

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

João Paulo Pereira Duarte



TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO:
ESTUDO DE CASO DA PRODUÇÃO DE BARRILHA POR
CARBONATAÇÃO

RIO DE JANEIRO

2022

João Paulo Pereira Duarte

TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO: ESTUDO DE CASO DA
PRODUÇÃO DE BARRILHA POR CARBONATAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Prof. Marcelo Mendes Viana

Rio de Janeiro

2022

CIP - Catalogação na Publicação

D812t Duarte, João Paulo Pereira
Tecnologias de captura de dióxido de carbono:
estudo de caso da produção de barrilha por
carbonatação / João Paulo Pereira Duarte. -- Rio de
Janeiro, 2022.
76 f.

Orientador: Marcelo Mendes Viana.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Captura de carbono. 2. CCUS. 3. NaOH. 4.
Barrilha. I. Viana, Marcelo Mendes , orient. II.
Título.

João Paulo Pereira Duarte

TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO: ESTUDO DE CASO DA
PRODUÇÃO DE BARRILHA POR CARBONATAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 07 de dezembro de 2022.

Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Sc., Escola de Química

Prof. Chaline Detoni, D.Sc., Escola de Química

Felipe Pereira da Silva, M.Sc., Escola de Química

Rio de Janeiro
2022

RESUMO

DUARTE, João Paulo Pereira. **Tecnologias de captura de dióxido de carbono: estudo de caso da produção de barrilha por carbonatação.** Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Os atuais efeitos adversos provocados pelas mudanças climáticas são consequência das atividades antrópicas, entre as quais encontra-se a emissão de CO₂ na atmosfera. Tendo em vista a dificuldade de redução das emissões sem prejudicar o desenvolvimento econômico, as Tecnologias de Captura de Carbono (*Carbon Capture, Utilization and Storage*, ou CCUS) destacam-se dentre as possíveis formas de mitigação do problema. Assim, o presente trabalho realiza uma pesquisa bibliográfica sobre uma dessas rotas de remoção de CO₂: a captura via absorção em NaOH e formação de Na₂CO₃. Com a apresentação de trabalhos recentes da literatura, é realizada uma comparação entre processos voltados tanto para a regeneração do solvente e o armazenamento do gás (*Carbon Capture and Storage*, ou CCS) quanto para a comercialização da barrilha produzida (*Carbon Capture and Utilization*, ou CCU), assim como a descrição dos mecanismos e das etapas de ambas. Sendo duas rotas complementares para a redução do teor de carbono atmosférico, as rotas CCS demonstraram-se atrativas para a captura de CO₂ direto do ar, enquanto as rotas CCU são economicamente mais atraentes para tratamento de fontes estacionárias de carbono.

Palavras-chave: Captura de carbono. CCUS. NaOH. Barrilha.

ABSTRACT

DUARTE, João Paulo Pereira. **Tecnologias de captura de dióxido de carbono: estudo de caso da produção de barrilha por carbonatação.** Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The current adverse effects caused by climate change are a consequence of human activities, such as the emission of CO₂ into the atmosphere. Since reducing emissions without harming economic development became a hard target, carbon capture technologies (*Carbon Capture, Utilization and Storage*, or CCUS) stand out among the possible solutions for this problem. Thus, the present work performs a research based CO₂ removal routes via absorption in NaOH, producing Na₂CO₃. Presenting some recent works in literature, a comparison is made between processes aimed to solvent regeneration and gas storage (*Carbon Capture and Storage*, or CCS) and to commercialization of produced soda (*Carbon Capture and Storage*, or CCU), and a description of mechanisms and steps of both routes is shown. These are complementary routes for reduction of atmospheric carbon content: CCS routes proved to be attractive for CO₂ capture directly from the air, while the CCU routes are economically more attractive for gas treatment of stationary sources of carbon.

Keywords: Carbon capture. CCUS. NaOH. Soda ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclos curtos e longos do carbono, entre as esferas do planeta	15
Figura 2: Fluxo anual global de energia na atmosfera terrestre, em W/m^2	16
Figura 3: Emissão anual total de GEEs por ação antropogênica.....	17
Figura 4: Mudança global anual da temperatura média do ar na superfície do planeta	18
Figura 5: Projeção das emissões de CO_2 da a) UNECE, no setor de energia, e do b) IEA, em vários setores	21
Figura 6: Esquema de um sistema EOR, da Global CCS Institute.....	23
Figura 7: Bacias sedimentares com potencial para armazenamento de carbono capturado	24
Figura 8: Processo simplificado das três tecnologias de captura de carbono.....	28
Figura 9: Fórmula molecular do carbonato de sódio.....	34
Figura 10: Divisão dos consumidores de barrilha no mercado global, em milhões de US\$	34
Figura 11: Projeção do tamanho do mercado de barrilha, por região (milhões de US\$)	35
Figura 12: Valor de commodity da barrilha no mercado, período 2016-2022	35
Figura 13: Frações de diferentes espécies de carbonato em equilíbrio	40
Figura 14: Perfil de absorção de CO_2 em NaOH 3%.	41
Figura 15: Coeficiente global de transferência de massa e teor de NaOH não reagido após 20 minutos, em função da concentração inicial de soda e do gás de combustão	43
Figura 16: Coeficiente global de transferência de massa em função do tempo, para diferentes valores de a) vazão de gás e b) vazão de líquido.....	43
Figura 17: Eficiência de captura de CO_2 em função do tempo, a 25 e 61,5°C.....	44
Figura 18: Fluxograma do processo de captura de CO_2 em NaOH da <i>Shockwave CO₂</i>	46
Figura 19: Modelo simplificado de sistema DAC	47
Figura 20: Torre EVAPCO de captura de CO_2 do ar	48
Figura 21: Imagem a) frontal e b) corte lateral da câmara de filtração, além da c) placa de filtro do sistema	49
Figura 22: a) visão frontal e lateral de turbinas eólicas contendo emissores de NaOH, e b) visão frontal ampliada dos emissores.....	50
Figura 23: a) emissores de solvente sobre plataforma de energia hidrocínética , e b) diferentes visões do emissor em funcionamento	51
Figura 24: a) Foto do drone da Google Wings, e b) protótipo do drone com aparatos portadores de NaOH.....	52

Figura 25: Trocador de calor para regeneração de solvente.....	53
Figura 26: Ciclo de recuperação química de soda via titanato	55
Figura 27: Variação de entalpia para recuperação com cal e com titanato	55
Figura 28: Fluxograma da produção de Na ₂ CO ₃ via rota CCU.....	57
Figura 29: Sistemas de torres recheadas, com a) uma coluna e b) com colunas em série.....	58
Figura 30: Coeficiente global de transferência de massa em função da concentração inicial de soda e do gás de combustão: comparação entre membrana e coluna de absorção	60
Figura 31: Unidade de tratamento de gases em usina de carvão/gás natural, com produção de Na ₂ CO ₃	61
Figura 32: Carbonatadores de escala de a) bancada (3L) e b) pré-piloto (790L).....	62
Figura 33: Curva de solubilidade do Na ₂ CO ₃ em água	63
Figura 34: Modo contracorrente de destilação por membrana osmótica.....	64
Figura 35: Cristalização a) convencional (calcinação do monohidrato) e b) direta, com antissolvente (regeneração do antissolvente por destilação).....	66
Figura 36: Micrografia de Na ₂ CO ₃ a) leve, calcinado, (densidade aparente 550kg/m ³) e b) anidro, cristalizado diretamente (densidade aparente 1550 kg/m ³)	67
Figura 37: Micrografia de cristais de Na ₂ CO ₃ com 16x de magnificação, a) antes e b) após secagem	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Possíveis produtos CCU	25
Tabela 2: Características de algumas aminas para absorção de CO ₂	29
Tabela 3: Características de algumas membranas para separação de CO ₂	32
Tabela 4: Área específica de sistemas de captura de carbono	33
Tabela 5: Seleção de artigos e patentes sobre captura de CO ₂ em soda	38
Tabela 6: Taxa de absorção de NaOH e de Na ₂ CO ₃ , em distintas temperaturas	45
Tabela 7: Percentual de decomposição de bicarbonato, em distintas temperaturas	45
Tabela 8: Informações de fabricante para coluna recheada e membrana de contato	59
Tabela 9: Custos energéticos das rotas de NaOH e MEA, em kWh/t CO ₂	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Aquecimento Global.
AIE	Agência Internacional de Energia (ou IEA).
CCUS	Tecnologias de captura de carbono (<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>).
CCU	Tecnologias de captura e utilização de carbono (<i>Carbon Capture and Utilization</i>).
CCS	Tecnologias de captura e armazenamento de carbono (<i>Carbon Capture and Storage</i>).
CFC	Clorofluorcarbonetos.
CTS	<i>Clean Technology Scenario</i> .
DAC	Sistemas de captura de carbono do ar (<i>Direct air capture</i>).
DEA	Dietanolamina.
DGA	Diglicolamina.
DIPA	Diisopropilamina.
DRX	Difração de Raio-X.
EE	Efeito Estufa.
EOR	Sistemas de recuperação aprimorada de óleo (<i>Enhanced Oil Recovery</i>).
GCOS	<i>Global Climate Observing System</i> .
GEE	Gases de efeito estufa.
GPCC	Global Precipitation Climatology Center.
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> .
MEA	Monoetanolamina.
NDC	<i>Nationally Determined Contributions scenario</i> .
NETs	Tecnologias de Emissões Negativas.
OMM	Organização Meteorológica Mundial.
P2C	<i>Pathway to meet 2°C target scenario</i> .
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> .
REF	<i>Reference scenario</i> .
RTS	<i>Reference Technology Scenario</i> .
UNECE	Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 CICLO DO CARBONO	14
3.2 EFEITO ESTUFA NATURAL E ANTROPOGÊNICO.....	15
3.3 MUDANÇAS CLIMÁTICAS.....	18
3.4 ROTAS DE CAPTURA DE CARBONO	20
3.4.1 Rotas CCS de captura	23
3.4.2 Rotas CCU de captura	25
3.5 TECNOLOGIAS DE CAPTURA	27
3.5.1 Absorção química	29
3.5.2 Adsorção física	30
3.5.3 Tecnologia de membranas	31
3.6 BARRILHA.....	33
4 CAPTURA DE CO₂ EM NaOH: ESTUDO DE CASO.....	36
4.1 MECANISMOS E PARÂMETROS DE PROCESSO.....	39
4.2 TECNOLOGIAS CCS: REAPROVEITAMENTO DE BARRILHA.....	45
4.2.1 Dispositivo de captura	46
4.2.2 Regeneração de solvente	52
4.3 TECNOLOGIAS CCU: PRODUÇÃO DE BARRILHA	56
4.3.1 Etapa de carbonatação/ absorção	57
4.3.2 Cristalização e secagem.....	63
5 CONCLUSÕES.....	68
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1 INTRODUÇÃO

O Aquecimento Global (AG) é um tema que desperta especial preocupação na comunidade científica e nas demais entidades da sociedade civil. Sendo este um fenômeno climático de escala planetária, seus efeitos poderão inviabilizar os sistemas de produção e consumo da sociedade, podendo chegar ao ápice de impossibilitar a continuidade do desenvolvimento da vida como conhecemos. Por essa razão, vários estudos vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas, em um esforço por analisar todos os fatores contribuintes para o problema e, principalmente, para a implantação de medidas mitigatórias.

O AG resume-se no aumento da temperatura média superficial global, provocado pela intensificação do Efeito Estufa (EE). Este, por sua vez, trata-se de um fenômeno natural, no qual os gases de efeito estufa, ou GEEs - principalmente vapor d'água, mas também dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), entre outros -, absorvem parte da radiação do infravermelho emitida pela superfície terrestre, evitando a dissipação de calor para o espaço (ZHONG, 2013). O balanço entre a parcela de energia solar que chega à superfície e o calor retido pelas GEEs fornecem as condições de temperatura necessárias para água ser líquida, um dos requisitos que possibilita a existência dos seres vivos da Terra.

No entanto, as atividades antrópicas têm aumentado significativamente a emissão dos GEEs na atmosfera, o que acentua o Efeito Estufa. Tal realidade é tida como inegável pelo Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, ou IPCC), cujo relatório de 2022 fornece mais bases científicas sobre o assunto. O documento mostra que houve um aumento de 1,09°C na temperatura média da superfície ao comparar-se os períodos 2011-2020 e 1850-1900, sendo que, desde 1850, cada década teve sua temperatura maior do que as que a antecederam. Essa tendência de aquecimento da superfície terrestre apresenta um comportamento bastante proporcional com o aumento da concentração dos GEEs na atmosfera. Só o CO₂ teve um salto de 280 ppm para 418 ppm, em termos de médias anuais, no período entre 1750 e 2019 (IPCC, 2022), sendo sua concentração atmosférica atual de 419 ppm (GLOBAL MONITORING LABORATORY, 2022a).

As mudanças climáticas induzidas pelo EE Antropogênico - cada vez mais evidentes, segundo o Sistema Global de Observação do Clima (*Global Climate Observing System*, ou GCOS) - estão relacionadas aos distúrbios do ciclo natural de energia, da água e do carbono, principalmente. O desequilíbrio desses ciclos provoca impactos diversos, como ondas de calor (continental e marítima), aumento do nível dos oceanos, precipitação extrema e seca. A título de exemplo, especialistas da Organização Meteorológica Mundial (OMM) reportaram valores

recordes de temperatura em 2020: 38°C no Ártico, valor mais adequado ao clima do Mediterrâneo, e 48,8°C na Sicília (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2021). No Brasil, outro extremo climático ficou evidente com a tragédia provocada pelas fortes chuvas em Petrópolis (RJ), cuja precipitação total de água foi a maior desde 1932 - ano em que foi instalada a primeira Estação do Instituto Nacional de Meteorologia na cidade (INMET, 2022).

Nesse panorama, as usinas geradoras de energia e demais indústrias responsáveis pela emissão de CO₂ na atmosfera têm se associado a tecnologias emergentes para promover uma transformação sustentável desses setores já estabelecidos. Dentre as possibilidades existentes, a Agência Internacional de Energia (AIE) destaca as tecnologias de captura de CO₂ para armazenamento e/ou usos em outra atividade-fim, pois são as soluções mais econômicas disponíveis para a redução de emissões em processos de larga escala (IEA, 2022).

Intituladas como *Carbon Capture, Utilization and Storage* (CCUS), essas tecnologias podem ser bem distintas entre si, conforme a aplicação dada ao CO₂ recuperado. Os mecanismos de captura e utilização do carbono (CCU) aparentam apresentar maior potencial do que aqueles que visam apenas o armazenamento (CCS): a conversão do gás em um produto com valor agregado compensa o alto custo inicial de instalação e evita gastos energéticos com estocagem. Uma possível rota de aproveitamento do CO₂ é a reação deste com soda cáustica (NaOH) para produção de barrilha (Na₂CO₃), matéria-prima das indústrias de vidro, de detergente, química, entre outras (IMARC GROUP, 2022). Desse modo, tal rota pode promover uma integração entre setores da indústria, com o abastecimento de carbonato de sódio obtido por uma tecnologia sustentável.

Sendo assim, o presente trabalho propõe-se a levantar informações sobre as rotas propostas para controlar o dióxido de carbono: CCS e CCU. Especificamente, pela rota CCU, será investigada a alternativa de utilização do CO₂ como matéria-prima na produção de barrilha, observando tecnologias existentes e os benefícios que podem ser obtidos nos âmbitos ambiental e econômico.

2 OBJETIVOS

Em função da atual urgência para a contenção das emissões de GEEs e das consequentes mudanças climáticas e seus impactos ambientais, o presente trabalho tem como objetivo geral apresentar algumas ferramentas baseadas nas rotas CCUS para a mitigação desse problema. De modo particular (objetivos específicos), serão apresentadas e discutidas as rotas CCS e CCU com a tecnologias de captura via carbonatação em hidróxido de sódio (NaOH) para produção de barrilha, uma opção tecnológica mais econômica e sustentável que a convencional, dada pela absorção de CO₂ em aminas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CICLO DO CARBONO

O carbono é um elemento químico de significativa relevância para os ecossistemas existentes no planeta Terra. Primeiramente, ele está presente em abundância nas massas fluidas e sólidas que compõem o ar, a água e o solo. Além disso, a capacidade de ligação com quatro átomos distintos, possibilitando infinitas combinações para a formação de moléculas complexas, faz desse elemento a base de toda a matéria orgânica presente na biosfera (ADUAN, 2004). Nesse sentido, o carbono está estreitamente relacionado à existência e à manutenção da vida como se é conhecida.

A circulação do carbono entre os distintos sistemas presentes no planeta ocorre de modo natural, através de processos físico-químicos ou biológicos. Esse fluxo do elemento entre os distintos reservatórios e/ou compartimentos de carbono presentes no planeta é denominado Ciclo do Carbono, o qual pode ser dividido em duas categorias: a de ciclos de curto e a de longo prazo (vide Figura 1). Além disso, adotando-se a atmosfera - onde o elemento encontra-se principalmente na forma de gás carbônico, ou CO_2 - como sistema de referência, é possível classificar os processos envolvidos em cada ciclo como fontes (entrada) ou sumidouros (retirada) de carbono (CHIVELET, 2010).

Os ciclos de carbono de curto prazo referem-se a processos nos quais ocorrem fluxos mais intensos em menores períodos de tempo. Este é o caso do intercâmbio de carbono ocorrido entre a atmosfera e os oceanos, o solo, as plantas e os animais. O principal sumidouro de CO_2 atmosférico é a fotossíntese, realizada por plantas e algas para a formação de compostos orgânicos, mas os oceanos, os quais absorvem mais de 25% do CO_2 antropogênico, e outros corpos d'água também removem quantidades significativas de CO_2 (WATSON et al., 2020). Já as fontes de carbono mais relevantes são a respiração celular dos seres vivos, a decomposição de organismos mortos e queimadas naturais.

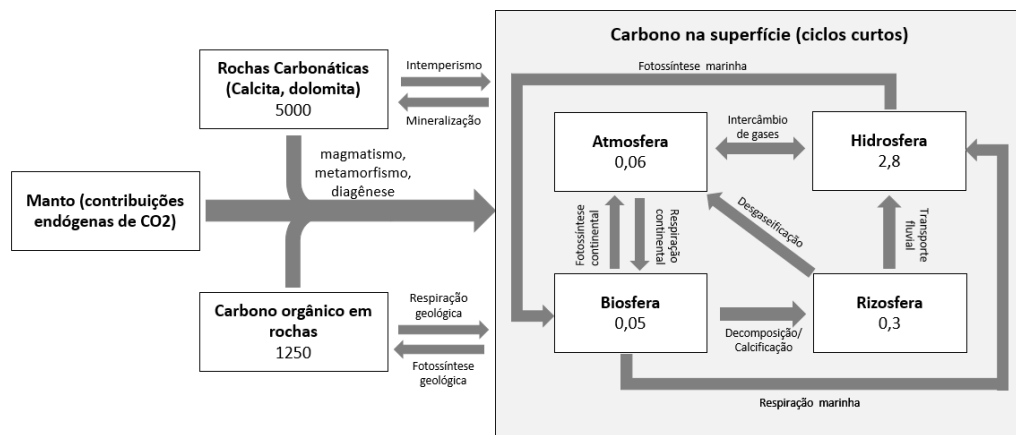
Em contrapartida, os ciclos de longo prazo envolvem mecanismos de transferência de carbono bastante lentos, que ocorrem em escalas de milhões de anos, entre a geosfera, atmosfera e hidrosfera. Uma fonte de carbono pertencente a esse ciclo é a liberação de gases de origem vulcânica, ou degaseificação litosférica: apesar da rápida emissão de gás durante a erupção de vulcões, a atividade vulcânica global varia ao longo do tempo e é bem menos frequente que os processos dos ciclos de curto prazo (CHIVELET, 2010).

Por outro lado, o CO_2 pode ser removido do ar através da formação de calcário e outras rochas carbonáticas sedimentares - o gás associa-se ao cálcio, magnésio ou outros íons presentes

na superfície terrestre. O mecanismo de maior destaque para a remoção de carbono a longo prazo é o soterramento de biomassa. O acúmulo de plantas e demais massas biológicas em camadas mais profundas do solo e do oceano ocorreu de forma mais acentuada em determinados períodos geológicos longínquos, como o Cretáceo, formando os grandes reservatórios de hidrocarbonetos que são atualmente utilizados como combustíveis fósseis (CHIVELET, 2010).

Os processos de remoção do carbono envolvendo a geosfera podem, portanto, ser considerados lentos e irreversíveis, uma vez que armazenam o elemento no estado sólido e abaixo da superfície, onde não há um fluxo significativo de matéria (CHIVELET, 2010). Sendo assim, as atividades humanas que utilizam combustíveis fósseis promovem um grande desequilíbrio no ciclo natural do carbono, pois emitem a curto prazo grandes quantidades de carbono anteriormente removido por ciclos de longo prazo. Em outros termos, essas atividades tornam-se grandes fontes de carbono atmosférico que não apresentam um sumidouro natural correspondente, de modo a provocar o acúmulo do gás e, conseqüentemente, alterações significativas dos fenômenos climáticos.

Figura 1: Ciclos curtos e longos do carbono, entre as esferas do planeta.



Fonte: elaboração própria, com base em (CHIVELET, 2010).

3.2 EFEITO ESTUFA NATURAL E ANTROPOGÊNICO

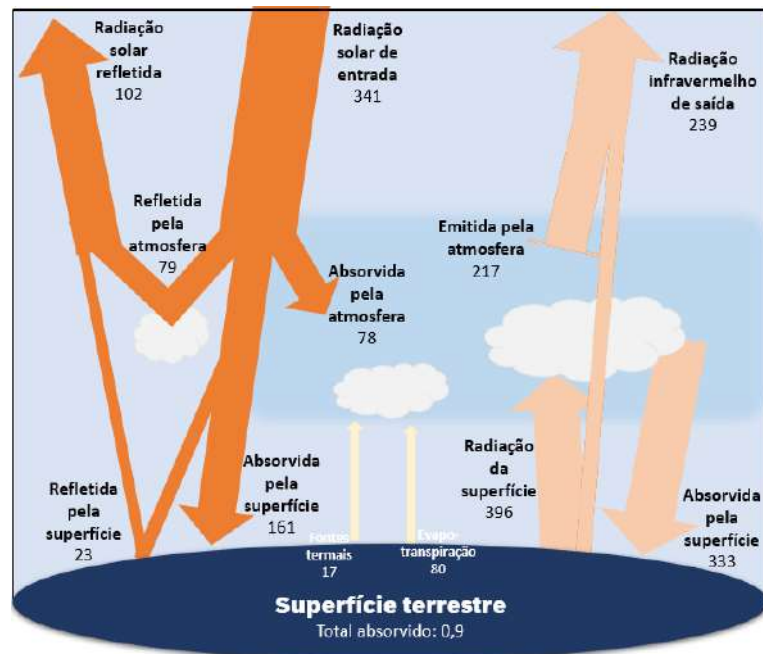
A luz solar é uma fonte de energia constante para o planeta Terra. Majoritariamente, a energia radiante emitida pelo sol é formada por ondas eletromagnéticas pertencentes aos espectros da luz visível, infravermelho e ultravioleta. Tais ondas são parcialmente refletidas pela atmosfera e pela superfície terrestre, enquanto a outra parte é absorvida por elas e transformada em calor. Desse modo, o equilíbrio térmico que permite a existência de vida no

planeta é resultado de um balanço energético entre a radiação absorvida do sol e a liberada para o espaço (ZHONG, 2013).

