESELOVSKAYA, Janna V. *et al*. Catalytic process for methane production from atmospheric carbon dioxide utilizing renewable energy. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 298, 16 maio 2017.

WIRAWAN, Daniel *et al*. Textured carbon capture composite (C3) films for distributed direct air capture in urban spaces. **Cleaner Engineering and Technology**, [s. l.], v. 4, 6 jun. 2021.