Nesse contexto, algumas moléculas presentes na atmosfera exercem especial função na manutenção da temperatura na superfície do planeta. Além da água, na forma de vapor ou de nuvens, gases como o CO₂, CH₄ e N₂O apresentam elevada capacidade de absorção da radiação emitida pela superfície terrestre, a qual encontra-se no espectro do infravermelho. A energia absorvida por essas moléculas é, então, reemitida em todas as direções, de modo que parte da radiação retorna na direção do planeta Terra (KWEKU, 2018).

Esse fenômeno natural, denominado de Efeito Estufa pelos cientistas que começaram a estudá-lo no século XIX, eleva significativamente a temperatura média global. Com isso, a temperatura da superfície terrestre oscila dentro de um intervalo fora do qual o clima do planeta seria extremamente adverso para os seres vivos existentes. Em um planeta com as mesmas condições que a Terra, mas destituído desses gases GEEs na atmosfera, por exemplo, a temperatura média da superfície poderia atingir níveis abaixo do ponto de fusão da água, nos períodos sem radiação solar (KWEKU, 2018). A Figura 2 ilustra o fluxo de energia existente no planeta, na presença dos GEEs.

Figura 2: Fluxo anual global de energia na atmosfera terrestre, em W/m².



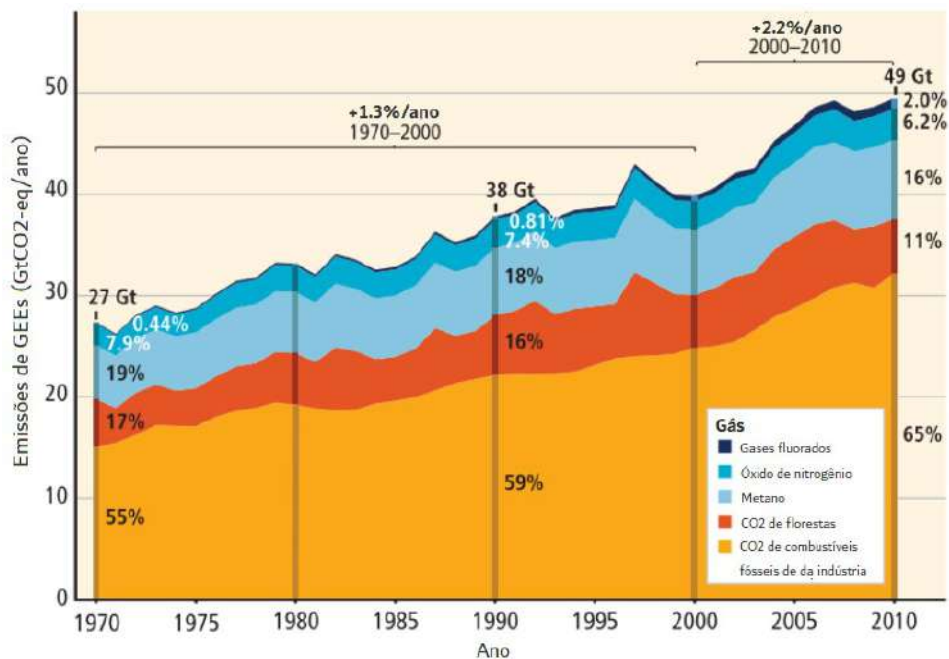
Fonte: elaboração própria, com base em (ZHONG, 2013).

Com o advento da Revolução Industrial, o termo Efeito Estufa deixou de ser apenas a definição de um fenômeno atmosférico natural para adquirir notável destaque nos debates

científicos relacionados às mudanças climáticas. Isso se deve à intensificação do EE promovida pela ação antropogênica: atividades humanas envolvendo o consumo de combustíveis fósseis, a indústria, queimadas, a agricultura, incinerações e outros processos são responsáveis pela emissão em larga escala de gases na atmosfera, dentre os quais encontram-se os GEEs. Das atividades citadas, as duas primeiras são responsáveis por mais de 75% das emissões (IPCC, 2014).

Nos últimos cinquenta anos, a emissão de GEEs mantém um padrão de crescimento tal que, de 1970 a 2010, houve um salto de 27 para 49 bilhões de toneladas de carbono equivalente (ou GtCO₂) por ano - vide Figura 3. Por isso, a concentração dos GEEs no ar têm atingido patamares muito acima daqueles acumulados nos últimos milênios. O CO₂, GEE de maior impacto no EE Antropogênico, atingiu um teor atmosférico de 418 ppm em março de 2022, valor 49,3% maior que os 280 ppm referentes ao período pré-industrial (GLOBAL MONITORING LABORATORY, 2022b).

Figura 3: Emissão anual total de GEEs por ação antropogênica.



Fonte: Adaptado de (IPCC, 2014)

A consequência direta desse acúmulo de GEEs é o aumento da temperatura na superfície terrestre, ou Aquecimento Global. Proporcionalmente às tendências observadas para as emissões dos GEEs, dados apresentados por pesquisas recentes revelam um crescimento de 0,6 a 1°C na temperatura média global, considerando os últimos cem anos (NASA, 2022). O

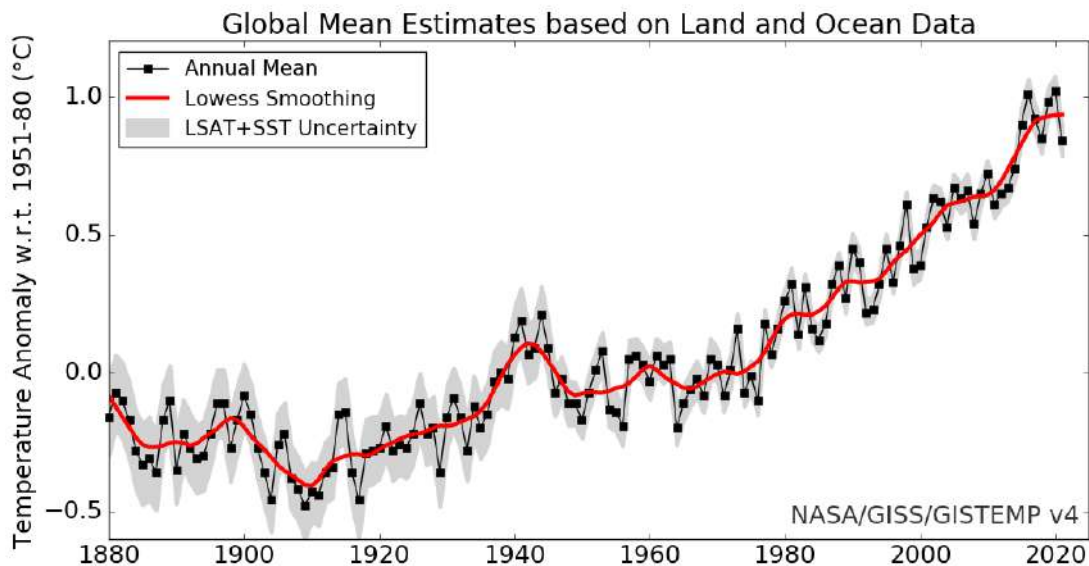
Relatório de Síntese do IPCC de 2014 acrescenta que “cada uma das últimas três décadas foi sucessivamente mais quente do que qualquer década anterior desde 1850” (IPCC, 2014). Pode-se observar, portanto, que a emissão de gases por ação antrópica é capaz de alterar o fluxo de energia do planeta numa proporção preocupante, e suas consequências para o clima são maiores do que uma simples e adaptável alteração na temperatura.

3.3 MUDANÇAS CLIMÁTICAS

Os termos “aquecimento global” e “mudança climática” às vezes são usados de forma intercambiável, mas o AG é apenas um aspecto da mudança climática.

O AG refere-se ao aquecimento a longo prazo do planeta. A temperatura global mostra um aumento bem documentado desde o início do século 20 e, principalmente, desde o final dos anos 1970, conforme apresenta a Figura 4. Em todo o mundo desde 1880, a temperatura média da superfície aumentou cerca de 1°C, em relação à linha de base de meados do século 20 (de 1951-1980). Isso se soma a cerca de 0,15 °C adicional de aquecimento entre 1750 e 1880 (NASA, 2021).

Figura 4: Mudança global anual da temperatura média do ar na superfície do planeta.



Fonte: (NASA, 2022).

As mudanças climáticas abrangem o aquecimento global, mas se referem a uma gama mais ampla de mudanças que estão acontecendo em nosso planeta. Estes incluem o aumento do nível do mar; geleiras de montanha encolhendo; aceleração do derretimento do gelo na

Groenlândia, Antártica e Ártico; e mudanças nos tempos de floração das flores/plantas (IPCC, 2007). Todas essas são consequências do aquecimento, causado principalmente pela queima de combustíveis fósseis e pela emissão de gases que retêm o calor no ar.

Os biomas presentes na superfície terrestre são formados não apenas pelos organismos que nele habitam - de origem animal, vegetal e etc. - mas também pelo clima da região, isto é, as diversas condições físico-químicas que foram se estabilizando em cada local, após longos períodos de tempo. Fatores como temperatura, umidade, ventos, precipitação, condição dos solos e outros combinam-se de maneira bastante particular no clima de cada ecossistema e revelam como os diferentes ciclos da matéria (ciclo da água, do carbono, cadeias alimentares) e de energia estão interligados. Assim, a variação de uma dessas condições climáticas afeta diretamente todas as demais.

Nesse sentido, os ecossistemas terrestres são bastante sensíveis a qualquer mudança climática, e as projeções sobre os efeitos adversos dessas mudanças preocupam a comunidade global - ainda mais atualmente, em que alguns impactos já estão acontecendo e são bem perceptíveis. Um efeito direto e preocupante do aumento da temperatura é a elevação no nível dos oceanos, que põe em risco de inundação e erosão muitas regiões litorâneas - o que compromete as comunidades que vivem nesses locais, como também o habitat da fauna e flora costeiras. Ainda, o aquecimento e o aumento de acidez (maior teor de CO₂ dissolvido) nos oceanos podem afetar várias espécies marítimas, especialmente os recifes de corais e seres que compõem carapaças carbonáticas (IPCC, 2007).

Além dos oceanos, o AG altera significativamente os padrões de precipitação, de forma não uniforme em cada região, aumentando o risco da ocorrência de eventos extremos. Dados reunidos pelo *Global Precipitation Climatology Center* (GPCC), junto com diversas estações meteorológicas ao redor do mundo, evidenciam que algumas regiões de clima seco estão diminuindo ainda mais a precipitação média anual, enquanto a previsão para algumas regiões tropicais úmidas seja de aumento intenso no volume de chuvas (GLOBAL MONITORING LABORATORY, 2022b). A mudança do clima influencia diretamente as condições do solo, necessárias para a manutenção da vegetação nativa e para a produtividade da agricultura: projeções apresentadas pelo IPCC (2022) esperam que, para 10% dos produtos agrícolas, o rendimento das safras diminua mais que 25% em relação ao século XX.

É possível observar, portanto, que as mudanças climáticas são abrangentes, tanto no campo ambiental como no socioeconômico. Em vista disso, as Nações Unidas têm proposto alguns acordos e iniciativas internacionais, a fim de controlar as emissões de GEEs e seus respectivos efeitos adversos. A implementação desses projetos, todavia, não é simples, visto

que as mudanças climáticas ocorrem em um contexto de crescimento populacional e de globalização cuja demanda de alimentos, medicamentos, energia, sistemas de transporte e outros bens é exorbitante.

Nesse panorama, a dependência dos combustíveis fósseis e dos mesmos processos industriais, já reconhecidamente geradores de GEEs, dificultou a redução efetiva das emissões nos países, mesmo após a assinatura do Protocolo de Kyoto (1997), acordo que buscou tal finalidade. Ainda assim, o esforço mundial pela prevenção de maiores danos relacionados às mudanças climáticas continuou. O Acordo de Paris, firmado em 2015 por 196 países, colocou como meta a limitação do crescimento da temperatura média global em até 2°C, buscando esforços para limitá-lo a 1,5°C (UNFCC, 2022). Isso tem incentivado a pesquisa e a cooperação intra e intergovernamental para promover uma transformação sustentável nos setores produtivo e de energia, capaz de alinhar a demanda global crescente com a redução de emissões de GEEs.

Apesar da baixa probabilidade de se atingir a meta proposta - pois seria necessário estabilizar a concentração atmosférica de CO₂ em 450 ppm, valor muito próximo aos 418 ppm medidos em 2022 -, a conscientização sobre a urgência dessa transformação impulsionou o desenvolvimento de tecnologias para a mitigação dos problemas climáticos. Dentre as principais estratégias em estudo, há projetos relacionados ao aumento de eficiência energética, às energias renováveis e à captura de carbono atmosférico. Dentre eles, as emergentes tecnologias de captura de carbono desempenham função de maior relevância, segundo a AIE e outras entidades, para estabelecer um caminho rumo à neutralidade das emissões de CO₂ até o final do século.

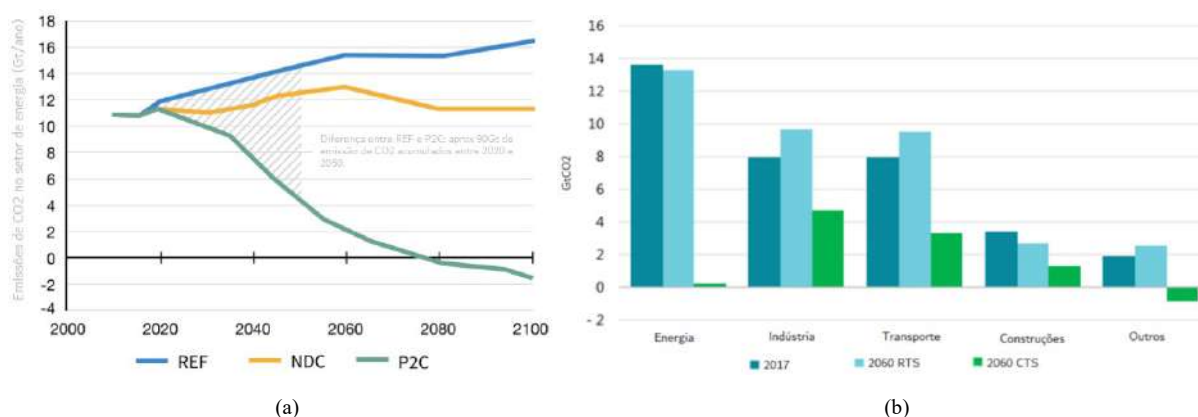
3.4 ROTAS DE CAPTURA DE CARBONO

Uma vez que o CO₂ é o gás de efeito estufa com maior volume de emissão por parte das atividades humanas, a neutralização deste GEE na atmosfera é a grande prioridade para os agentes envolvidos na redução de efeitos climáticos adversos. Diante disso, algumas projeções apontam para a necessidade de um investimento ainda maior em tecnologias e políticas relacionadas ao tema (COLL, 2022). Em uma apresentação da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa (UNECE), estima-se um leve aumento das emissões no setor de energia até 2060, mesmo sendo assumidas e mantidas as restrições determinadas no Acordo de Paris (Figura 5a).

Para esse mesmo cenário de referência, a projeção da AIE indica que ocorreriam pequenas flutuações na emissão de vários setores (Figura 5b). A Agência ainda contrasta esses dados com um ambicioso cenário no qual ocorreria uma intensa transformação rumo à

tecnologia limpa, em termos de emissões (*Clean Technology Scenario*, ou CTS). Para isso, seria necessário a neutralização de mais da metade das 21 Gt de CO₂ emitidas pela indústria e pelo setor de energia juntos.

Figura 5: Projeção das emissões de CO₂ da UNECE (a) no setor de energia, e da AIE (b) em vários setores.



OBS: RTS (*Reference Technology Scenario*) e REF representam projeções considerando o comprometimento atual para a redução das emissões; CTS (*Clean Technology Scenario*) e P2C referem-se a cenários ambiciosos de mudanças políticas e tecnológicas visando a redução do atual teor de carbono atmosférico e contenção do aumento de temperatura da superfície a, no máximo, 2°C. NDC envolve o comprometimento apenas com determinações do Acordo de Paris.

Fonte: Adaptado de (COLL, 2022) e (IEA, 2019)

Apesar dos cenários positivos expostos, a substituição dos combustíveis fósseis por fontes energéticas alternativas para tais setores é uma difícil meta em termos técnicos e econômicos, de modo que esses recursos tendem a permanecer como as principais fontes de energia por boa parte do século XXI, pelo menos (IEA, 2019). Eles são essenciais, por exemplo, para processos industriais de elevadas temperaturas (acima de 1500°C). Junto a isso, reações físico-químicas inerentes à produção de cimento, aço e de alguns produtos químicos fazem com que as emissões do setor industrial sejam difíceis de abater.

Nesse panorama, as tecnologias CCUS apresentam-se como estratégias eficazes para conter a liberação de CO₂ na atmosfera. Através de múltiplos métodos de retenção do gás, as CCUS permitem o uso continuado de combustíveis fósseis, enquanto não forem consolidados os processos isentos de emissão, evitando o conflito entre sustentabilidade e competitividade de mercado. Em relatório do IPCC (2004), afirma-se que é tecnicamente viável a redução de 90% das emissões em usinas de energia com a implantação dessas tecnologias.

Além disso, a aplicação do CCUS é essencial para o tratamento das correntes gasosas inerentes aos processos industriais. Para a indústria química, a AIE estima que essas tecnologias

serão as maiores contribuidoras para a redução de emissões, diminuindo os valores atuais em cerca de 38% (IEA, 2019). Trata-se, ainda, de soluções com ótimo custo-benefício para muitos processos existentes, cujo valor pode chegar a oscilar, em alguns casos, entre 15 e 20 dólares por tonelada de CO₂ apenas.

Atualmente, há uma significativa quantidade de tecnologias CCUS comercialmente disponíveis ao redor do mundo, o que é fruto do crescimento acelerado desse setor. No relatório de 2020 da *Global CCS Institute*, instituição que fomenta o desenvolvimento de tecnologias de captura, são apresentados 31 grandes projetos em funcionamento, tanto focados apenas na técnica de captura (*Air Liquid*, *C-Capture* e *Decarbontek*, por exemplo), quanto aqueles que envolvem toda a cadeia de valor da empresa - é o caso da produção de amônia da Baker Hughes (MIRZA, 2020). Contudo, é importante ressaltar que a aplicação de CCUS ainda encontra-se em um estágio inicial para muitos processos, que necessitam de mais pesquisa para a redução dos custos operacional e de instalação.

Sendo assim, faz-se cada vez mais necessário a implementação de políticas que financiem rotas de produção com baixa emissão de carbono e fomentem a pesquisa em inovação. Diante do desafio de se investir na implementação de CCUS - o que muitas vezes provoca aumento no custo de produção e desvantagem competitiva, principalmente para produtores de *commodities* -, medidas de auxílio fiscal e de incentivo tanto de entidades públicas quanto privadas devem assegurar o desenvolvimento dessas tecnologias nos mercados internacionais. A exemplo disso, Canadá e Holanda já concedem preferência de contratação pública para materiais de construção cuja produção é de baixa emissão de carbono (IEA, 2019).

Outra questão a ser discutida entre os agentes econômicos é o desenvolvimento de infraestruturas de CCUS multiusuário. Trata-se de um possível novo modelo de negócio que reduziria o custo individual da captura de carbono e solucionaria a restrição de espaço de algumas unidades produtivas, o que é promissor para regiões industriais. Deste modo, o diálogo entre as diversas entidades públicas, econômicas e do meio ambiente podem acelerar ainda mais o crescimento das tecnologias CCUS construídas, reconhecidas como “uma necessidade, e não uma opção” pelo Comitê de Mudanças Climáticas do Reino Unido (IEA, 2019).

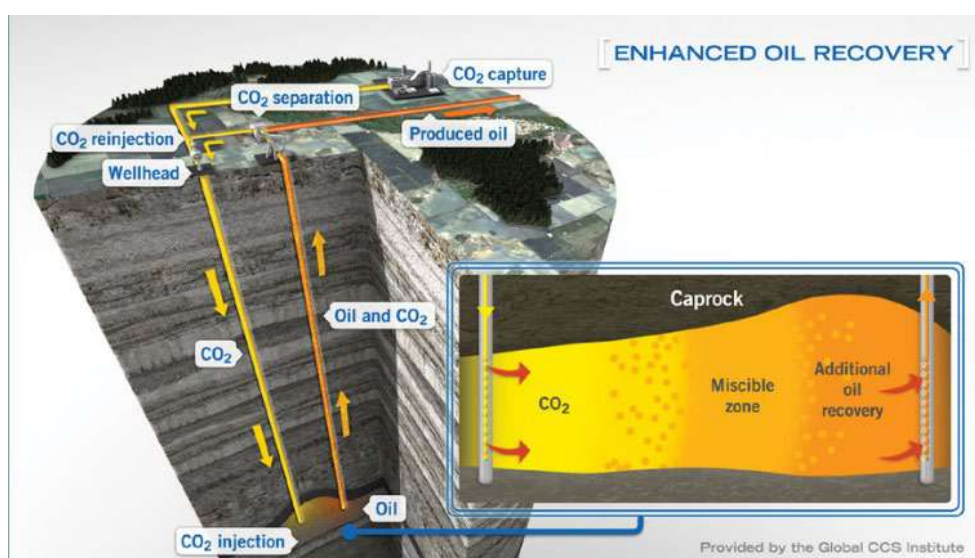
3.4.1 Rotas CCS de captura

As técnicas de captura podem ser divididas em duas categorias, conforme o destino do carbono fixado: tecnologias de captura para armazenamento (*Carbon Capture and Storage*, ou CCS) e as voltadas para o uso do gás (*Carbon Capture and Utilization*, ou CCU). As primeiras

compõem a maior parte dos projetos comerciais de CCUS existentes, e injetam o CO₂ em aquíferos subterrâneos, para fins de estocagem. Com isso, o gás carbônico é sequestrado de forma irreversível por milênios, período no qual vai lentamente se mineralizando em rocha.

Os depósitos adequados para isso são vastos aquíferos de rocha sedimentar, selados por uma camada de rocha impermeável e dura, com pelo menos 1 km de profundidade. Espalhados por todo o planeta, tais depósitos são regiões onde podem ser encontrados combustíveis fósseis como petróleo, gás natural ou carvão (ROMÁN, 2011). Por isso, empresas exploradoras desses recursos também podem usar CO₂ capturado em técnicas de recuperação aprimorada de óleo (*Enhanced Oil Recovery*, ou EOR): ele é injetado nos poços pois, nas condições de pressão a que é submetido, é um bom solvente para a liberação dos óleos e gases contidos nas rochas (Figura 6). Ao final da exploração, uma parcela do gás de injeção pode ser deixada no poço, estocando, assim, o carbono embaixo da terra (COLL, 2022).

Figura 6: Esquema de um sistema EOR, da Global CCS Institute



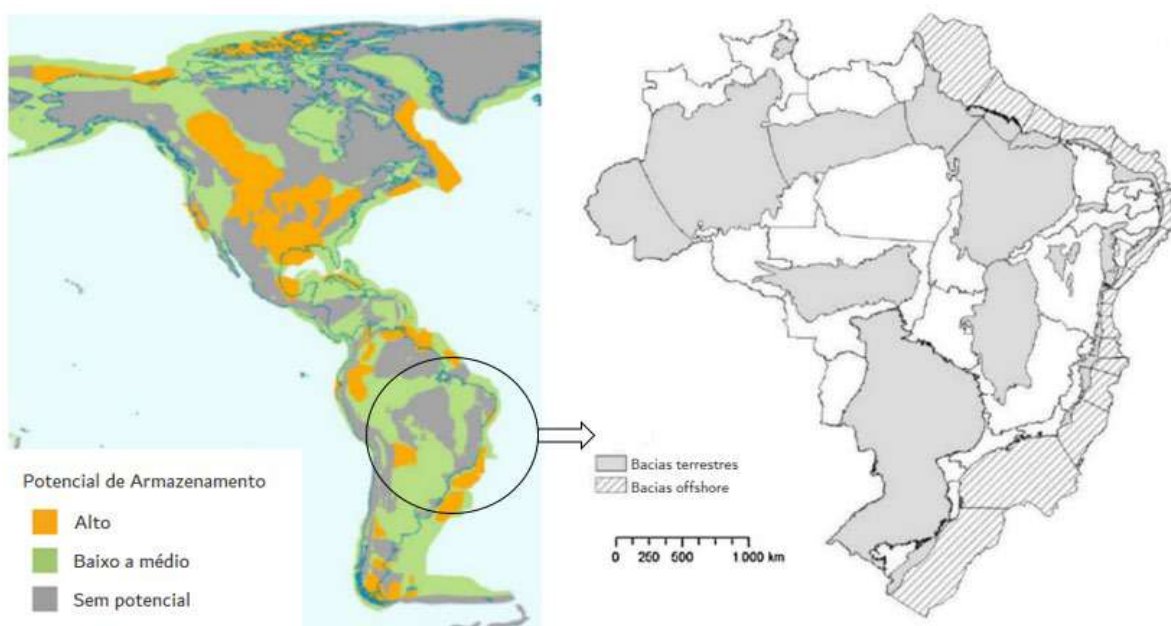
Fonte: (BUI, 2018)

A aplicação do CO₂ em EOR é testada desde 1972 e ainda é visada por exploradoras. No Canadá, por exemplo, o primeiro projeto comercial de CO₂ miscível para injeção é de 1984 - poço de Joffre Viking, no estado de Alberta (MIRZA, 2020). Atualmente, Schlumberger e outras empresas são líderes em tecnologias CCS voltadas para a recuperação de óleos subterrâneos, sendo esta participante de mais de 50 projetos no mundo (MIRZA, 2020). O interesse do setor de óleo e gás em CCS é relevante pela transferência de tecnologias de mapeamento e monitoramento geológico que ele pode oferecer. Apesar de vastos, os depósitos

subterrâneos necessitam de caracterização, de análises de risco e de controles de desempenho para que a injeção de CO₂ não comprometa a integridade dos poços nem afete os biomas e recursos próximos (ROMÁN, 2011).

Essa preocupação ambiental é um dos obstáculos para o uso de CCS, visto que o armazenamento de carbono em aquíferos pode contaminar água doce destinadas ao consumo. Somado a isso, vale ressaltar que a posição geográfica desses depósitos não respeita a fronteira geopolítica dos países (vide Figura 7), de modo que os riscos associados à estocagem de CO₂ devem ser discutidos conjuntamente entre as nações (ROMÁN, 2011). Esse é o caso do aquífero Guarani (maior aquífero de água doce do mundo), para o qual um projeto de armazenamento *onshore* de CO₂ envolveria os quatro países que o compartilham: Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai. Isso evidencia a necessidade de cooperação entre os Estados para a construção de estratégias de uso e monitoramento de aquíferos para armazenamento subterrâneo de CO₂.

Figura 7: Bacias sedimentares com potencial para armazenamento de carbono capturado.



Fonte: Adaptado de (COLL, 2022) e (ROMÁN, 2011).

Além do local e das técnicas de armazenamento, um fator de grande impacto econômico para os avanços na implementação de CCS em larga escala é o transporte do carbono capturado, que confere altos custos para o processo. Tal logística pode ser realizada sob os estados gasoso, líquido ou sólido do elemento - sendo as duas primeiras as mais comuns - e através de dutos, navios e caminhões-tanques. O principal desafio relacionado a este ponto é que, além de gastos para compressão e armazenamento temporário do gás, o custo total do transporte pode aumentar

significativamente conforme a distância da planta de captura de CO₂ em relação ao poço de armazenamento, da geografia da região e dos meios de transporte disponíveis.

3.4.2 Rotas CCU de captura

Diante do dispêndio causado pela captura e armazenamento de carbono nos setores industriais e de energia, novas tecnologias têm sido direcionadas para a utilização do carbono capturado: em vez de tratá-lo como um resíduo a ser estocado no subsolo, pode-se vender o CO₂ ou usá-lo como matéria-prima para a síntese de outros produtos de valor agregado. Com a receita complementar da venda de CO₂ e seus derivados, é possível a redução de custos operacionais e de instalação de plantas de captura de carbono, o que aumenta as oportunidades de implementação dessas tecnologias CCU.

Dentre os possíveis destinos da venda direta de CO₂, pode-se citar bebidas gaseificadas, gelo seco para refrigeração, extintores de incêndio, entre outros. Todavia, a conversão do gás é de maior interesse para os agentes que buscam oportunidades de tecnologia sustentável de carbono. As rotas de transformação do CO₂ podem envolver a mineralização do gás em carbonatos (de cálcio e magnésio, principalmente), ou processos químicos e bioquímicos para sínteses desde compostos básicos até de produtos química fina (carbamatos, uretanos, isocianatos) e polímeros de alta qualidade (COLL, 2022). A Tabela 1 apresenta alguns desses produtos, com seus respectivos dados de mercado em 2020.

Tabela 1: Possíveis produtos CCU.

Produto	Preço (\$/t)	Demanda (Mt/ano)	Uso de CO₂ (tCO₂/t)
Agregado	10	55000	0,25
Concreto	100	20000	0,025
Metanol	350	140	1,37
Etanol	474	100	1,91
Carbonato de sódio	150	60	0,42

Fonte: Adaptado de (COLL, 2022).

Produtos diretos produzidos em plantas CCU são de grande interesse para a redução imediata de custos e a conseqüente valorização econômica desses processos, principalmente os de alta demanda - concreto e agregados, por exemplo - e materiais avançados com alto valor agregado. Nesse âmbito, a Bayers Chempark (Alemanha) possui uma unidade de produção de

poliuretanos baseados em CO₂, enquanto outras iniciativas têm investido em policarbonatos e outros plásticos (AMPELLI, 2015). A produção de intermediários para a indústria química ou para energia é um grande mercado potencial, à medida que forem se esgotando os combustíveis fósseis - isso porque ambos os setores dependem de compostos petroquímicos. Além disso, tais intermediários podem promover uma integração da cadeia de suprimentos entre distintos setores industriais.

Para aplicações em energia, é importante ressaltar que o CO₂ é uma forma oxidada e estável do carbono comumente gerada na combustão, e a conversão desse gás em um combustível necessita de reações que demandam consumo de energia e catalisadores (AMPELLI, 2015). Logo, na necessidade de viabilizar o reúso do gás para a síntese de combustíveis, as fontes de energias renováveis adquiriram um novo mercado de grande potencial: ao incorporá-las na cadeia produtiva para a conversão de CO₂, mais investimentos serão destinados ao desenvolvimento e à ampliação do uso desses recursos. A Carbon Recycling International (Islândia) é a primeira empresa a sintetizar metanol em escala industrial, desde 2012, a partir de hidrogênio advindo de fontes renováveis e CO₂, o que demonstra o quão importante será a CCU para o crescimento de uma economia sustentável a longo prazo (AMPELLI, 2015).

Uma outra possibilidade de aplicação, dessa vez biotecnológica, para o carbono capturado é no cultivo de microalgas. Esses seres autotróficos utilizam, na presença de luz solar, alguns nutrientes inorgânicos e o CO₂ para alimentação e reprodução celular. Desse modo, fontes até mesmo concentradas de CO₂ podem ser usadas por algas para crescimento de biomassa e a conversão do gás em produtos valiosos e diversos: óleos, proteínas, biocombustíveis, entre outros (STYRING, 2011). Todavia, as unidades produtivas que utilizam esses microrganismos demandam grandes extensões de terra, para mantê-los sob as condições de luminosidade necessárias. Isso torna-se um desafio principalmente para usinas e parques industriais onde não há muito espaço no entorno disponível para unidades CCU.

Com as mais variadas possibilidades de utilização do CO₂ capturado em rotas produtivas de interesse econômico, as tecnologias CCU são atrativas e também introduzem novos sumidouros de carbono atmosférico: elas retiram o gás de fontes pontuais (unidades industriais), fixando-o ou de forma permanente - caso dos minerais, estáveis e insolúveis em água - ou transitória, como ocorre com combustíveis e outros produtos consumíveis. Ambas as formas de fixação são importantes complementos para as técnicas CCS, a fim de se reduzir a concentração de carbono na atmosfera. É importante ressaltar, contudo, que tecnologias CCU não são capazes de remediar sozinhas os problemas climáticos, devido ao grande volume de

CO₂ removido necessário para que as metas sejam atingidas. Assim, tecnologias de armazenamento e utilização continuarão desenvolvendo-se paralelamente, e a escolha da técnica CCUS a ser implementada será avaliada individualmente, conforme condições competitivas, geopolíticas e tecnológicas de cada empresa ou setor.

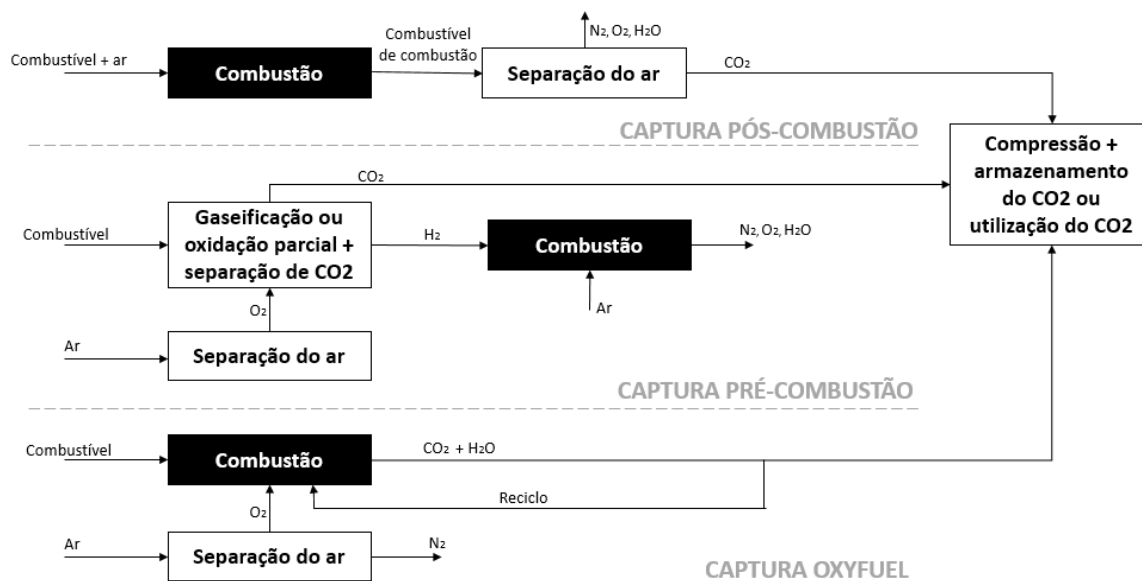
3.5 TECNOLOGIAS DE CAPTURA

São diversas as tecnologias de captura já existentes, as quais podem ser inicialmente divididas conforme a fonte do carbono a ser tratado. Tendo em vista o cenário atual da atmosfera terrestre, com níveis de CO₂ muito acima do ideal para a segurança climática, tecnologias de captura de carbono diretamente do ar (*Direct Air Capture*, ou DAC) têm importante função na neutralização sistemática de emissões dispersas (meios de transporte, queimadas, etc).

Classificadas como Tecnologias de Emissões Negativas (NETs) pela UNECE, as plantas DAC têm maior liberdade geográfica para instalação (não dependem de outras unidades produtivas). Contudo, tratam-se de tecnologias mais caras que as outras existentes: primeiramente, o desafio de remover concentrações baixas de CO₂ - apesar dos altos níveis em termos climáticos, o ar é um fluido diluído, com teor de carbono a nível de ppm - impede elevadas eficiências de remoção e costuma demandar sistemas de ventilação muito potentes, muitas vezes em série, para promover a passagem de grandes volumes de ar por minuto (VALER, 2010). Ainda, sendo elas majoritariamente usadas em rotas CCS, o alto custo energético desses processos não é compensado.

Por outro lado, a maior parte das tecnologias de captura visam a remoção de carbono de grandes fontes estacionárias, como indústrias e usinas de energia, que emitem aproximadamente metade das emissões globais de CO₂ (VALER, 2010). Nesses casos, as plantas CCUS tendem a ser instaladas próximo dos parques industriais, para servir de unidade de tratamento das correntes gasosas de uma ou mais indústrias. Elas podem ser desmembradas em três categorias, cada qual especificada conforme a concentração, a pressão e o tipo de gás envolvido: tecnologias pós-combustão, pré-combustão e *Oxyfuel* (Figura 8).

Figura 8: Processo simplificado das três tecnologias de captura de carbono



Fonte: Elaboração própria, com base em (CAMBIER, 2016).

As tecnologias pós-combustão têm por objetivo a separação de CO₂ dos demais compostos presentes nos gases de exaustão (N₂, O₂, H₂O, entre outros), que serão emitidos na atmosfera com tratamento prévio. Uma vez que boa parte desses gases de combustão vêm de fornos e outros equipamentos que utilizam o próprio ar (78% N₂ e 21% O₂) como comburente, eles costumam ser produzidos à pressão atmosférica e com teor de CO₂ inferior a 15% (VALER, 2010). Desse modo, a pressão motriz para a captura de carbono é baixa, e são necessários materiais absorvedores altamente reativos. Cabe destacar, no entanto, que alguns setores industriais podem produzir gases com elevado teor de CO₂ para captura, a exemplo das vias fermentativas.

Já os processos pré-combustão são aplicados para a remoção do carbono antes da matéria-prima gasosa (biogás) ser levada à combustão. Em primeiro lugar, o combustível é convertido em gás de síntese - mistura de CO₂ e H₂ - por um processo de reforma, para, em seguida, passar pela etapa de captura de carbono. Tanto estas quanto as tecnologias de pós-combustão utilizam, tradicionalmente, absorção química ou adsorção física como métodos de captura, com a aplicação de membranas em alguns projetos mais recentes (CAMBIER, 2016). Esses métodos de captura serão descritos à frente.

Por fim, nos ciclos de potência de combustão *Oxyfuel*, o ar é tratado por membranas ou por destilação criogênica, a fim de produzir um gás enriquecido em oxigênio para a combustão. Desse modo, o produto da queima é uma corrente de CO₂ de alta pureza (maior que 80%) e vapor d'água, de forma que a etapa final de separação seja um processo simples de condensação

do H₂O (CAMBIER, 2016). No entanto, essas metodologias têm como principal obstáculo o alto custo de produção de O₂ da unidade de separação de ar - destilação criogênica, por exemplo, é um processo oneroso e intensivo em energia. As tecnologias *Oxyfuel* estão fora do escopo do presente trabalho.

3.5.1 Absorção química

A absorção química é um processo no qual uma espécie da mistura gasosa em tratamento entra em contato com uma fase líquida, de modo a dissolver-se nela por transferência seletiva de massa. Para que isso ocorra de forma eficaz em plantas CCUS, solventes químicos com alta capacidade de absorção de carbono devem ser selecionados, e os mais utilizados são soluções aquosas de aminas e soluções alcalinas (SALMÓN, 2018). Esta é a técnica de captura mais tradicional para processos pré e pós-combustão, pois são as mais eficientes e baratas já desenvolvidas, além de terem atingido escala comercial para a separação de CO₂ do gás natural.

Existem distintos solventes amina disponíveis no mercado (aminas primárias, secundárias e terciárias), cada qual com suas vantagens e desvantagens - vide Tabela 2. Dentre elas, a monoetanolamina (MEA) é, atualmente, o solvente de maior destaque no mercado, seja pelo seu relativo baixo custo, seja por sua alta reatividade em baixas pressões parciais. Largamente utilizadas como sistemas de captura, a maioria das plantas de MEA são baseadas em duas tecnologias desenvolvidas durante as décadas de 1970 e 1980: Fluor Daniel/ Dow Química e Kerr–McGee/ABB Lummus Crest (VALER, 2010). A primeira utiliza uma solução 30% de amina e pode operar na presença de gases nitrosos, mas não da presença de gases redutores e alta concentração de O₂; já a de Kerr–McGee usa um MEA com 15-20% de concentração, e tolera a presença de oxigênio, mas não de SO₂.

Tabela 2: Características de algumas aminas para absorção de CO₂

Solvente	Concentração (% massa)	Proporção (mol/mol CO₂)	Calor de regeneração (MJ/kg CO₂)	Fórmula química
Monoetanolamina (MEA)	< 30	0,3	2	C ₄ H ₇ NO
Diglicolamina (DGA)	< 60	0,35	2	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Dietanolamina (DEA)	< 40	0,3-0,7	1,5	C ₄ H ₁₁ NO ₂

Diisopropilamina (DIPA)	< 40	0,45	1,5	C ₆ H ₁₅ NO ₂
----------------------------	------	------	-----	--

Fonte: Adaptado de (VALER, 2010).

Apesar da maior maturidade tecnológica dos processos com MEA, estes ainda apresentam alguns pontos fracos. Sob o ponto de vista dos equipamentos, os custos de capital envolvidos são altos e esses sistemas são sensíveis à corrosão, o que demanda manutenções caras e trabalhosas (VALER, 2010). Já em termos operacionais, as soluções precisam passar por uma regeneração (etapa comum a todos os solventes de absorção química) a qual requer altas temperaturas e representa um custo bastante elevado, além de causar a degradação parcial das aminas com o tempo. Vários estudos propuseram a mistura do MEA com outras aminas ou solventes distintos, a fim de reduzir o consumo energético da regeneração.

As soluções alcalinas, por sua vez, também podem ser utilizadas para uma captura eficiente de CO₂ com um fluxo de processo muito semelhante às rotas à base de aminas, embora os produtos de captura sejam sais carbonato e bicarbonato. Para tanto, podem servir de solvente tanto soluções puras de bases (NaOH, KOH) e de carbonatos (Na₂CO₃, K₂CO₃) quanto uma mistura delas (SALMÓN, 2018). O processo de carbonato de potássio, por exemplo, foi originalmente desenvolvido nas décadas 1950-1970 e utilizado pela fábrica de fertilizantes comercial da Indian Farmers Fertilizer Cooperative Ltd, em Phulpur, Índia. Uma desvantagem desta técnica, no entanto, é a necessidade de pressões parciais relativamente altas (acima de 215 kPa), além dos custos de regeneração (VALER, 2010). Já as rotas de NaOH, que têm sido aprimoradas nos últimos anos em conjunto com as tecnologias CCUS, serão aprofundadas no presente trabalho.

3.5.2 Adsorção física

Diferentemente da absorção química, na captura por adsorção o gás é arrastado por um equipamento contendo um sólido sorvente. Assim, o CO₂ ou outra espécie de interesse são retidos seletivamente na superfície ou nos poros desse sólido. Para que tal fisissorção (na qual forças fracas de van der Waals estão envolvidas) ocorra, é necessário pressurizar o sistema. Esse tipo de captura, portanto, opera pelo mecanismo de Adsorção por Oscilação de Pressão (*Pressure Swing Adsorption*, ou PSA): a corrente gasosa entra pressurizada na torre de captura e, em seguida, a pressão é gradualmente abaixada até atingir os níveis atmosféricos, a fim de desorver o CO₂ que será armazenado (VALER, 2010). Tudo isso é realizado em temperaturas próximas à ambiente.

Alguns materiais sorventes comuns são o carvão ativado, os nanotubos de carbono, a cal sodada, as hidrotalcitas e as zeólitas, entre outros sólidos orgânicos e inorgânicos. As zeólitas são um exemplo de material microporoso com elevada seletividade, principalmente devido à exclusão por tamanho - elas apresentam uma estrutura de poros muito regular e de dimensões moleculares. A eficácia desses aluminossilicatos é afetada, no entanto, pela presença de pequenas concentrações de vapor d'água (PANT, 2021).

Já no carvão ativado de antracito, que possui microporosidade mas também apresenta alguns mesoporos, não houve relação clara entre área superficial e capacidade de remoção de carbono em pesquisas recentes, o que indica que apenas certos tamanhos de poros de sua estrutura são eficazes para a adsorção do gás. Mesmo assim, este e outros materiais à base de carbono são bastante utilizados e contêm propriedades desejadas para sorventes físicos, como rápido fluxo de adsorção e dessorção, alta seletividade, estabilidade química, resistência à pressão e capacidade de reciclagem.

Além disso, a capacidade de adsorção de alguns sorventes mesoporosos pode ser aumentada pela adição de grupos funcionais de nitrogênio na superfície de contato desses sólidos (VALER, 2010). Nesse caso, a adsorção passa a ser híbrida, uma vez que combina a tradicional fisissorção com a quimissorção: as espécies também são retidas por atrações eletrostáticas e/ou ligações covalentes. Se, por um lado, tal estratégia aumenta a absorvidade do sólido e permite operação em pressões mais baixas, por outro, gasta-se mais energia para a dessorção do sorbato na etapa de regeneração. Tal estratégia, que pode ser entendida como um processo intermediário entre adsorção física e absorção química, deve ser avaliada individualmente conforme o material de suporte e outras condições de processo, a fim de se obter as condições ótimas de operação.

3.5.3 Tecnologia de membranas

As membranas são materiais sólidos e permeáveis, capazes de remover seletivamente um ou mais componentes da mistura que por ela perpassa. Tal separação pode ocorrer com base no tamanho molecular, quando se tratam de membranas porosas, ou na solubilidade e difusividade das espécies, no caso de membranas não porosas e assimétricas. Em termos de matéria-prima, esses materiais podem ser produzidos com compostos inorgânicos e com polímeros; mas apenas os últimos têm sido utilizados comercialmente na separação de gases, visto que as membranas inorgânicas são mais caras (PANT, 2021).

Várias membranas poliméricas, além dos tamanhos de poro, apresentam outras características adequadas aos métodos de separação, entre as quais estão: baixo custo,

seletividade a CO₂ e N₂ elevados, permeabilidade ao CO₂ e a capacidade de ser usadas em distintos módulos de membrana - vide Tabela 3. No entanto, uma grande parcela não apresenta resistência a altas temperaturas, de modo que gases de combustão precisam ser resfriados antes da captura. As principais técnicas desenvolvidas com esses materiais são a osmose inversa, a nano-ultra e microfiltração, separação de gases, permeação de vapor e eletrodialise (PANT, 2021).

As tecnologias de separação de gases por membrana já são amplamente aplicadas na produção de ar enriquecido de O₂, no tratamento do gás natural e em outros processos, motivo pelo qual já há uma certa expertise na separação seletiva de carbono que pode ser aplicada nas rotas CCUS. Tais tecnologias apresentam melhor desempenho do que outros sistemas de captura, mas a relação custo benefício varia conforme o tamanho da unidade: sistemas com fluxo de até 140 km³/d são os mais atraentes, enquanto sistemas de grande porte (mais que 1130 km³/d) são normalmente muito caros para competir com as plantas de absorção por aminas (VALER, 2010).

Tabela 3: Características de algumas membranas para separação de CO₂.

Material da membrana	Seletividade (CO₂/N₂)	Permeabilidade (m/Pa.s)
Polidimetilsiloxano	11,4	3200
Óxido de polidimetil-fenileno	19	2750
Poli(4-vinilpiridina)/polieterimida	20	52
Polietersulfona	25	665
Poliacrilonitrila com etilenoglicol	28	91
Polisulfona	31	450
Poliimida	43	735
Poli(óxido de etileno)	52	52
Óxido de poli(amida-6-b-tileno)	61	608
Álcool polivinílico (reticulado)	170	8278
Copolímero de álcool vinílico/acrilato	1417	2400
Álcool polivinílico (formaldeído reticulado)	1782	338

Fonte: Adaptado de (VALER, 2010).

Com o intuito tornar a tecnologia de membranas mais competitiva em relação aos sistemas de captura já consolidados, pesquisas recentes têm explorado novas modalidades capazes de apresentar maiores níveis de permeabilidade - grandeza proporcional à solubilidade

e à difusividade (PANT, 2021). Nesse cenário, foram desenvolvidos os primeiros sistemas de membranas de contato, aplicados hoje em diversos métodos de separação de gás. Neles, uma solução absorvente circula em torno de fibras poliméricas ocas, dentro das quais perpassa o gás a ser tratado. Dessa forma, aproveita-se a estrutura porosa das fibras para aprimorar a difusão, enquanto a solubilidade é intensificada pelo solvente líquido, o qual separa a espécie de interesse por absorção química (VALER, 2010).

A principal vantagem dessa tecnologia, frente aos sistemas de absorção convencionais, é a possibilidade de significativa redução de tamanho do equipamento mantendo-se elevadas as taxas de transferência de massa. Isso deve-se à área superficial específica das membranas de contato comerciais, muito acima da obtida pelos demais sistemas - vide Tabela 4. Para que a elevada superfície de contato seja eficaz na remoção de CO₂, no entanto, é preciso o cuidado para que os poros da membrana permaneçam preenchidos com gás (não sejam molhados com o líquido), caso contrário haverá um significativo aumento na resistência à transferência de massa (VALER, 2010). Esse e outros parâmetros visando a estabilidade operacional, além de projetos em maior escala, são pontos de aperfeiçoamento das membranas de contato, embora já haja unidades em operação, inclusive para plantas CCUS.

Tabela 4: Área específica de sistemas de captura de carbono.

Sistema de absorção	Área superficial específica (m ² /m ³)
Coluna de dispersão livre (spray)	1-10
Coluna empacotada	100-800
Coluna empacotada com pratos	10-100
Coluna com agitação mecânica	50-150
Membranas de contato	1500-3000

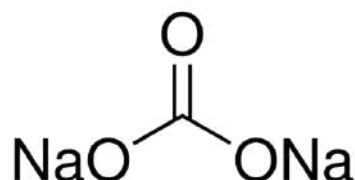
Fonte: Adaptado de (VALER, 2010).

3.6 BARRILHA

Barrilha é o nome comercial dado ao carbonato de sódio (ou Na₂CO₃, conforme a Figura 9), produto químico que se apresenta como um sólido branco e inodoro. Ela é extraída de depósitos naturais do mineral Trona (rocha sedimentar carbonática, de fórmula Na₂CO₃.Na₃CO₃.2H₂O) nos Estados Unidos, mas a maior parte da barrilha consumida no mundo é produzida sinteticamente, pelo processo Solvay. Desenvolvido por Ernest Solvay na década de 1960, esse processo é utilizado em larga escala por operar de modo economicamente

rentável em fluxo contínuo, fazendo uso total da matéria-prima (carbonado de cálcio, ou CaCO_3) e reciclando o CO_2 e o NH_3 formados (NUNES, 2013).

Figura 9: Fórmula molecular do carbonato de sódio

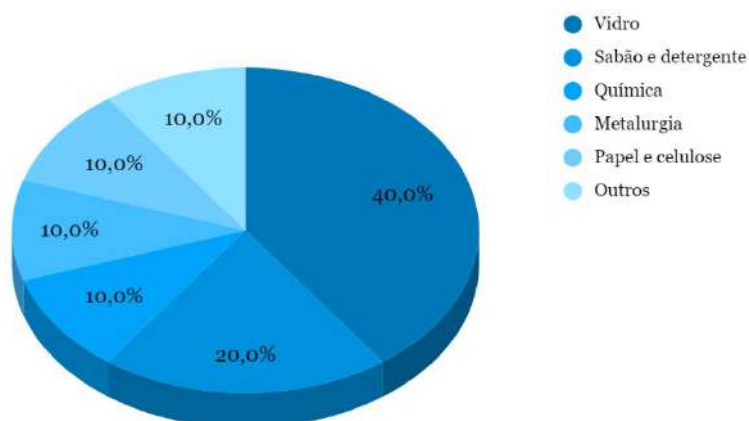


Fonte: (SIGMA ALDRICH, 2022)

A aplicabilidade do Na_2CO_3 é bastante vasta, a começar pelas relacionadas às suas propriedades desinfectantes. A barrilha atua como um componente vital em agentes de limpeza industriais e domésticos: alvejantes, microbicidas e herbicidas, removedores de manchas, etc. Além disso, ela desempenha função emulsificante, muito explorada na fabricação de sabões e detergentes, e outras funções industriais como agente de dessulfuração e desnitrificação no tratamento de gases de combustão, tampão de pH e reagente para sínteses de compostos de sódio inorgânicos.

O principal consumidor de carbonato de sódio é a indústria vidreira, que representa 40% do lucro obtido do comércio desse sal (vide Figura 10). A barrilha é um insumo essencial da fabricação dos tipos mais usuais de vidros - vidros planos e revestimentos de vidro para recipientes, por exemplo -, e é misturada com a sílica, matéria-prima principal desses materiais, durante o processo produtivo. Algumas indústrias de cerâmicos, de metalurgia e de papel também são significativas consumidoras da barrilha.

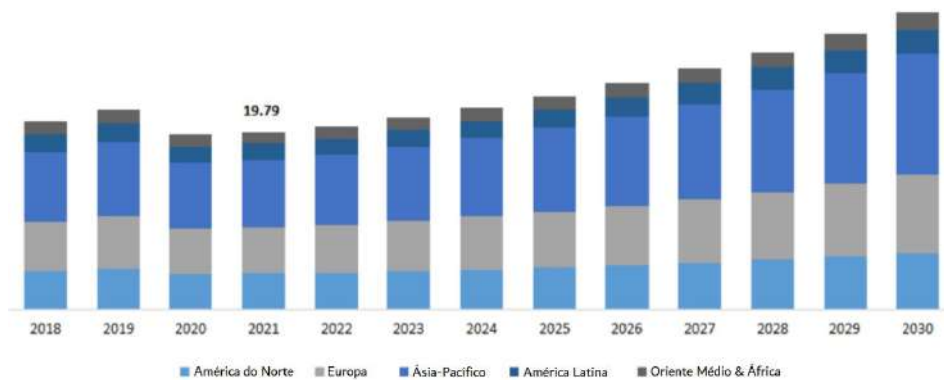
Figura 10: Divisão dos consumidores de barrilha no mercado global, em milhões de US\$.



Fonte: Adaptado de (IMARC GROUP, 2022).

O comércio mundial de barrilha está evoluindo nos últimos anos, em consequência da demanda crescente. Em 2021, o mercado global do carbonato de sódio foi avaliado em US\$19,8 bilhões pela consultora Polaris Market Research, e a projeção desta e de outras organizações especializadas em pesquisa de mercado é a de crescimento no setor, especialmente nas regiões Ásia-Pacífico e Europa (vide Figura 11). Historicamente, o valor dessa *commodity* por megatonelada também apresenta um perfil de crescimento, apesar das elevadas flutuações em alguns períodos – Figura 12. O preço máximo no período 2016-2022, por exemplo, ocorreu em novembro de 2021, um ano após o auge da pandemia do Covid-19, quando a demanda e o preço da barrilha diminuíram significativamente devido à interrupção da cadeia de suprimentos (TRADING ECONOMICS, 2022).

Figura 11: Projeção do tamanho do mercado de barrilha, por região (milhões de US\$).



Fonte: Adaptado de (POLARIS MARKET RESEARCH, 2022).

Figura 12: Valor de commodity da barrilha no mercado, período 2016-2022.



Fonte: Adaptado de (TRADING ECONOMICS, 2022).

O mercado de barrilha pode ser segmentado conforme a especificação do pó a ser comercializado. Nesse sentido, a chamada barrilha densa é um produto de maior densidade e qualidade, sendo visada principalmente pela indústria vidreira que, por sua vez, é o setor que mais impulsiona o comércio de carbonato de sódio. O aumento na demanda de vidros para automóveis e para construção civil, somado à produção de embalagens (que acompanha grandes setores como o alimentício), são importantes fatores para a manutenção e o desenvolvimento desse setor (POLARIS MARKET RESEARCH, 2022).

Já o segmento da barrilha leve apresenta uma aplicação emergente na produção de sabões, xampus e detergentes, em que atua como reagente alcalino. Esse ramo produtivo tem provocado um impulso positivo na compra de carbonato de sódio, visto que a crescente conscientização social sobre a importância da higiene pessoal tem acarretado um aumento na demanda por esses tipos de produtos. Somado a isso, o aperfeiçoamento de regulamentações governamentais sobre o tratamento de resíduos contribui para avanços no uso de barrilha leve para a manutenção do pH da água (IMARC GROUP, 2022).

Há, no entanto, alguns fatores que restringem o crescimento do comércio de carbonato de sódio. Primeiramente, alguns materiais alternativos à barrilha, para as mesmas aplicações, encontram-se facilmente disponíveis no mercado, como a soda cáustica e o silicato de sódio. Ainda, o aumento da adoção de detergentes líquidos é um obstáculo no setor de sabões e tensoativos - apenas as fórmulas em pó apresentam Na_2CO_3 na composição -, enquanto que a substituição de embalagens de vidro por plásticos, alumínio e outros materiais também é um entrave para o consumo de barrilha (DATABRIDGE MARKET RESEARCH, 2022).

Outro ponto de especial atenção para o setor é o aumento da preocupação ambiental em torno dos resíduos industriais e da emissão de carbono. No processo Solvay, particularmente, é formado cloreto de cálcio (CaCl_2) como subproduto, composto poluente de corpos hídricos e indesejado para os padrões ambientais atualmente exigidos. Isso afeta a taxa de crescimento do mercado em questão, seja porque fomenta cada vez mais a reciclagem de materiais, seja pela necessidade de implantação de tecnologias com maior eficiência no tratamento de resíduos. Tal contexto ambiental e econômico desafia o setor de barrilha, mas incentiva a busca por uma produção mais sustentável desse insumo, impulsionando novas rotas produtivas que podem, inclusive, possuir tecnologias de captura de carbono.

4 CAPTURA DE CO_2 EM NaOH : ESTUDO DE CASO

Entre as possíveis formas de captura de carbono, uma rota com grande potencial técnico e econômico é a de absorção do gás em hidróxido de sódio. Essa solução alcalina é produto de

alguns processos químicos, como da produção de cloro, e é mais abundante e barata do que o MEA - produto mais usado no mercado para absorção química de CO₂. Estudos em torno da rota de absorção em NaOH têm sido desenvolvidos de forma extensiva desde a década de 1940, de modo que alguns dados, como a taxa de captura de carbono em soluções de concentração moderada (até 5%), coeficientes de transferência de massa e outros parâmetros termodinâmicos já estão publicados na literatura (YOO, 2013).

Foi na última década que as pesquisas dessa rota tornaram-se atreladas à preocupação com as mudanças climáticas, no intuito de desenvolver tecnologias CCUS. Assim, a rápida reatividade do CO₂ com NaOH foi inicialmente explorada nas pesquisas de captura do gás em ar atmosférico (SHIM, 2016). Nesses casos, o foco dado à captura de carbono faz da solução de soda apenas um meio absorvente que deve ser regenerado e/ou substituído em prol da eficiência de captura.

Os produtos dessa absorção química, no entanto, são o carbonato de sódio (Na₂CO₃) e o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), ambos de valor comercial - a relevância econômica do Na₂CO₃ já foi discutida na revisão bibliográfica. Nesse sentido, as rotas de NaOH têm grande potencial para realizar uma produção de barrilha sustentável e baixo impacto. Essas tecnologias CCU têm especial aplicação no tratamento de efluentes gasosos industriais, as quais fornecem uma solução mais comercialmente competitiva para a redução de emissões de carbono, devido à venda das soluções de carbonato e à consequente isenção de custos energéticos com regeneração e estoque.

Nesse panorama, o presente trabalho realizou um levantamento bibliográfico de artigos científicos e projetos recentes sobre rota de absorção em NaOH. Os artigos foram buscados no banco de dados da plataforma *Science Direct*, e os filtros de busca foram: resultados apenas dos últimos 22 anos, termo “*carbon capture*” presente no título e “*sodium hydroxide*” ou “*sodium carbonate*” presentes em título, resumo ou palavras-chave.

Tais filtros de palavras também foram utilizados na seleção de algumas patentes, para as quais foram utilizadas as bases de dados *Espacenet* e *Patent Inspiration*. No entanto, a busca destas foi restrita para resultados dos últimos cinco anos (vide Tabela 5). Com isso, neste trabalho serão apresentados o mecanismo de reação e parâmetros relevantes para as rotas de NaOH, e também serão discutidos projetos recentes dessa tecnologia, que envolvem tanto a utilização como a regeneração ou o armazenamento de carbonato de sódio.

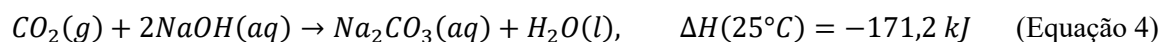
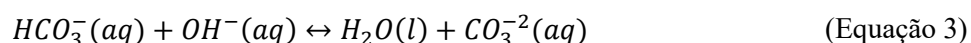
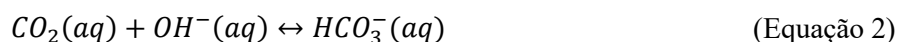
Tabela 5: Seleção de artigos e patentes sobre captura de CO₂ em soda.

Artigo (A)/ Patente (P)	Primeiro autor	Ano
CO ₂ capture using alkaline media for the preparation of sodium carbonate (P)	Montero, Juan A.L.	2022
Sorbent emitter for direct air capture of carbon dioxide (P)	Dehlsen, James G.P.	2022
Carbon capture and utilization device of coal/gas unit (P)	Li, Meng	2022
Efficient intelligent carbon capture device (P)	Kang, Shiwei	2022
Wet-process carbon capture device (P)	Qiang, Fan	2021
Use of drone with sodium hydroxide carriers to absorb carbon dioxide from ambient air (A)	Jagannathan, Tanay	2021
Carbon capture tower (P)	Libert, Jean-Pierre	2020
CO ₂ utilization from power plant: A comparative techno-economic assessment of soda ash production and scrubbing by monoethanolamine (A)	Yusuf, Ahmed	2019
Method for capturing carbon dioxide by sodium hydroxide and sodium carbonate (P)	Li, Jing	2018
CO ₂ capture by alkaline solution for carbonate production: A comparison between a packed column and a membrane contactor (A)	Salmón, Israel Ruiz	2018
Capturing carbon dioxide from air by using Sodium hydroxide (CO ₂ Trapper) (A)	Singh, Harshdeep	2018
Carbon dioxide capture using sodium hydroxide solution: comparison between an absorption column and a membrane contactor (A)	Cambier, Nicolas	2017
Mass and heat transfer study in osmotic membrane distillation-crystallization for CO ₂ valorization as sodium carbonate (A)	Salmón, Israel Ruiz	2017
Experimental study on capture of carbon dioxide and production of sodium bicarbonate from sodium hydroxide (A)	Shim, Jae Goo	2016
Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution (A)	Yoo, Miran	2013
Laboratory tests on the efficiency of carbon dioxide capture from gases in NaOH solutions (A)	Kordylewski, Włodzimierz	2013
Low-energy sodium hydroxide recovery for CO ₂ capture from atmospheric air-Thermodynamic analysis (A)	Mahmoudkhani, Maryam	2009
Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray (A)	Stolaroff, Joshua K.	2008
Evaporative crystallization of anhydrous sodium carbonate at atmospheric conditions (A)	Oosterhof, Harald	2001

Fonte: elaboração própria.

4.1 MECANISMOS E PARÂMETROS DE PROCESSO

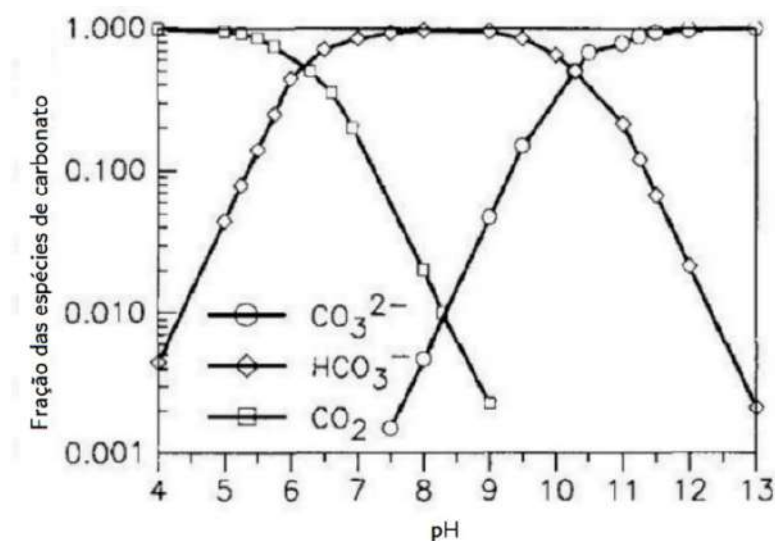
A remoção do carbono atmosférico pela rota do NaOH envolve essencialmente a reação de carbonatação do gás. Tal fenômeno inicia-se com a absorção física do CO₂ no solvente alcalino (fase aquosa), conforme a Equação 1. Em seguida, ocorre a transformação química do gás absorvido em íons carbonato (CO₃²⁻), a partir das reações com as hidroxilas (OH⁻) presentes no meio. Esse processo ocorre em duas etapas, descritas nas equações 2 e 3, e gera íons bicarbonato como intermediários (HCO₃⁻). A reação global (Equação 4) também encontra-se descrita abaixo – entalpia obtida com os dados termodinâmicos de Barin (1995).



Por tratar-se de uma base forte (bastante reativa e totalmente dissociada), as hidroxilas proporcionam um consumo instantâneo do gás absorvido, de modo que as taxas de reação sejam bastante altas enquanto estes ânions estão presentes em concentração suficiente - isto é, mantendo-se o pH acima de 11. Nesse sentido, nas condições iniciais de uma rota de captura por NaOH, atinge-se rapidamente valores máximos de remoção de CO₂ dos gases de entrada, desde que seja fornecido um contato eficiente entre o gás de entrada e a solução absorvente (YOO, 2013).

À medida que as hidroxilas estão sendo consumidas, o pH da fase líquida diminui. Quando baixas concentrações de OH⁻ são atingidas, os íons carbonato anteriormente formados passam a ser consumidos para a formação de bicarbonatos, pela via inversa da reação descrita na Equação 3. Isso se deve ao fato de as equações 2 e 3 apresentarem reações reversíveis, cujo equilíbrio é muito dependente da alcalinidade do meio. Conforme mostrado na Figura 13, o pH influi diretamente no nível de protonação do íons CO₃²⁻, de modo a dar preferência às espécies bicarbonatos na faixa de 6 a 10 e possa inclusive inibir a formação de íons carbonáticos nas faixas mais ácidas - a espécie H₂CO₃ é um ácido fraco que se decompõe em CO₂ e água, como mostra a Equação 5.

Figura 13: Frações de diferentes espécies de carbonato em equilíbrio

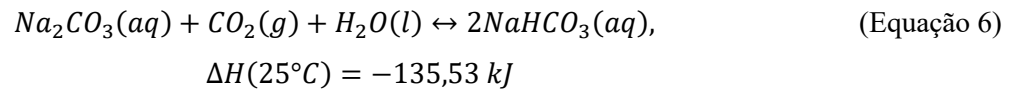


Fonte: Adaptado de (CAMBIER, 2016).



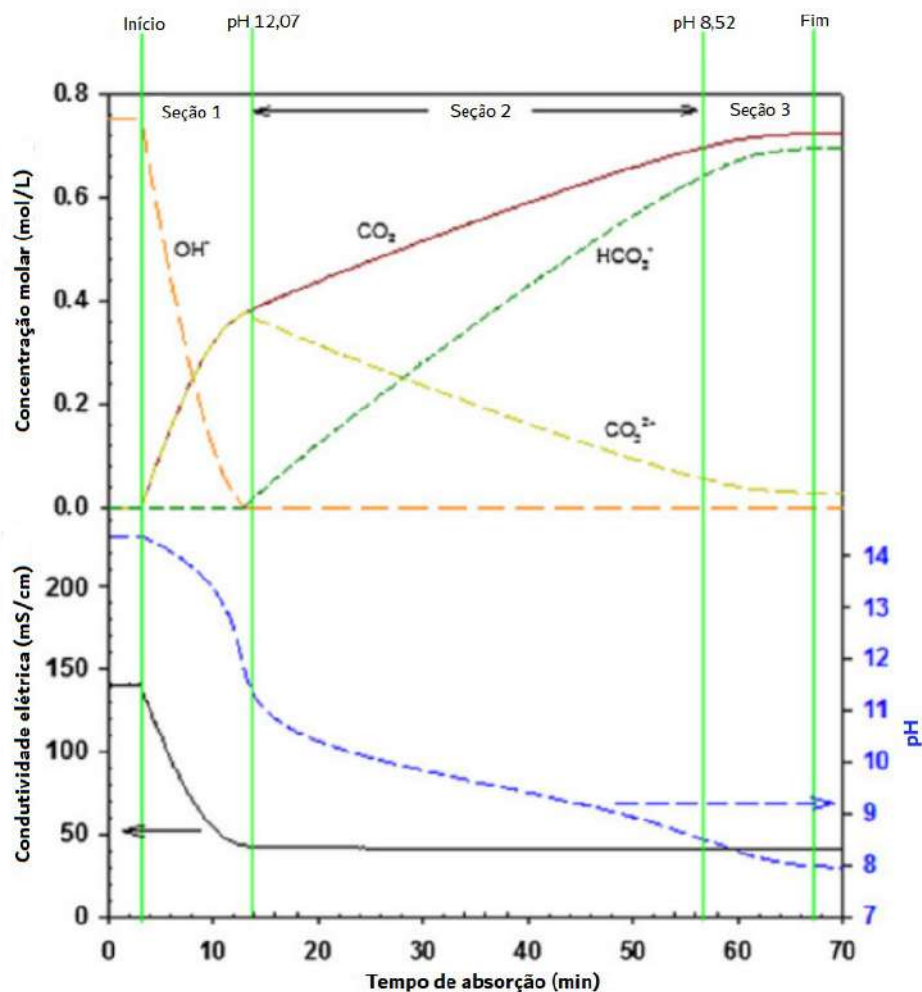
Portanto, para fins de captura de carbono, uma solução de NaOH apresenta comportamento distinto ao longo do tempo, o qual foi dividido em três etapas por Yoo (2013). Em sua pesquisa experimental, o autor mediu pH, concentração do gás de saída e condutividade elétrica para avaliar o perfil de absorção do meio. Conforme a Figura 14, a primeira etapa (regida pela Equação 4) é caracterizada pelo alcance do máximo de absorção nas condições iniciais do processo, embora a eficiência dela vá reduzindo significativamente em um curto espaço de tempo, junto com o pH. Isso se deve ao rápido consumo de hidroxilas disponíveis, que são as espécies mais reativas. Tal fenômeno é evidenciado pela grande redução da condutividade do meio, pois a condutividade do OH^- (198,6 S.cm²/mol) é quase quatro vezes maior que a dos íons carbonato formados (55 S.cm²/mol).

Ao ultrapassar o primeiro ponto de inflexão da curva de pH, o meio passa para a segunda etapa, de maior duração. Nela, as espécies mais reativas (OH^-) já estão em concentrações muito baixas e a eficiência de captura de carbono continua diminuindo, mesmo que em menor intensidade. Nesse momento, o equilíbrio químico favorece a formação de bicarbonatos e o sistema de absorção passa a ser regido pela Equação 6 - fruto da junção da Equação 2 com a inversa da Equação 3, com dados termodinâmicos de Barin (1995). Nesse caso, não há variação significativa da condutividade do meio, devido à semelhança dessa grandeza para os íons carbonato e bicarbonato (a condutividade do bicarbonato é de 44.5 S.cm²/mol).



Por fim, a terceira seção inicia-se no segundo ponto de inflexão, em faixas de pH abaixo de 9. Nesta etapa final do processo, a absorção química de gás carbônico é baixíssima, visto que a solução absorvente contém apenas concentrações residuais de CO_3^{2-} disponíveis para reagir com o CO_2 presente na fase líquida. O perfil completo de absorção de uma solução 3% de NaOH, para uma vazão constante de (3 L/min) de um gás com 31,5% de CO_2 , é retratado na Figura 14. Com ela, é possível observar a evolução das espécies presentes no meio ao longo do tempo, e concluir que uma solução de NaOH é capaz de fornecer produtos com diferentes concentrações de carbonatos e bicarbonatos ao final de um processo de captura, conforme as especificações do projeto.

Figura 14: Perfil de absorção de CO_2 em NaOH 3%.



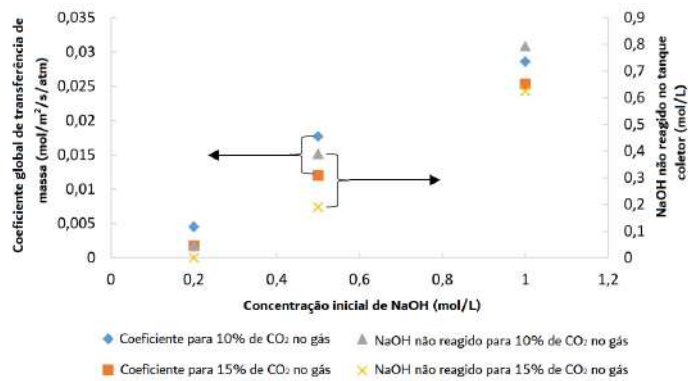
Fonte: Adaptado de (YOO, 2013).

Se, por um lado, a versatilidade da solução final permite a possibilidade de produção de bicarbonatos (os quais também possuem seu valor econômico) e carbonatos, por outro, o esforço tanto por manter elevada a taxa de absorção de CO_2 quanto para a produção final apenas de carbonato de sódio exigem um ajuste rigoroso da alcalinidade do meio. Em termos de tecnologias de captura pós-combustão, as pesquisas em CCUS visam eficiências de remoção acima de 90%, a fim de solucionar o problema das emissões de setores muito dependentes da geração de CO_2 . Por isso, faz-se necessário um controle constante do pH do meio absorvente para valores acima de 11, de modo a garantir a presença em grandes concentrações dos íons hidroxila, que reagirão com o gás preferencialmente.

Nesse sentido, o parâmetro mais relevante a ser definido numa rota de NaOH é a concentração de soda da fase líquida, uma vez que soluções mais concentradas mantêm altas eficiências de captura por mais tempo. Esta é uma conclusão comum a algumas pesquisas experimentais recentes (KORDYLEWSKI, 2013; CAMBIER, 2016; SALMÓN, 2018), as quais evidenciam que o teor de soda é a variável que mais altera o coeficiente global transferência de massa do sistema: nos resultados Salmón (2018), tais coeficientes chegam a aumentar uma ordem de grandeza comparando-se soluções de 0,2 e 1,0M de NaOH, para uma coluna de absorção. Em relação aos resultados produzidos por variações na concentração da soda, os efeitos provocados por outras variáveis causam menor impacto à performance do sistema.

A título de comparação, é possível avaliar o impacto da concentração do gás de entrada na eficiência de captura. Como o consumo rápido de íons OH^- gera uma acelerada perda de eficiência, pode-se inferir que quanto maior o teor de CO_2 na corrente gasosa, mais rapidamente haverá a saturação da solução alcalina. Cambier (2016) comparou os coeficientes globais de dois sistemas, variando a concentração inicial de NaOH entre 0,2 e 1M e a concentração de gás entre 10 e 15% de CO_2 , conforme a Figura 15. É possível notar que o aumento da concentração de gás diminuiu significativamente os coeficientes na coluna absorvedora; por outro lado, tanto nela como na membrana de contato o efeito causado por variações no teor de NaOH é mais acentuado.

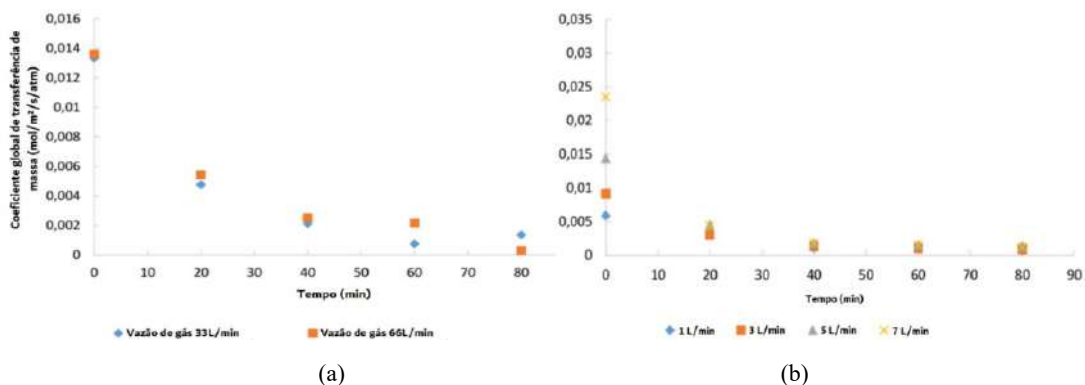
Figura 15: Coeficiente global de transferência de massa e teor de NaOH não reagido após 20 minutos, em função da concentração inicial de soda e do gás de combustão.



Fonte: Adaptado de (CAMBIER, 2016).

Como a maioria das usinas e indústrias emitem CO₂ constantemente, as tecnologias CCUS costumam atuar de modo contínuo ou semi-contínuo, o que faz das vazões de gás e de líquido parâmetros a serem considerados. Todavia, as pesquisas já citadas convergem ao constatar que a influência do fluxo dos fluidos é secundária e que perde intensidade à medida que ocorre a saturação do líquido absorvente - isto quando a solução circula sem ser renovada e/ou regenerada. Mesmo assim, a tendência é que maiores vazões de líquido aumentam o coeficiente global de transferência de massa, enquanto que o oposto ocorre com as vazões de gás (SALMÓN, 2018). Cambier (2016) ressalta, ainda, que a tendência da vazão de gás sofre uma inversão no meio do processo: inicialmente, vazões altas aumentam a transferência de massa por fornecer mais CO₂ para absorção, mas o efeito é inverso após certo nível de saturação, pois essa quantia de carbono adicional passa a ser, no máximo, absorvida fisicamente pela fase líquida (vide Figura 16).

Figura 16: Coeficiente global de transferência de massa em função do tempo, para diferentes valores de a) vazão de gás e b) vazão de líquido.

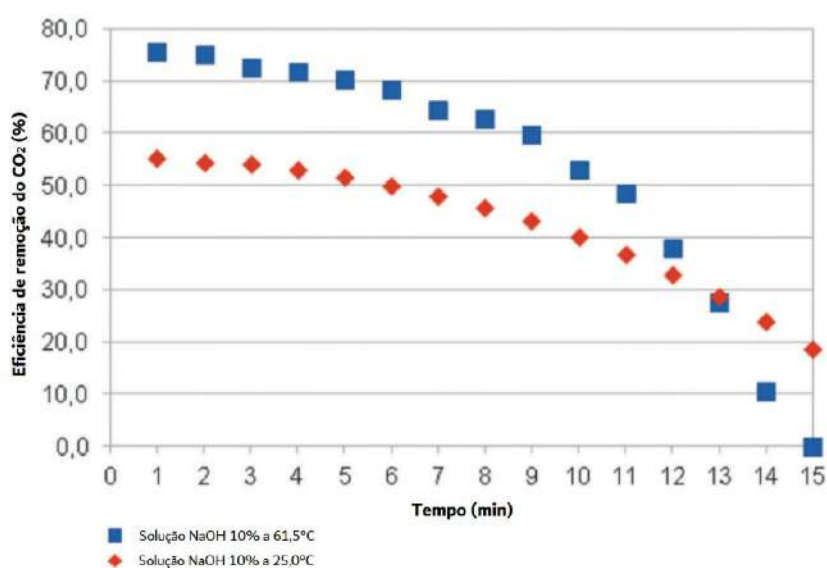


Fonte: Adaptado de (CAMBIER, 2016).

Semelhante inversão pôde ser observada no estudo de Kordylewski (2013) sobre o efeito da temperatura (Figura 17): ao aquecer o meio reacional a 61,5°C, obteve-se maior eficiência de captura no início do processo, mas esta cai de forma muito mais acentuada do que o teste em temperatura ambiente. Nos resultados apresentados pelo autor, houve um aumento de quase 20% de eficiência de captura, o que poderia realçar a influência da temperatura. Mas é importante destacar que este trabalho experimental foi feito com um sistema simples, com vidrarias de laboratório, cuja eficiência máxima não chegou a 80%.

Em contrapartida, resultados apresentados por uma planta CCU patenteada por Li (2018) apontam para uma interferência menos acentuada do efeito de temperatura (vide Tabela 6). Além de melhor retratar sistemas otimizados de captura, esses dados estão de acordo com o esperado por uma breve análise teórica: o efeito de temperatura é menos intenso para uma base já extremamente reativa à temperatura ambiente, ainda mais em uma reação exotérmica, como mostram as equações 4 e 6. É possível notar, pela mesma tabela, que a eficiência de captura do carbonato já é mais sensível a esse parâmetro. No entanto, em temperaturas acima de 60°C, os bicarbonatos formados sofrem decomposição em quantidades significativas, provocando desprendimento de CO₂ e perda de eficiência (Tabela 7). Assim, a maioria dos sistemas de captura pesquisados operam entre 30 e 50°C, enquanto temperaturas maiores são utilizadas nas unidades de regeneração de solvente.

Figura 17: Eficiência de captura de CO₂ em função do tempo, a 25 e 61,5°C.



Fonte: Adaptado de (KORDYLEWSKI, 2013).

Tabela 6: Taxa de absorção de NaOH e de Na₂CO₃, em distintas temperaturas.

NaOH		Na ₂ CO ₃	
Temperatura (°C)	Eficiência de Absorção (%)	Temperatura (°C)	Eficiência de Absorção (%)
28	90,17	20	85,23
32	92,29	30	87,92
35	91,62	40	89,86
45	92,78	50	90,29
54	94,43	60	93,52

Fonte: Adaptado de (LI, 2018).

Tabela 7: Percentual de decomposição de bicarbonato, em distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Decomposição de bicarbonato (%)
30	0,36
40	1,98
50	4,15
60	12,28
70	17,01
80	25,67

Fonte: Adaptado de (LI, 2018).

Em resumo, concentrações altas de soda, temperaturas elevadas em até 60°C, maior fluxo de fase líquida e menor da gasosa são parâmetros que auxiliam na eficiência nas rotas de captura por NaOH. É importante ressaltar que foram discutidos dados apenas sob uma ótica generalista e com base em alguns dos diversos trabalhos já publicados, a fim de aprofundar nos mecanismos de reação e em seus desdobramentos práticos. Contudo, as particularidades de cada técnica de captura são avaliadas caso a caso no desenvolvimento de um projeto para fins de otimização, uma vez que abrangem estudos de outros parâmetros de processos, avaliação de materiais, entre outros.

4.2 TECNOLOGIAS CCS: REAPROVEITAMENTO DE BARRILHA

As tecnologias CCS por absorção em soluções alcalinas apresentam dois pontos focais de projeto, que serão discutidos e ilustrados nesta seção: os dispositivos de remoção de CO₂ e

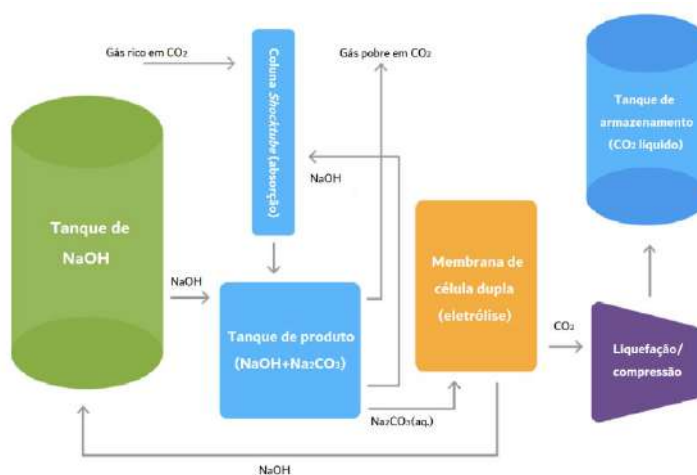
os sistemas de regeneração do solvente. Para os primeiros, todo o mecanismo descrito no item anterior serve de fundamento teórico no desenvolvimento de um maquinário eficiente de captura. A partir disso, uma série de equipamentos absorvedores já foram desenvolvidos, com distintos métodos de promoção de um contato otimizado entre o gás a ser tratado e o solvente líquido: torres recheadas, colunas de aspersão por *spray*, membranas de contato, entre outros.

4.2.1 Dispositivos de captura

Considerando especificamente as rotas CCS de absorção por NaOH, são encontrados alguns projetos recentes voltados à captura de efluentes gasosos de fontes estacionárias. Um exemplo é a patente de Li (2018), depositada pela University of Science and Technology Beijing, que utiliza duas torres de absorção em série (de modo que o solvente que entra na primeira seja o que sai da segunda) para maiores taxas de remoção. Já a tecnologia da Shockwave CO₂ Co. assegura eficiências de 40 a 60% com uma única torre, dotada de um mecanismo de ondas de choque mecânico (SHOCKWAVE CO₂, 2022). O processo da empresa (Figura 18) ilustra os dois pontos focais citados, além das etapas de compressão e armazenamento do gás carbônico.

A soda cáustica apresenta um notório destaque nas rotas CCS envolvendo capturas diretamente do ar atmosférico, ou DAC. Elas têm sido exploradas desde a década de 1940, sendo, inclusive, utilizadas, a nível comercial, como pré-tratamento para separação criogênica do ar (STOLAROFF, 2008) Já o uso em larga escala dessas técnicas de purificação, para fins ambientais – como o alcance emissões líquidas negativas de CO₂ na atmosfera -, iniciaram-se no final da década de 1990.

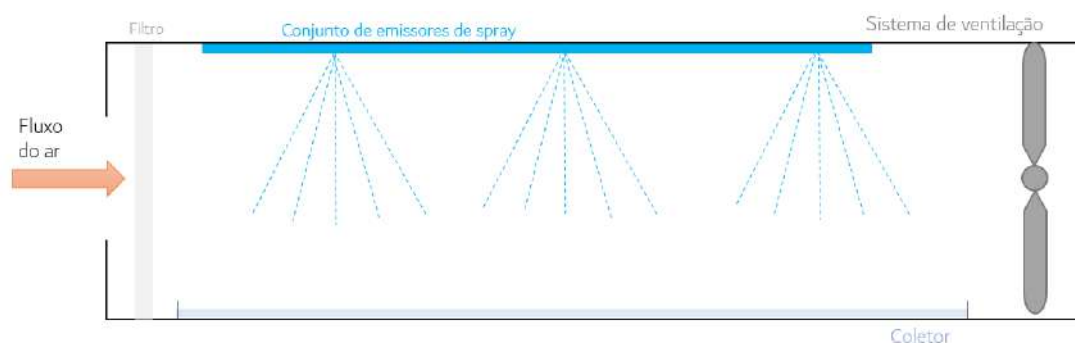
Figura 18: Fluxograma do processo de captura de CO₂ em NaOH da Shockwave CO₂.



Fonte: Adaptado de (SHOCKWAVE CO₂, 2022).

Uma vez que o gás carbônico encontra-se bastante diluído na atmosfera, os equipamentos projetados para o contato ar-líquido necessitam de grandes áreas de seção transversal para que quantidades satisfatórias de CO_2 sejam extraídas. Stolaroff (2008) afirma que isso prejudica a utilização de torres compactas, pois precisariam ser muito mais largas que os projetos convencionais. Uma estratégia para promover maior superfície de contato com áreas menores é a utilização de torres com um sistema de pulverização da solução alcalina, para a criação de uma pluma de solvente que entra em contracorrente ou em fluxo cruzado com o ar, sugado por um sistema de ventilação - vide Figura 19.

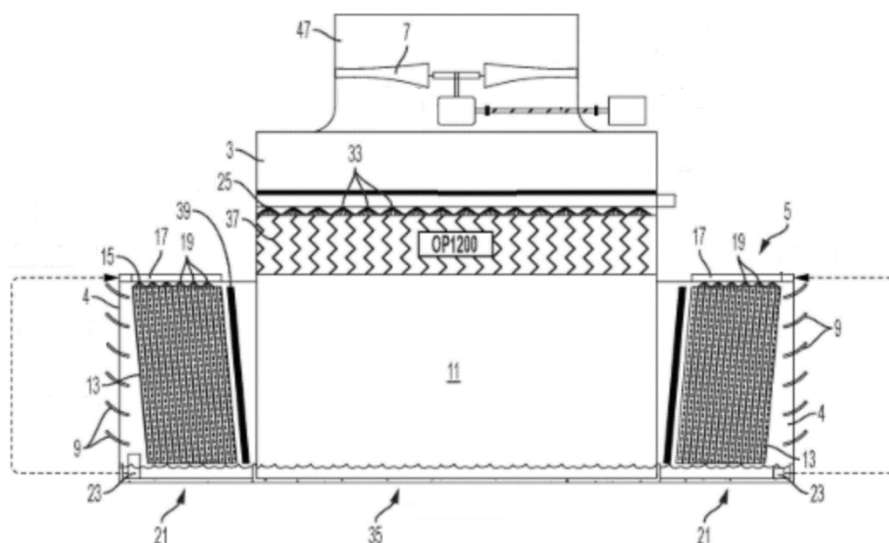
Figura 19: Modelo simplificado de sistema DAC.



Fonte: elaboração própria, com base em (Stolaroff, 2008).

A torre DAC patenteada pela empresa EVAPCO (LIBERT, 2020) é um exemplo de unidade com pulverização da solução alcalina - vista lateral na Figura 20. Nela, a rotação do ventilador, localizado acima da parte central da torre, impele a entrada do ar pelas laterais, o qual passa por uma câmara de umidificação para, em seguida, chegar ao centro da torre, onde ocorrerá a absorção. A umidificação é feita com *sprays* de água salina em corrente cruzada com o fluxo de ar, e a solução depositada no fundo é recirculada por sistemas de bombas ou descartada. A empresa não explica o objetivo por trás do aumento da umidade do ar, mas apresenta outra torre sem as câmaras de umidificação, para casos em que, segundo ela, a umidade do ambiente já seja suficiente ou que a água seja um recurso escasso.

Figura 20: Torre EVAPCO de captura de CO₂ do ar.



OBS: 3- unidade de reação; 4- entrada de ar; 5- umidificadores de água salgada; 7- ventilador; 9- grelhas de entrada; 11-câmara central; 13- recheio da câmara de umidificação; 15- sistema de distribuição de água salgada; 17- coletor de água salgada; 19- bicos de pulverização de água salgada; 21- coletor de água salgada; 23- bombas de circulação de água salgada; 25- bombas de circulação de hidróxido de sódio/potássio; 33- bicos de pulverização de hidróxido de sódio/potássio; 35- bacia de carbonato de sódio/potássio; 37- filtros de preenchimento do topo da câmara central; 47- cobertura do sistema de ventilação.

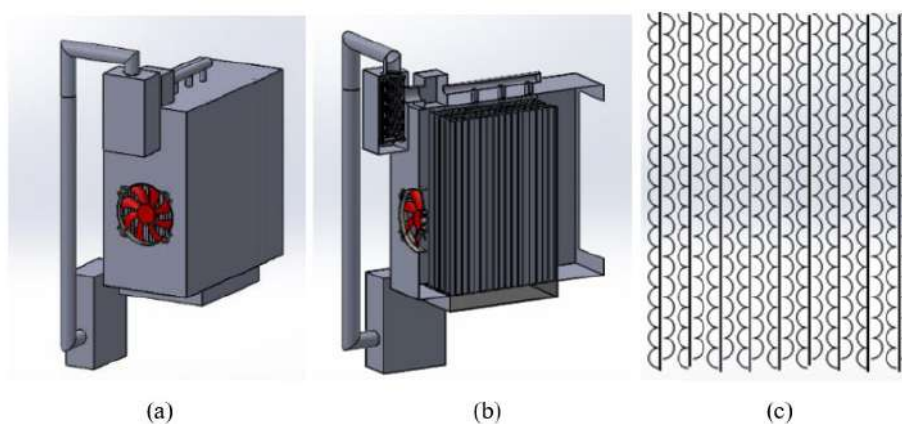
Fonte: Adaptado de (LIBERT, 2020).

O topo da câmara central apresenta camada de filtros (responsáveis por aumentar a superfície de contato entre ar e líquido), sobre os quais localizam-se os distribuidores *spray* de solução alcalina, que pode ser tanto NaOH quanto KOH, segundo o autor da patente. Assim, a pluma de solvente entra no meio filtrante em contracorrente com o ar que chega neste compartimento, já que este faz um movimento ascendente por ação do sistema de ventilação. Os produtos carbonáticos da reação com o CO₂ depositam-se no fundo da câmara central, e não é explicitado o destino dado a eles. Ainda, cabe ressaltar que o funcionamento dessas torres é muito semelhante às torres de resfriamento, especialidade da EVAPCO, e que há projetos com 10 delas em série, para a captura de maiores volumes de CO₂.

Outra estrutura DAC com semelhante funcionamento, mas distinto formato, são as denominadas câmaras de filtração, tais como a apresentada por Singh (2018). Nela, também há um recheio interno de filtros sobre o qual o líquido é aspergido, mas o fluxo de ar é horizontal, em corrente cruzada com o solvente. De estrutura compacta (vide Figura 21), tais câmaras também podem ser utilizadas para tratamento de efluentes industriais gasosos, segundo o autor. No entanto, a eficiência de captura nos testes com uma corrente 100% CO₂ chegaram a, no máximo, 63%, em altas temperaturas.

Além disso, neste sistema destaca-se a utilização de uma placa de filtro na entrada do sistema, para remover partículas sólidas que possam ser carregadas pelo ar e comprometer o equipamento (Figura 21-c). Essa mesma lógica pode ser usada como hipótese para a utilidade dos compartimentos de umidificação das torres anteriormente citadas: como baixas umidades favorecem carregamento de poeira, esta etapa de pré-tratamento deve reter essas partículas no meio filtrante embebido de água salina.

Figura 21: Imagem a) frontal e b) corte lateral da câmara de filtração, além da c) placa de filtro do sistema



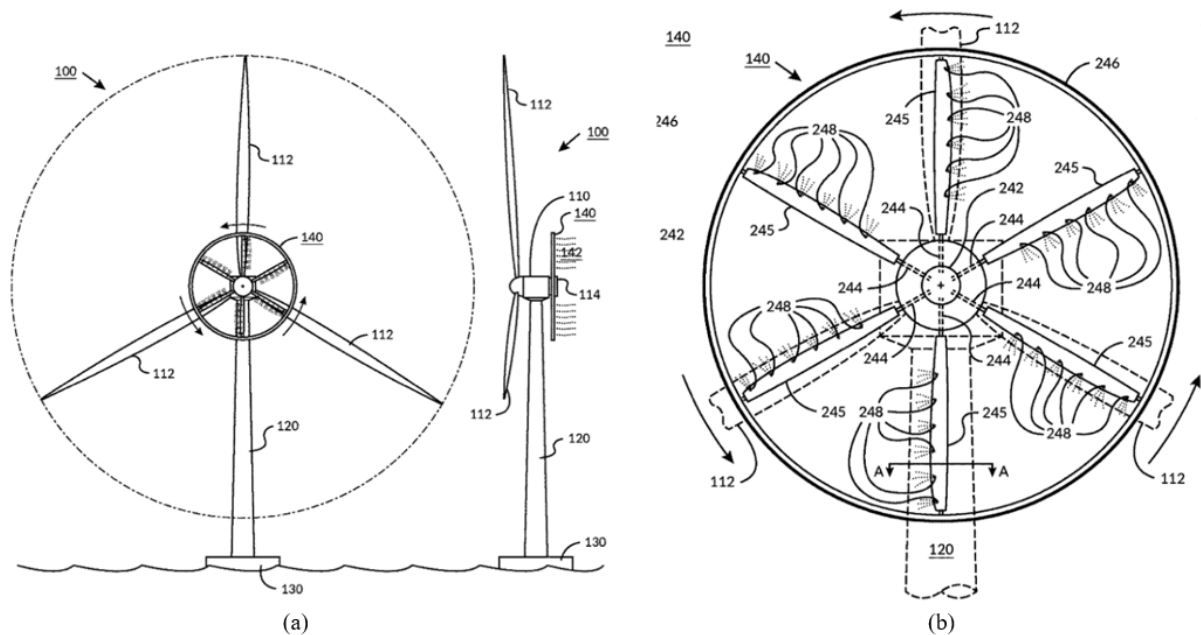
Fonte: (KANG, 2022).

Uma vez que as unidades DAC não dependem de correntes vindas de fontes estacionárias, mas sim do ar atmosférico, maior é o número de condições e locais em que elas podem ser instaladas. A patente de Dehlsen (2022) traz, neste sentido, um mecanismo inovador para captura de CO₂ em ambiente marítimo: emissores de uma bruma feita de solução de NaOH, com tamanhos de partícula menores que 100 microns, são instalados no topo de plataformas *offshore* de geração de energia, como turbinas eólicas. Ao entrar em contato com essa microdispersão alcalina, o gás carbônico presente no ar é convertido em carbonato que, por sua vez, precipita-se no próprio oceano.

A Figura 22-a mostra a estrutura do aparato emissor, semelhante a uma roda, com o mesmo eixo de rotação das hélices de turbina, mas com um diâmetro bem menor do que o delas. Ele é constituído de um aro circular, em que se conectam várias hélices radiais aerodinâmicas dotadas de múltiplos bocais, pelos quais é emitida a névoa de solvente (Figura 22-b). Essa bruma é formada pela mistura do solvente concentrado e água (dessalinizada na própria plataforma), processo que ocorre próximo dos bocais. Como parte do projeto de aproveitamento

energético, uma parcela da energia produzida por ação do vento nas turbinas é utilizada para a dessalinização da água do mar e para o bombeamento dela e do solvente até o aparato emissor.

Figura 22: a) visão frontal e lateral de turbinas eólicas contendo emissores de NaOH, e b) visão frontal ampliada dos emissores.

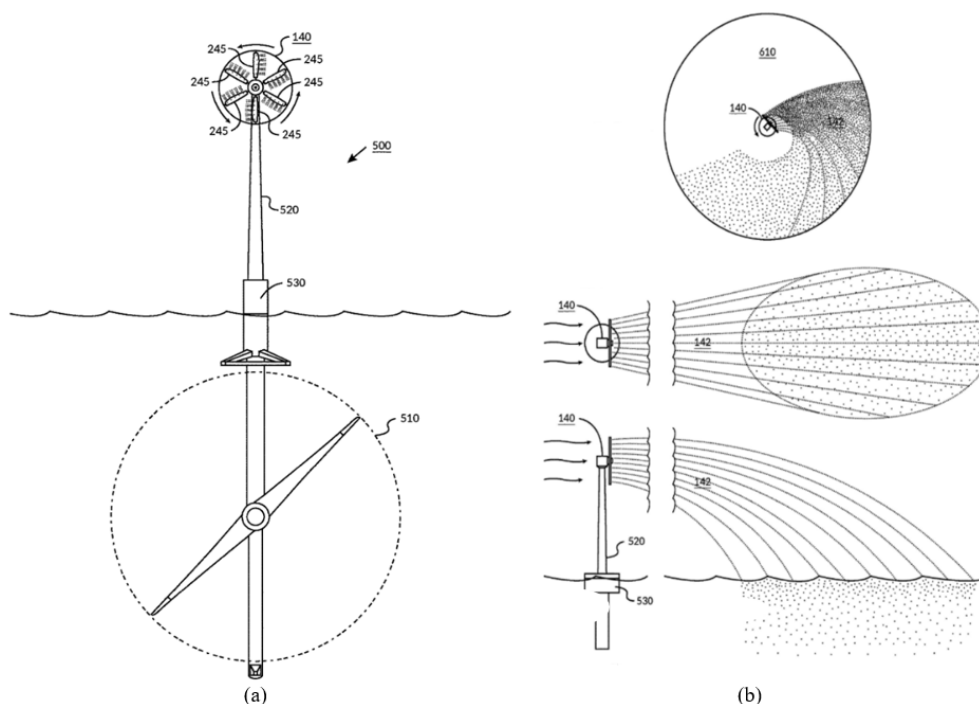


OBS: 100 – sistema de turbina eólica offshore; 112 – pás do rotor; 114 – base/ eixo; 120 – torre/ mastro; 130 – plataforma fixa ou flutuante; 140 – emissor de sorvente; 142 – névoa de NaOH; 242 – aparato do emissor; 244 – pás do emissor; 245 – folha aerodinâmica; 246 – aro; 248 – bocal externo do emissor.

Fonte: (DEHLSSEN, 2022).

Uma distinta modalidade da mesma patente envolve plataformas que trabalham com energia hidrocínética (Figura 23). Neste caso, o proveito tirado da energia produzida a partir do mar é o mesmo, mas o mastro do sistema passa a ser composto apenas pelo aparelho emissor. A vantagem dessa versão é que o emissor pode ser configurado para rotacionar em torno do mastro - seja por posicionamento aerodinâmico de arraste, com o vento, seja por movimento motorizado -, formando uma zona de dispersão de carbonatos com 360°, em torno da plataforma (vide Figura 23-b). Uma vez que a acidificação dos mares é uma das pautas das mudanças climáticas, essa deposição de produtos carbonáticos é positiva para manutenção do equilíbrio químico em ambientes marítimos.

Figura 23: a) emissores de solvente sobre plataforma de energia hidrocínética , e b) diferentes visões do emissor em funcionamento.



OBS: 140 – emissor de sorvente; 142 – névoa de NaOH; 245 – folha aerodinâmica; 500 – sistema de energia hidrocínética marinha; 510 – gerador de energia por corrente marinha; 520 – mastro; 530 – base/ estrutura de superfície; 610 – zona de dispersão ao redor da plataforma.

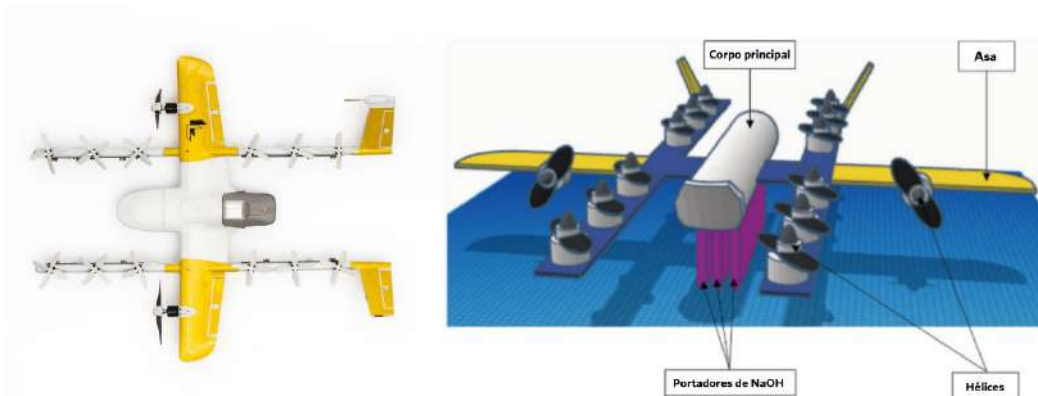
Fonte: (DEHLSSEN, 2022).

A ampla gama de possibilidades para remover o CO₂ atmosférico e atingir emissões líquidas negativas nesse gás motiva a pesquisa de tecnologias bem inovadoras, inclusive por parte dos jovens pesquisadores. Neste sentido, a publicação de Jagannathan *et al.* (2021) traz uma metodologia de captura distinta das instalações terrestres e marítimas já comentadas: o estudante colegial propõe o uso de drones carregados com peletes de NaOH para a captura do gás. O uso desse produto para a redução dos níveis de CO₂ em naves espaciais é que serviu de inspiração para o projeto, o qual, apesar de ainda estar no seu início, já possui a aprovação de proeminentes cientistas climáticos dos Emirados Árabes (LABWORX, 2022).

Com o intuito de utilizar drones sobrevoando áreas terrestres habitadas e zonas produtivas, Jagannathan *et al.* (2021) esclarece que o uso de *sprays* emissores de solvente alcalino (tais como a tecnologia anteriormente discutida) é inviável, por trazer risco à população e a propriedades alheias. Em vez disso, tais drones foram projetados com um *design* semelhante aos já utilizados pela *Google Wing*, mas dotados de pequenos aparatos cilíndricos abaixo do corpo central, onde ficam armazenados os peletes de NaOH (vide Figura 24). Esses aparatos são feitos de materiais porosos de celulose ou microfibras de vidro, de modo que sejam

resistentes à base e permitam a livre passagem de ar, que terá maior arraste durante o voo do drone. Testes durante o voo ainda não foram concluídos.

Figura 24: a) Foto do drone da Google Wings, e b) protótipo do drone com aparatos portadores de NaOH



Fonte: (ALBRECHT, 2022) e (JAGANNATHAN, 2021).

As tecnologias de captura apresentadas têm como objetivo dar um breve panorama das atuais vertentes de pesquisa envolvendo captura de carbono. Os sistemas DAC foram priorizados nesta seção, a fim de exibir algumas soluções tecnológicas inovadoras e distintas das modalidades mais consolidadas. No entanto, outras unidades de captura (principalmente para fontes estacionárias) serão abordadas nos próximos tópicos, em consonância com o tema a ser discutido.

4.2.2 Regeneração de solvente

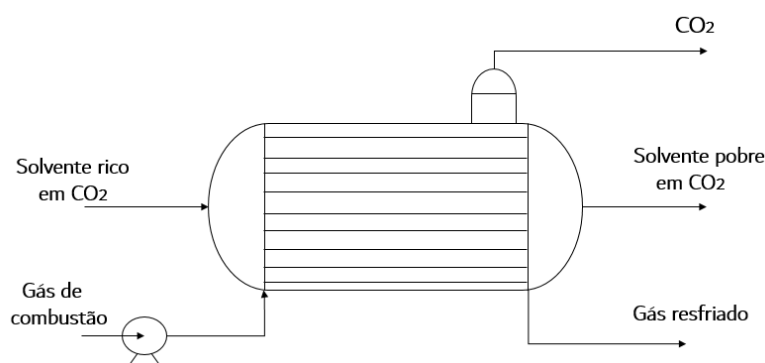
Para reutilizar a soda inserida nos equipamentos de remoção de CO_2 e, assim, fechar o ciclo de vida desse solvente nas tecnologias CCS, faz-se necessário o uso de tecnologias de regeneração. A solução de bicarbonato/carbonato formada após a captura do gás não é facilmente regenerada em NaOH, devido à estabilidade térmica e a alta solubilidade dessas espécies. Para que isso ocorra, pode-se dividir o processo em duas partes principais: a conversão de todos os íons bicarbonato em carbonato e, depois, a geração de hidróxido de sódio a partir de carbonato.

A primeira etapa é usualmente realizada por transferência de calor: com um aquecimento até cerca de 160°C , o NaHCO_3 decompõe-se em Na_2CO_3 , liberando o CO_2 destinado à estocagem (reação inversa à da equação 6). Nas tecnologias CCS, uma vantagem dessa operação para as rotas de NaOH é que não há perdas por degradação do solvente. Do

contrário, há o caso das aminas e outros solventes orgânicos, como o MEA, em que o aquecimento gera subprodutos que diminuem a eficiência de captura.

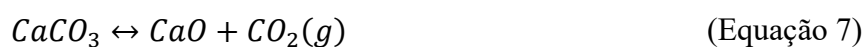
É importante ressaltar que há tecnologias CCUS as quais utilizam, majoritariamente ou mesmo exclusivamente, soluções carbonato de sódio como solvente de captura de carbono. Nesses casos, embora a eficiência de captura seja menor do que equipamentos à base de soda, o tratamento térmico é a única etapa necessária para a regeneração, o que torna o processo mais simples e com menor custo energético. Dentre elas, a patente de Li (2018) apresenta uma melhoria para a remoção de CO₂ de fontes quentes de efluentes, através de integração energética: uma vez que não é necessário atingir uma temperatura excessivamente alta no processo, a planta patenteada utiliza o calor residual de gases de combustão no trocador de calor da regeneração, economizando ainda mais energia (Figura 25).

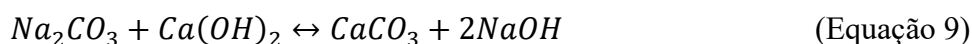
Figura 25: Trocador de calor para regeneração de solvente



Fonte: Elaboração própria, com base em (LI, 2018).

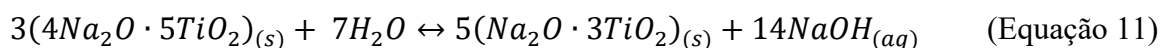
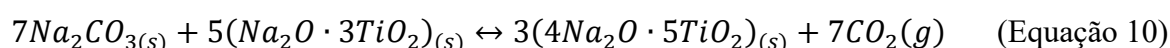
Já a conversão de carbonato em soda é mais dispendiosa em termos energéticos, uma vez que o Na₂CO₃ só é decomposto a partir de 800°C e é necessário mais que um simples tratamento térmico. O processo de regeneração mais comum desse solvente é a caustificação, uma técnica antiga e bastante consolidada, devido à sua aplicação na indústria de papel e celulose (MAHMOUDKHANI, 2009). Trata-se de um tratamento químico no qual o Na₂CO₃ é misturado com cal (CaCO₃) e ambos são calcinados a cerca de 900°C, de modo que três reações multifásicas ocorrem simultaneamente (Equações 7, 8 e 9).





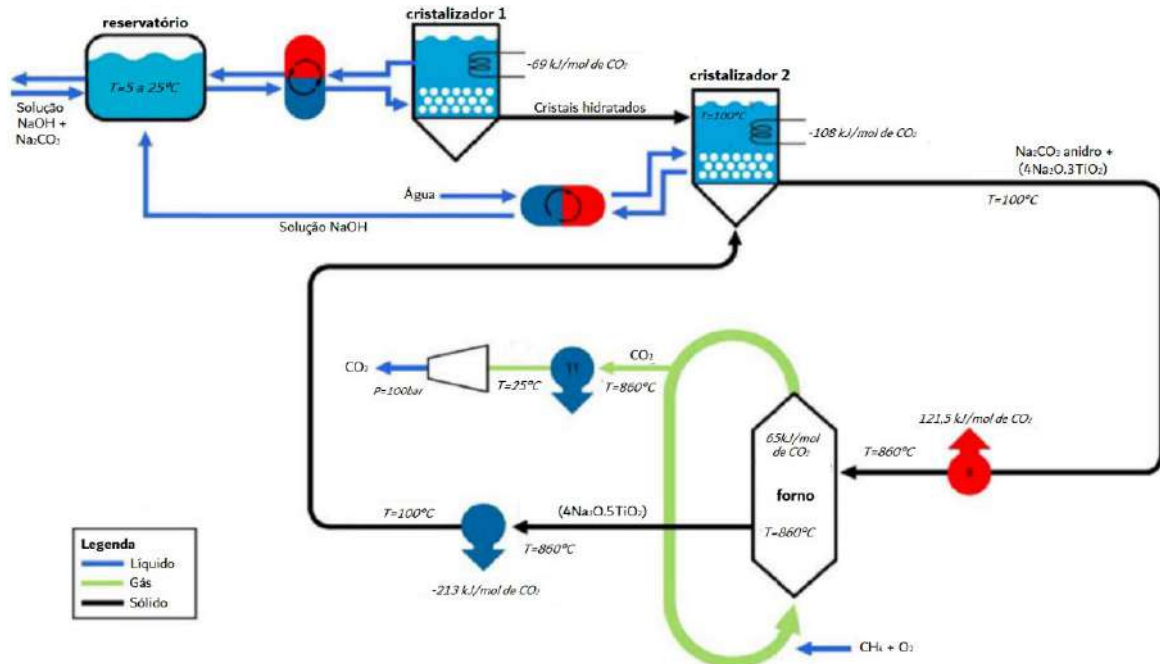
Mahmoudkhani (2009), no entanto, aponta algumas desvantagens da recuperação cáustica convencional para os sistemas CCUS. Em primeiro lugar, a demanda energética (e, conseqüentemente, o custo) é muito maior do que o mínimo termodinâmico necessário para a transformação de Na_2CO_3 em NaOH (109,4 kJ/mol), e a eficiência da caustificação não costuma ser maior que 90%. Depois, a concentração da base regenerada não ultrapassa o valor de 1 mol/L por limitação das reações envolvidas, o que pode ser inconveniente nos sistemas projetados para uso de solventes mais concentrados. Logo, soluções alternativas têm sido pesquisadas nas últimas décadas, principalmente pela indústria de papel.

Nesse contexto, o trabalho de Mahmoudkhani (2009) estuda um sistema de caustificação à base de titanato de sódio, mostrado na Figura 26. Nele, o forno de calcinação é precedido de dois estágios de cristalização: no primeiro, carbonato de sódio hidratado é precipitado da solução de soda concentrada; no segundo, Na_2CO_3 anidro é precipitado a partir de sua solução saturada, enquanto os cristais hidratados são hidrolisados pela alta temperatura. Isso é feito porque a eficiência energética da calcinação depende do uso de carbonato de sódio anidro, uma vez que baseia-se em uma reação no estado sólido (Equação 10) e a presença de fase aquosa desperdiçaria energia, devido à evaporação. A Equação 11 representa a reação de recuperação da soda, após o resfriamento do titanato que sai do forno.



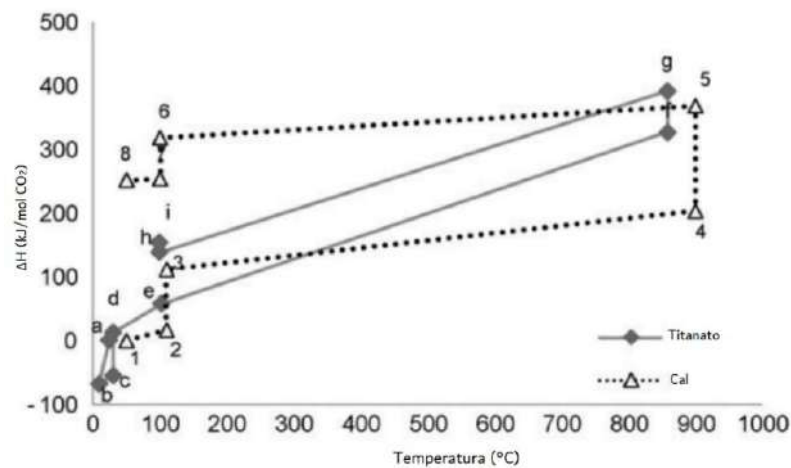
Os resultados dos estudos realizados para a recuperação por titanato apresentaram algumas vantagens frente à calcificação convencional. Em termos de concentração, a solução de NaOH formada por reações com titanato chegam a 190 g/L, valor 36% maior do que a da recuperação com cal. Além disso, uma análise das variações de entalpia dos dois processos (Figura 27) evidencia que o ciclo da cal consome 250 kJ/mol CO_2 para a calcinação, com pouca recuperação desse calor, enquanto o do titanato demanda apenas 135 kJ/mol CO_2 e pode recuperar parte da energia pelo resfriamento dos produtos da reação. O ciclo do titanato necessita, contudo, de trocadores de calor eficientes, visto que possui mais etapas de troca térmica para aquecimento e resfriamento de produtos e reagentes.

Figura 26: Ciclo de recuperação química de soda via titanato.



Fonte: (MAHMOUDKHANI, 2009).

Figura 27: Variação de entalpia para recuperação com cal e com titanato



OBS: (a-b) Cristalização de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; (b-c) aquecimento de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e água até 30°C ; (c-d) dissolução de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; (d-e) cristalização de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$; (e-f) aquecimento de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3\text{TiO}_2$; (f-g) reação de descarbonatação; (g-h) resfriamento de $\text{CO}_2(\text{g})$ e $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{TiO}_2$; (h-i) reação de lixiviação. (1-2) Aquecimento de CaCO_3 úmido; (2-3) vaporização de umidade; (3-4) aquecimento de $\text{CaCO}_3(\text{s})$; (4-5) reação de calcinação; (5-6) resfriamento de $\text{CaO}(\text{s})$ e $\text{CO}_2(\text{g})$; (6-7) reação de abrandamento; (7-8) resfriamento de $\text{CO}_2(\text{g})$.

Fonte: (MAHMOUDKHANI, 2009).

Com os mecanismos de regeneração de soda apresentados, é possível notar um dos importantes entraves para o crescimento das tecnologias CCS: apesar de completar o ciclo de vida do NaOH e fazer dele um custo pontual desses sistemas (pois só seria necessário comprar

tal reagente no início da operação), a regeneração exige elevados custos energéticos que desfavorecem competitivamente a tecnologia. Mesmo assim, a continuidade na publicação de artigos e patentes neste setor retrata o empenho para contornar as dificuldades energéticas e tornar economicamente atrativas as unidades CCUS.

4.3 TECNOLOGIAS CCU: PRODUÇÃO DE BARRILHA

Frente à questão energética apontada no tópico anterior, a comercialização do carbonato de sódio produzido na absorção pode tornar-se um valioso recurso para a viabilização econômica das rotas de NaOH. A fim de corroborar com tal afirmação, Yusuf (2019) usou simulações para realizar um extenso comparativo técnico-econômico entre uma rota CCU à base de soda e outra CCS à base de MEA, e os resultados foram promissores. Atendo-se apenas à rota alcalina, de início, pôde-se concluir que o custo de captura de CO₂ é 100% compensado caso o carbonato de sódio seja vendido a um preço de 18 \$/ton, valor bem competitivo em relação à média de mercado em outubro de 2022 (370 \$/ton). É preciso ter em conta, contudo, que esse preço mínimo pode aumentar em uma planta real - conforme os equipamentos utilizados - e que a menor qualidade da Na₂CO₃ produzida pode dificultar a preferência dela ante às demais barrilhas do mercado.

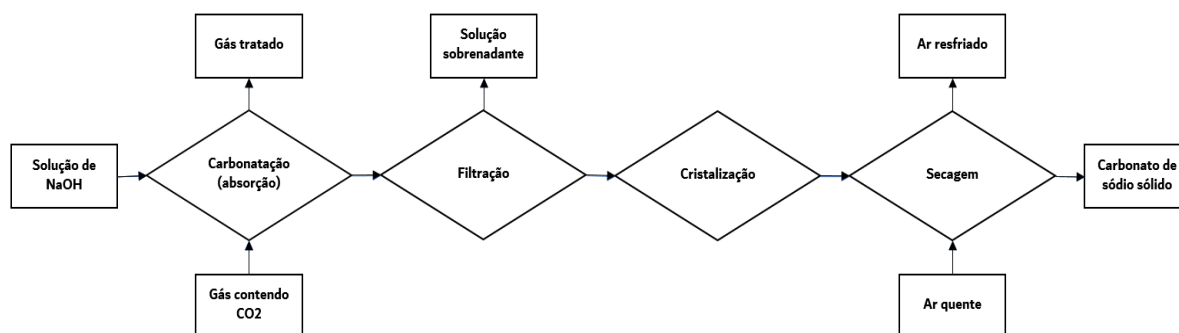
Ademais, comparando-se os solventes alcalino e amina, Yusuf (2019) mostra que a implantação da primeira reduziria a eficiência de uma usina de gás natural em apenas 1%, enquanto que 14% são perdidos na utilização de MEA. O principal fator para isso é o menor dispêndio energético do processo, visto que não são necessárias as etapas de compressão de CO₂ (para armazenamento) e de regeneração do solvente - o gasto com água de resfriamento também é reduzido em mais de 40%. Por essas etapas serem inerentes às tecnologias CCS, mesmo para rotas NaOH, compreende-se que o autor citado optou por uma tecnologia CCU (e não CCS) para a obtenção de um projeto nitidamente mais econômico.

Com efeito, uma rota CCS de NaOH com reduções sutis no custo energético pode não se destacar diante das tecnologias à base de aminas já bem estabelecidas, já que esses solventes são baratos e costumam obter altíssimas eficiências de captura - o MEA, por exemplo, obteve uma absorção de CO₂ 5% maior que a soda no artigo de Yusuf (2009). Isso torna-se evidente diante das duas únicas plantas CCUS comerciais que produzem barrilha: as unidades da Tuticorin Alkali Chemicals (construção finalizada em 2016, na Índia) e da Tata Chemicals (finalizada em 2020, na Inglaterra) não fazem a conversão direta de CO₂ em barrilha, mas utilizam líquidos orgânicos para a captura do gás e só produzem Na₂CO₃ com o CO₂ desprendido da etapa de regeneração (TATA CHEMICALS, 2022; TACFERT, 2022). Vale

destacar, todavia, que ambas foram instaladas em menos de 8 anos atrás, no mesmo período em que começaram a ser publicados os primeiros trabalhos voltados à produção direta de barrilha a partir da etapa de absorção.

Portanto, essas rotas de NaOH capazes de atrelar a captura de carbono à produção direta de Na_2CO_3 comercializável têm um grande potencial ainda não utilizado, provavelmente devido à novidade que ainda representam e aos incipientes resultados das pesquisas, as quais encontram-se majoritariamente em escala de bancada ou em simulações. Alguns desses projetos CCU serão abordados nesta seção, e a Figura 28 apresenta um diagrama de blocos para o fluxo geral de processo para tais rotas. É possível notar que a principal diferença dele para o para fluxo de rotas CCS está nas etapas *downstream*: os sistemas de compressão e de regeneração são substituídos por equipamentos de cristalização e secagem. Todavia, a etapa de carbonatação também será discutida, com o intuito de apresentar métodos de captura ainda não mencionados.

Figura 28: Fluxograma da produção de Na_2CO_3 via rota CCU.



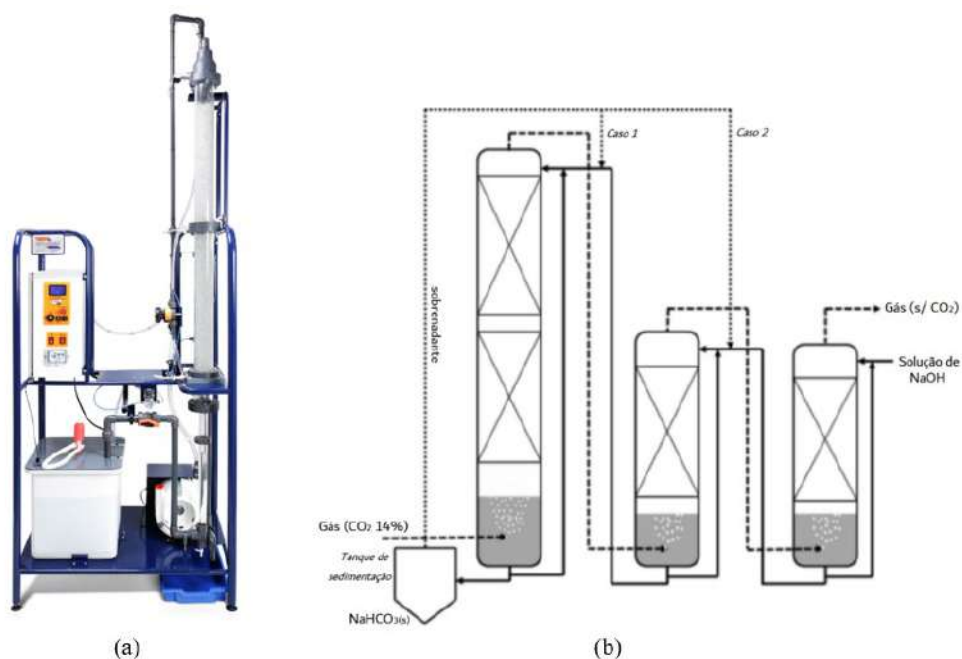
Fonte: elaboração própria, com base em (YUSUF, 2019).

4.3.1 Etapa de carbonatação/absorção

As torres absorvedoras recheadas são equipamentos convencionais de captura de carbono, e foram escolhidas por Shim (2016) e Salmón (2018) para projetos de bancada. Deles, o mais recente utilizou um sistema de coluna única, a UOP7-MKII Gas Absorption Column, Armfield Ltd. (Figura 29-a), preenchida com anéis de vidro *Raschig* - área interfacial e volume de $3,1 \text{ m}^2$ e $0,7 \text{ m}^3$, respectivamente. O NaOH é bombeado até o topo da coluna, por onde cai em contracorrente com o ar, através do recheio, para depois ser parcialmente recirculado (a outra parte é levada para análise). Os parâmetros de otimização desse sistema estão bem conformes aos discutidos na seção 4.1, e foram detalhados na tese de Cambier (2016).

Já no projeto de Shim (2016) há três colunas em série (Figura 29-b), e nele são avaliados três parâmetros principais: vazão do gás de entrada, altura das colunas e ponto de injeção da corrente de reciclo, que sai da etapa de cristalização. A primeira também já foi discutida e condiz com os resultados do autor, mas cabe ressaltar que o objetivo dele é a produção de NaHCO_3 , em vez de Na_2CO_3 . Isso explica o objetivo por trás da análise dos demais parâmetros: o dimensionamento deve ser tal que duas das colunas estejam nas condições de pH para a absorção via carbonato (Equação 6), enquanto a primeira deva realizar absorção via hidróxido (Equação 2) para uma maior eficiência global.

Figura 29: Sistemas de torres recheadas, com a) uma e b) com colunas em série.



Fonte: (SALMÓN, 2018) e (SHIM, 2016).

Após a realização dos testes, observou-se que o aumento na altura da última coluna tinha maior influência no pH da primeira, o qual deve manter-se maior ou igual a 9. Assim, a altura dela foi a maior das três (700 mm), seguida da segunda (400 mm), enquanto que a primeira teve a menor altura dentre as opções possíveis (300mm), pois pouco influenciou no pH da absorção por hidróxido. A configuração final corresponde com o esperado pelo estudo dos mecanismos de absorção: quanto menor o teor de soda e mais saturada estiver a solução, maior o tempo e a área de contato entre as fases necessários e, portanto, maior a altura da coluna. Ainda, a corrente de reciclo teve melhores resultados quando injetada na segunda torre, pois sua semelhança com a corrente líquida de entrada (em termos de composição e pH) proporcionou uma operação estável, sem redução da taxa média de absorção.

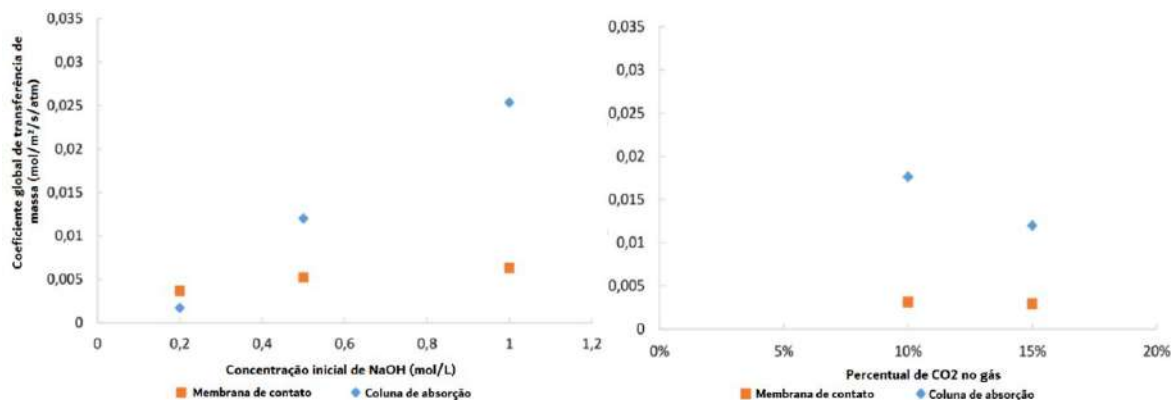
Cambier (2016) e Salmón (2018) compararam o desempenho das colunas recheadas com um sistema de membranas de contato - as especificações de cada um são mostradas na Tabela 8. A resistência extra à movimentação dos fluidos, gerada pelas mais de 10 mil fibras porosas, traz uma limitação de pressão ao sistema que acarreta uma sensibilidade um pouco maior dessas membranas à vazão do gás de entrada: uma vez excedida temperatura máxima, a eficiência de captura cai de forma muito mais brusca do que nas colunas recheadas, porque o contato gás-líquido deixa de ocorrer nos poros da membrana, para ter lugar no meio da fase líquida (*bulk*). Por outro lado, as membranas demonstraram-se menos sensíveis a variações de concentração do gás, entre 10 e 15% de CO₂ (Figura 30).

Tabela 8: Informações de fabricante para coluna recheada e membrana de contato.

Coluna recheada		Membrana de contato	
Parâmetro	Dados do fabricante	Parâmetro	Dados do fabricante
Diâmetro da coluna (m)	0,8	Material da membrana	Poliprolileno/ polietileno
Recheio da coluna	Anéis <i>Rasching</i> (vidro)	Número de fibras	10200
Dimensão anéis (mm x mm)	10x10	Comprimento efetivo da fibra (m)	0,16
Comprimento coluna (m)	1,4	Tamanho de poro específico (µm)	0,04
Área específica dos anéis (m ² /m ³)	440	Porosidade (%)	40
Volume do recheio (L)	7	Área superficial efetiva (m ²)	1,4
Vazão de solvente (L/min)	1-7	Vazão de solvente	1-3
Vazão de gás	40-180	Vazão de gás	10-24

Fonte: Adaptado de (CAMBIER, 2016).

Figura 30: Coeficiente global de transferência de massa em função da concentração inicial de soda e do gás de combustão: comparação entre membrana e coluna de absorção.

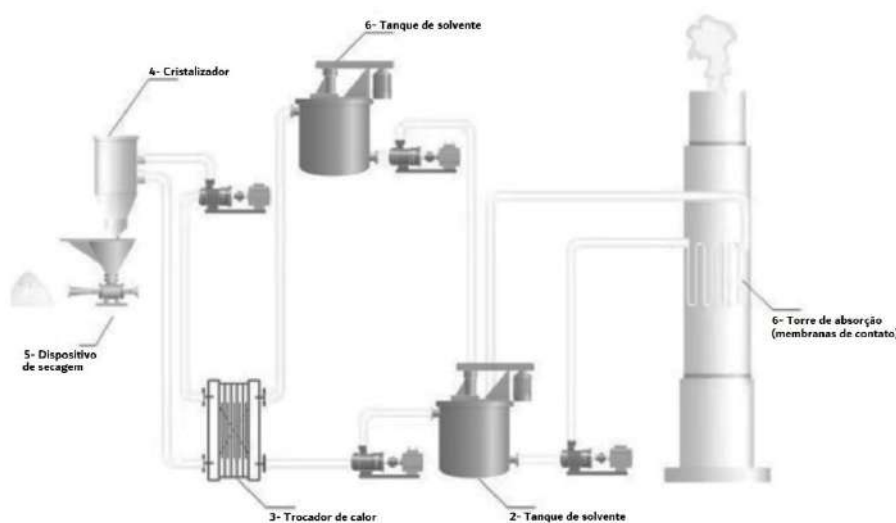


Fonte: Adaptado de (CAMBIER, 2016).

Observando os resultados da Figura 30 e outros apresentados por Cambier (2016), é possível concluir que as melhores e as piores taxas de absorção foram obtidas para as colunas recheadas, enquanto as membranas possuem taxas menores, porém mais constantes. Efetivamente, 97% do CO₂ foi eliminado quando 1 mol/L de NaOH inicial foi usado, sendo este o melhor resultado obtido - a concentração do líquido continua sendo a variável mais relevante para ambos os sistemas. No entanto, Salmón (2018) enfatiza a importância de levar em conta a dimensão dos projetos: a membrana de contato com volume de 0,13 m³ foi capaz de obter resultados semelhantes a uma coluna recheada de 0,7 m³. Por isso, a razão entre o volume da coluna empacotada e o volume do contator de membrana necessários chega a 5,38, o que confirma o potencial tecnológico de tais membranas.

O processo patenteado por Li (2022) também baseia-se na captura por membranas de contato, que, neste caso, podem ser feitas de fibras cerâmicas de alumina. O projeto piloto (Figura 31) é inicialmente alimentado com soda 30%, para depois operar com uma mistura de NaOH e Na₂CO₃, devido ao reciclo do sobrenadante que sai da cristalização - para que isso não afete o pH ótimo do sistema, o sobrenadante é frequentemente misturado com mais soda em um tanque intermediário. Na solicitação da patente, é mencionado que a planta foi projetada para tratamento de efluentes gasosos em usinas de carvão ou gás natural, mas não menciona a concentração da corrente gasosa.

Figura 31: Unidade de tratamento de gases em usina de carvão/gás natural, com produção de Na_2CO_3 .



Fonte: Adaptado de (LI, 2022).

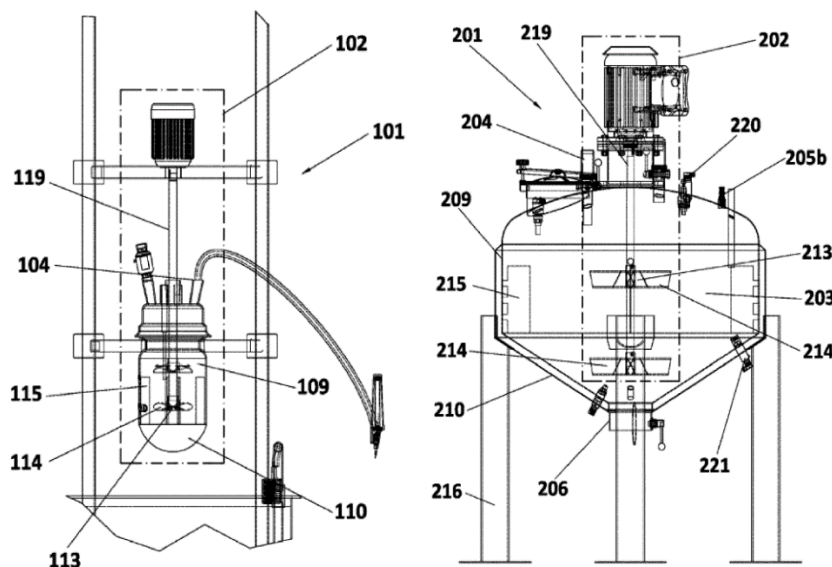
A propósito, a eficiência de todos os equipamentos de captura citados é limitada para altas concentrações do gás, seja pela rápida saturação do líquido absorvente, seja pela deposição de sais que obstruem componentes como membranas, alguns recheios de coluna ou mesmo os borbulhadores da corrente gasosa. Diante disso, Montero (2022) apresenta um tanque CSTR operando em modo semi-contínuo, cuja primeira vantagem é exatamente a operação com CO_2 até 99% (Figura 32). Nesse novo modelo de carbonatador, a corrente gasosa é injetada na superfície do líquido, mantido em regime turbulento pela vigorosa agitação até que seja atingido um pH de 12,4. Em seguida, a solução $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ é recolhida do reator e substituída por nova solução de soda, preferencialmente com concentração 12M.

Para que a operação descontínua desse reator atenda à necessidade de uma absorção constante dos gases industriais, a recomendação é utilizar vários tanques por unidade, de modo que sempre haja tanques operando na fase de absorção. Esta é a mesma configuração simulada por Yusuf (2019) para a avaliação econômica da rota CCU: foi considerada a utilização de nove tanques de agitação, cada qual com 23 m^3 de área. Os resultados positivos de tal avaliação ratificam a vantagem da utilização desses reatores em plantas CCU, mesmo que os tanques utilizados por Montero (2022) tenham distintas dimensões.

A primeira modalidade (Figura 32-a) apresentada pela patente contém um reator de vidro de 3L, com quatro chicanas laterais, envolto num banho termostático com água. Como a carbonatação é uma reação exotérmica e a temperatura atingiu patamares acima de 150°C , destacou-se a possibilidade de aproveitamento energético desse calor em outras correntes do

processo. Com uma vazão de gás controlada por válvulas redutoras de pressão, foi possível atingir uma taxa volumétrica de consumo de CO₂ entre 0,02 e 30 L /min, além da produção de carbonato de sódio de altíssima pureza - identificação confirmada por técnicas avançadas de Difração de Raio-X (DRX).

Figura 32: Carbonatadores de escala de a) bancada (3L) e b) pré-piloto (790L).



OBS: 101- reator de vidro Pyrex 3L; 102 – sistema de agitação; 104 - bico adaptado para injeção de gás; 109 – haste cilíndrica; 110 – fundo arredondado; 113 – turbinas impulsoras; 114 – pás inclinadas 48°; 115 - chicanas; 201 – reator de aço inoxidável A316L; 202 – sistema de agitação; 204 - bocal; 205b – entrada de líquido; 206 – saída de líquido; 209 – carcaça cilíndrica; 210 – fundo cônico do reator; 213 - impulsor; 214 – pás com inclinação de até 60°; 215 - chicanas; 216 – pernas de sustentação; 219 – eixo dos agitadores; 220 – sensor de pressão; 221 – sensor de temperatura.

Fonte: (MONTERO, 2022).

Montero (2022) apresenta, ainda, um reator de escala pré-piloto de aço inoxidável, o qual comporta 790L. O carbonatador foi instalado em uma indústria vinícola, para tratar a corrente gasosa gerada na fermentação alcoólica - 30 a 90% de CO₂, em peso. Neste caso, as taxas de absorção chegaram até 950 L/min e, da centrifugação e secagem na solução final, foi possível obter Na₂CO₃ com pureza entre 80 e 90% - dados bastante promissores. Até a redação deste trabalho, não foram encontrados outros projetos em escalas maiores; no entanto, tendo em vista a contemporaneidade das referências utilizadas, é possível concluir que as distintas rotas CCU de NaOH estão em fase de amadurecimento, com resultados que favorecem a continuidade no desenvolvimento dessas tecnologias.

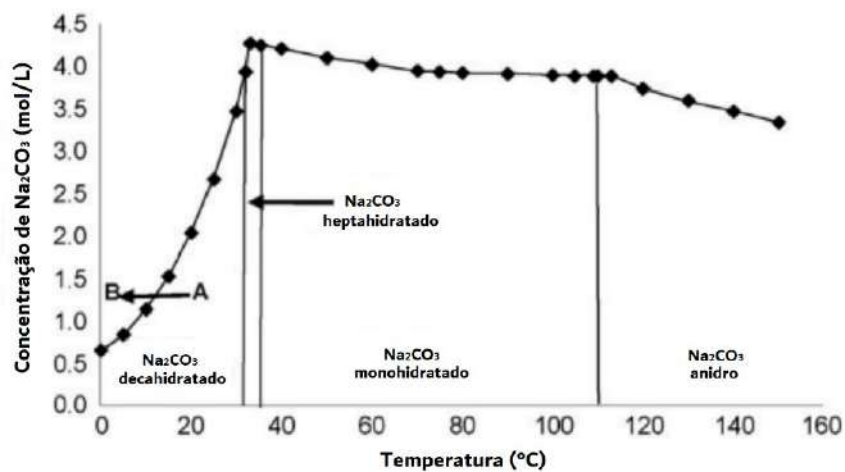
4.3.2 Cristalização e secagem

Enquanto a carbonatação visa uma absorção química eficiente do CO_2 , a cristalização e a secagem têm por objetivo atingir um requisito de interesse comercial: garantir a pureza do produto final, de modo a atender as necessidades do mercado. Uma vez realizada a captura, o carbonato de sódio é obtido em solução, e necessita ser transformado em sólido (pó) para obter valor agregado. A escolha dos equipamentos para tais etapas pode variar de acordo com as características finais desejadas para a barrilha.

O grau de hidratação dos cristais é um parâmetro importante para a etapa de cristalização (KOBE, 1948). Em baixas temperaturas, a precipitação deste sal forma, majoritariamente, uma estrutura cristalina com 10 moléculas de água por molécula de carbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Para os casos em que esta é a estrutura desejada, é possível utilizar equipamentos de simples operação, tais como tanques de decantação a baixas temperaturas.

Esta foi a opção utilizada por Li (2022) em seu projeto CCU: após a etapa de captura (membranas de contato operando a $30\text{-}50^\circ\text{C}$), o líquido de absorção é resfriado a temperaturas entre 10 e 20°C e bombeado ao cristalizador - vide Figura 30, na seção anterior. Na parte inferior desse dispositivo, há uma pequena abertura para a saída do carbonato de sódio sólido, o qual é levado para um dispositivo de secagem. Nesses tipos de cristalização, a precipitação do sal é forçada pela diminuição da sua solubilidade em água, a qual é significativamente acentuada no intervalo entre 40 e 0°C (vide Figura 33).

Figura 33: Curva de solubilidade do Na_2CO_3 em água.



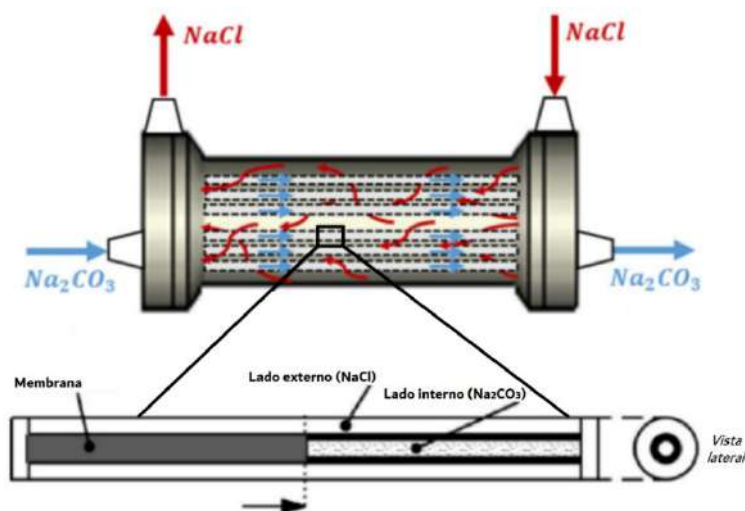
Fonte: Adaptado de (KOBE, 1948).

Além disso, Salmón (2017) propõe um mecanismo de cristalização de barrilha com base no fenômeno da osmose. Neste caso, membranas de fibra oca atuam como uma barreira não

seletiva entre a solução Na_2CO_3 - cujo soluto irá cristalizar devido à permeação de água através da membrana - e a solução osmótica de NaCl (Figura 34). O autor afirma que essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos cristalizadores convencionais, entre elas: baixo consumo de energia, *scale-up* direto (pois as membranas de contato têm design modular) e capacidade de controle independente das vazões das fases envolvidas.

Em relação aos parâmetros de processo, a concentração dos componentes ganha destaque novamente, pois influencia a força motriz que provoca o fluxo transmembrana de água. Nesse sentido, tais fluxos diminuem com maiores concentrações de carbonato de sódio e aumentam com maiores concentrações da solução osmótica, sendo que a influência do teor de NaCl demonstrou ser maior do que a do Na_2CO_3 . O autor destaca, ainda, que o fluxo de água aumenta com a temperatura (num intervalo entre 20 e 40°C), mas o coeficiente de transferência de massa diminui. Por isso, caso o objetivo seja utilizar áreas menores de membrana, as melhores condições são alta concentração de NaCl e alta temperatura de alimentação. Por outro lado, o maior desempenho do contator de membrana (o maior coeficiente de transferência de massa) é obtido nos casos de alimentação à temperatura ambiente.

Figura 34: Modo contracorrente de destilação por membrana osmótica



Fonte: Adaptado de (SALMÓN, 2017) e (YE, 2013).

A cristalização a frio, entretanto, não é capaz de produzir um sólido menos hidratado de carbonato de sódio, o qual seria mais competitivo no mercado – a indústria de vidro, por exemplo, utiliza barrilha monohidratada, a qual possui estrutura cristalina mais compacta. Assim, os hidratos formados em baixas temperaturas precisam ser calcinados para a liberação da água de hidratação. Uma forma direta de se produzir cristais menos hidratados é por evaporação do solvente. Dentre os diversos modelos de evaporadores existentes, Yusuf (2019)

utiliza chamados cristalizadores de circulação forçada em sua simulação. Eles são compostos por quatro componentes básicos: o vaso do cristalizador, que fornece a maior parte do volume exigido pelos requisitos de tempo de residência; a bomba de circulação, que fornece a energia de mistura; o trocador de calor e o equipamento de vácuo, que manipula os vapores gerados no cristalizador.

Esse é apenas um dos equipamentos possíveis para a cristalização evaporativa, operação comum na indústria. Tais equipamentos são mais dispendiosos do que as técnicas à frio em termos energéticos, e podem representar altos custos para as unidades de captura - no trabalho de Yusuf (2019), eles chegaram a 28,4% do total do processo. Todavia, ao comparar uma planta CCU contendo cristalizador de circulação forçada com uma CCS, o autor reforça a vantagem econômica da primeira: mesmo usando a técnica de cristalização mais dispendiosa dentre as citadas, o custo energético final foi consideravelmente menor do que aquele necessário para regeneração de solvente e compressão do gás na rota CCS (vide Tabela 9).

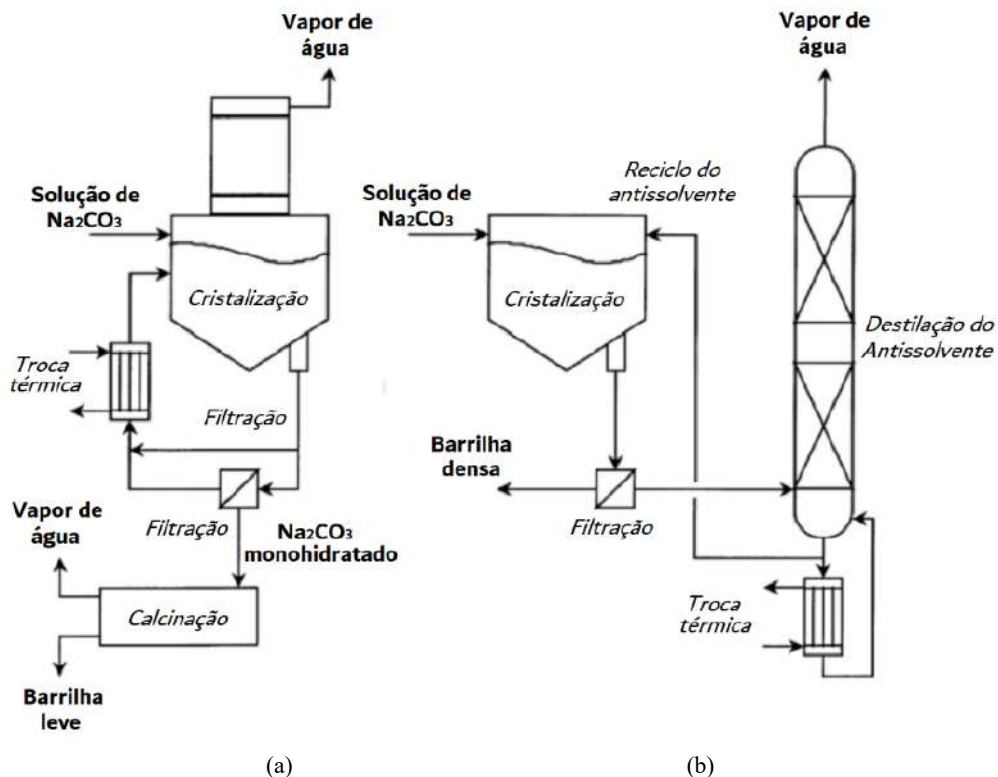
Tabela 9: Custos energéticos das rotas de NaOH e MEA, em kWh/t CO₂.

Etapa/Equipamento	Rota NaOH (CCU)	Rota MEA (CCS)
Bombas e soprador	35,07	175
Secagem	0,13	0
Cristalização	0,03	0
Compressão de CO ₂	0	98,6
Regeneração do MEA	0	231
Total	35,23	504,6

Fonte: Adaptado de (YUSUF, 2019).

Ainda, Oosterhof (2001) explica que mesmo a cristalização evaporativa não é capaz de produzir carbonato de sódio anidro, uma vez que este é formado em temperaturas acima de 109°C, enquanto o ponto de ebulição máximo de uma solução saturada de Na₂CO₃ é 105°C. Nesse caso, mais uma vez, seria necessário uma calcinação do material a 150-200°C, o que representa elevado gasto energético (vide Figura 35-a). Por isso, o autor estuda a adição de um antissolvente na etapa de cristalização, o qual é capaz de reduzir tanto a solubilidade do sal quanto a atividade da água. Tal líquido orgânico (antissolvente) precisa ter alto ponto de ebulição, a exemplo do etilenoglicol e do dietilenoglicol, visto que a cristalização continuará ocorrendo a temperaturas próximas de 100°C. Essa técnica foi avaliada para a produção de barrilha a partir de trona, mas não foi sugerida nas rotas CCU encontradas na literatura.

Figura 35: Cristalização a) convencional (calcinação do monohidrato) e b) direta, com antissolvente (regeneração do antissolvente por destilação).



Fonte: (OOSTERHOF, 2001).

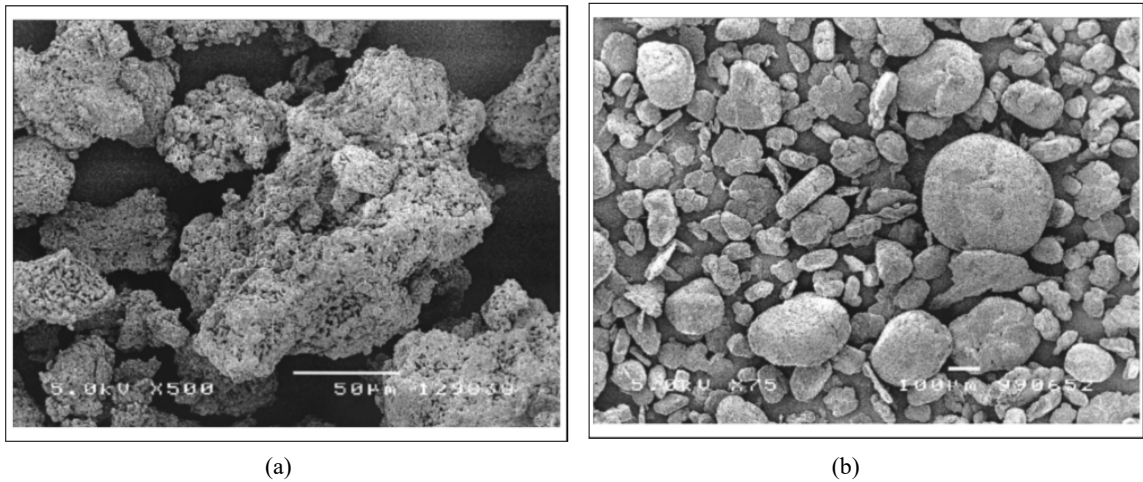
Na Figura 35, ambos os modelos de cristalização são seguidos de uma etapa de filtração. Esta é uma etapa intermediária das operações de *downstream*, que permite a separação do sobrenadante da cristalização para reciclo e do precipitado destinado à calcinação ou à secagem. Yusuf (2019) utiliza, por exemplo, tambores rotativos como referência para sua simulação. Os outros autores preditos neste trabalho não descrevem detalhes nem desta etapa, nem da secagem. No entanto, o fluxograma de processo de Meng (2022) e os exemplos do portfólio da empresa *GEA Messo* confirmam a necessidade da secagem após a cristalização, principalmente para a remoção de quantidades residuais de solvente que permanecem nos cristais. Na simulação citada, foi utilizado o secador *flash*, um dos tipos mais comuns para tal operação, que seca os cristais usando ar quente a 90°C.

O produto final, caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura e por DRX, pode apresentar algumas variações morfológicas conforme as etapas *downstream* selecionadas. As micrografias apresentadas por Oosterhof (2001) mostram que o produto formado pela calcinação de Na_2CO_3 precipitado a frio é uma barrilha leve, porosa, com densidade de aproximadamente 550 kg/m^3 (vide Figura 36-a). Já os cristais formados por cristalização direta

e em altas temperaturas são bem mais densos, podendo atingir 1550 kg/m^3 . Salmón (2017) salienta, ainda, a importância da secagem para melhor visualização das diferentes camadas na superfície do cristal, que podem ser blindadas pelo solvente (vide Figura 37).

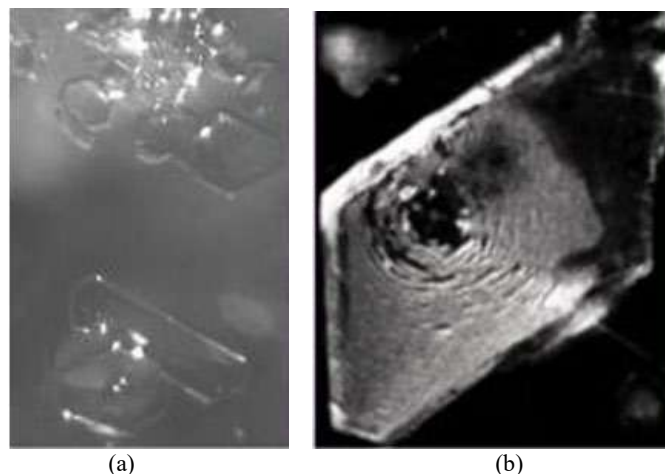
Como o Na_2CO_3 monohidratado (barrilha densa) é mais visado pela indústria de vidro, principal consumidor, as técnicas de cristalização a quente têm maior potencial na elaboração de uma planta CCU. Com a continuidade das pesquisas sobre rotas CCU via NaOH e a obtenção de dados mais robustos dos dispositivos de captura, será possível dar maior foco no desenvolvimento das etapas *downstream*, para fins de otimização do produto final.

Figura 36: Micrografia de Na_2CO_3 a) leve, calcinado, (densidade aparente 550 kg/m^3) e b) anidro, cristalizado diretamente (densidade aparente 1550 kg/m^3).



Fonte: (OOSTERHOF, 2001).

Figura 37: Micrografia de cristais de Na_2CO_3 com 16x de magnificação, a) antes e b) após secagem.



Fonte: (OOSTERHOF, 2001).

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram apresentadas tecnologias recentes de captura de carbono via absorção de NaOH, com as quais foi possível analisar os mecanismos de reação e os principais parâmetros envolvidos processo: concentrações de gás e de líquido, vazões e temperatura. Além disso, a descrição de rotas CCS e CCU permitiu uma avaliação do estágio atual em que tais estratégias tecnológicas se encontram.

Nesse sentido, observa-se uma continuidade no desenvolvimento de rotas CCS, principalmente para a captura de carbono diretamente do ar (DAC), o que tende a ser um tópico de crescente interesse por parte dos agentes envolvidos nas questões climáticas. Sendo independentes de indústrias e demais fontes estacionárias de emissão de carbono – menor restrição geográfica -, as últimas publicações sobre DAC apresentaram instalações inovadoras, inclusive com sistemas marítimos e aéreos. Para a maioria deles, a captura é promovida pela dispersão do solvente líquido em *spray*, sobre um material de preenchimento por onde é forçada a circulação do ar.

Já as rotas CCU demonstraram um maior potencial econômico ainda pouco explorado, pois os resultados das pesquisas são muito recentes e as primeiras patentes foram depositadas há menos de 8 anos. Com as simulações e os dados experimentais encontrados, pode-se concluir que a comercialização da barrilha tende a ser mais vantajosa do que sua regeneração, mesmo que sejam escolhidos cristalizadores mais dispendiosos para a obtenção de um sal monohidratado - para a indústria de vidro - ou anidro - para sabões e outros produtos de menos valor agregado. O custo reduzido (e, eventualmente, o lucro) das rotas CCU é o fator essencial para a conciliação entre vantagem competitiva e produção sustentável, visada principalmente por indústrias muito dependentes da emissão de CO₂.

Quanto às tecnologias de captura exibidas, as membranas de contato demonstraram-se mais promissoras que as colunas de absorção, não tanto pelos resultados brutos obtidos experimentalmente, mas por equiparar-se com uma coluna de dimensão cinco vezes maior que ela. A captura em regime descontínuo apresentada também destaca-se pela capacidade de operação com correntes com 99% de CO₂, mas necessita de mais dados para confirmar a eficácia da tecnologia – só há um projeto (patente) desse descrito na literatura.

Em trabalhos futuros, será possível melhor avaliar o desenvolvimento dessas tecnologias emergentes com o tempo, frente às outras rotas de captura de carbono já consolidadas. Um ponto de especial atenção, além dos vindouros resultados de pesquisas, é o acompanhamento da instalação de novas plantas CCU em escala comercial e da evolução de

patentes das rotas de NaOH em escala piloto e industrial. Junto a isso, recomenda-se um estudo econômico aprofundado do setor, para melhor conhecimento da dimensão deste em distintas regiões e da relação dos produtos CCU com os principais consumidores de barrilha: grau de aceitação, valor de mercado, desafios logísticos, oportunidades de investimento, entre outros.

6 REFERÊNCIAS

ADUAN, R. B.; VILELA, M. F.; JÚNIOR F. B. Os Grandes Ciclos Biogeoquímicos do Planeta. **Embrapa Cerrados**, v. 119, jun. 2004.

ALBRECHT, C. Google Drone Delivery to Take Wing in U.S. **The Spoon**, 23 abr. 2019. Disponível em: <https://thespoon.tech/google-drone-delivery-to-take-wing-in-u-s/>. Acesso em: 4 jun. 2022.

AMPELLI, C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. CO₂ utilization: an enabling element to move to a resource and energy-efficient chemical and fuel production. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 373, n. 20140177, fev. 2015.

ARMFIELD. UOP7 MKII Gas Absorption Column. 2021. Disponível em: <https://armfield.co.uk/product/uop7-mkii-gas-absorption-column/>. Acesso em: 3 set. 2022.

BARIN, I. **Thermochemical data of pure substances**, 3rd ed. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.

BUI, M. *et al.* Carbon capture and storage (CCS): the way forward. **Energy Environmental Science**, v. 11, p. 1062-1176, 2018.

BRUCE, D. W. *et al.* **Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials**. v.1. Croydon: CPI Group (UK) Ltd, 2018.

CAMBIER, N. **Carbon dioxide capture using sodium hydroxide solution: comparison between an absorption column and a membrane contactor**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e de Materiais), École Polytechnique de Louvain. Lovaina, 2016.

CHIVELET, J. M. Carbon Cycle and Climate: the geological perspective. **Enseñanza de las Ciencias**, v. 18, n. 1, p. 33-46, jun. 2010.

COLL, C. Carbon Capture, Use And Storage (CCUS). **United Nations Publications**. Nova York, 2022. Disponível em: <https://unece.org/sed/documents/2021/03/reports/technology-brief-carbon-capture-use-and-storage-ccus>. Acesso em: 11 mai. 2022.

DATABRIDGE MARKET RESEARCH. Global Soda Ash Market – Industry Trends and Forecast to 2028. Disponível em: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-soda-ash-market>. Acesso em: 3 jul. 2022

DEHLSSEN, J.G. P. **Sorbent emitter for direct air capture of carbon dioxide**. Depositante: Dehlsen Associates of the Pacific Limited. US 2022/0241727 A1. Depósito: 21 abr. 2022. Concessão: 4 ago. 2022.

FAIRBANKS, M. Alcalis Barrilha: Clientes Habituais Mantém Crescimento e Surgem Novos Usos, como a produção de Lítio. **Química e Derivados**, 26 mai. 2020. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/alcalis-barrilha-clientes-habituais-mantem-crescimento/>. Acesso em: 25 mai. 2022.

FAN, Q. et al. **Wet-process carbon capture device**. Depositante: Huaneng Clean Energy Research Institute. CN 214914762 U. Depósito: 31 mai. 2021. Concessão: 30 nov. 2021.

GEA GROUP. Mass Crystallization from solutions. 2022. Disponível em: https://www.gea.com/en/binaries/crystallization-solution-forced-circulation-oslo-dtb-crystallizer-gea_tcm11-34854.pdf. Acesso em: 10 out. 2022.

GLOBAL MONITORING LABORATORY. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. **Earth System Research Laboratories**, 2022a. Acesso em:

<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/monthly.html>. Acesso em: 26 nov. 2022.

GLOBAL MONITORING LABORATORY. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. **Earth System Research Laboratories**, 2022b. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 28 mar. 2022.

GOEL, M.; SHAHI, R. V.; SUDHAKAR, M. **Carbon Capture, Storage and Utilization - a Possible Climate Change Solution for Energy Industry**. v.1. Boca Raton: Chapman and Hall – CPC Press, 2019.

IEA. **Transforming Industry through CCUS**. International Energy Agency (IEA), 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/transforming-industry-through-ccus>. Acesso em: 11 mai. 2022.

IMARC GROUP. Soda Ash Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2022-2027. Disponível em: <https://www.imarcgroup.com/soda-ash-technical-material-market-report#:~:text=Market%20Overview%3A,US%24%2017.8%20Billion%20in%202021>. Acesso em: 2 jun. 2022.

INMET. Super computador do INMET tem previsão de chuva mais precisa. **Instituto Nacional de Meteorologia** - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/noticias/super-computador-do-inmet-tem-previs%C3%A3o-de-chuva-mais-precisa>. Acesso em: 2 jun. 2022.

IPCC. **Climate Change 2007: Synthesis Report**. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland: IPCC, 2007.

IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland: IPCC, 2014.

IPCC. **Climate Change: The 1990 and 1992 IPCC Assessments**. Intergovernmental Panel on Climate Change's (IPCC) First Assessment Report Overview. Geneva, Switzerland: IPCC, 1992.

JAGANNATHAN, T. *et al.* Use of drone with sodium hydroxide carriers to absorb carbon dioxide from ambient air. **Journal of Emerging Investigators**, v. 4, n. 1, p. 1-5, jun. 2021.

KANG, S.; ZHANG, Q.; SU, W. **Efficient intelligent carbon capture device**. Depositante: Guangdong Pleasant Health Environmental Protection Industry Co. LTD. CN 216062709 U. Depósito: 28 out. 2021. Concessão: 13 mar. 2022.

KOBE, K.; SHEEHY, T. Thermochemistry of sodium carbonate and its solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.40, n. 1, p. 99–102, fev. 1948.

KORDYLEWSKI, W.; SAWICKA, D.; FALKOWSKI T. Laboratory tests on the efficiency of carbon dioxide capture from gases in NaOH solutions. **Journal of Ecological Engineering**, v.14, n. 2, p.54-62, abr. 2013.

KWEKU, D. et al. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. **Journal of Scientific Research and Reports**, v. 17, n. 6, p. 1-9, fev. 2018.

LABWORX. Can a drone reduce AIR POLLUTION? **Aralab Group**, 3 out. 2021. Disponível em: <https://www.aralab.com/labworx/enviro-chat/can-a-drone-reduce-air-pollution/387>. Acesso em: 4 jun. 2022.

LI, J. et al. **Method for capturing carbon dioxide by sodium hydroxide and sodium carbonate**. Depositante: University of Science and Technology Beijing. CN 109012110 A. Depósito: 28 jun. 2018. Concessão: 18 dez. 2018.

LI, M.; HAN, S.; YIN, L. **Carbon capture and utilization device of coal/gas unit**. Depositante: Beijing Xinfores Environment Science and Tech Co LTD. CN 216367326 U. Depósito: 04 nov. 2021. Concessão: 24 abr. 2022.

LIBERT, J. P. **Carbon Capture Tower**. Depositante: Evapco Inc. WO 2020/154545 A1. Depósito: 23 jan. 2020. Concessão: 30 jul. 2020.

MAHMOUDKHANI, M.; KEITH, D. W. Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air-Thermodynamic analysis. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.3, n. 4, p. 376-384, mar. 2009.

MIKHAYLOV, A. *et al.* Global climate change and greenhouse effect. **Journal of Entrepreneurship and Sustainability Issues**, v. 7, n. 4, p. 2896-2913, jun. 2020.

MIRZA, N.; KEARNS, D. State of the Art State of the Art: CCS technologies 2022. **Global CCS Institute Publications**. 17 mai. 2020. Disponível em: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/state-of-the-art-ccs-technologies-2022/#:~:text=17th%20May%202022&text=As%20a%20result%20of%20the,transport%20costs%20and%20storage%20options>. Acesso em: 25 jul. 2022.

MMA. Efeito estufa e aquecimento global. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global.html>. Acesso em: 25 mai. 2022.

MONTERO, J. A. L. **CO₂ Capture using alkaline media for the preparation of sodium carbonate**. Depositante: Universidad de Castilla La Mancha. WO 2022/101294 A1. Depósito: 10 nov. 2021. Concessão: 19 mai. 2022.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. Novo recorde de temperatura no Ártico faz soar alerta sobre mudança climática. **ONU Brasil**, 15 dez. 2021. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/165379-novo-recorde-de-temperatura-no-artico-faz-soar-alerta-sobre-mudanca-climatica>. Acesso em: 17 mai. 2022.

NASA. Global Climate Change. Vitals signals of the planet. (2021). Disponível em: <https://climate.nasa.gov/faq/12/whats-the-difference-between-climate-change-and-global-warming/>. Acesso em 26 no. 2021.

NASA. Goddard Institute for Space Studies. GISS Surface Temperature Analysis (v4). Global Annual Mean Surface Air Temperature Change based on Land and Ocean Data. (2022). Disponível em: https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v4/. Acesso em 26 nov. 2022.

NORTH, G. R. Climate and Climate Change: Greenhouse Effect. **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**, v. 2, p. 80-86, 2015.

NUNES, S.K.S. **Tratamento de água de produção de petróleo visando o aproveitamento na obtenção de barrilha**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

OLIVEIRA, C. C. N. **Potencial Técnico e Econômico da Aplicação de Rotas de Captura de Carbono em Processos Industriais Brasileiros**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

OLLILA, A. The Greenhouse Effect Definition. **Physical Science International Journal**, v.23, n. PSIJ.51152, p. 1-5, ago. 2019.

OOSTERHOF, H.; WITKAMP, G.J.; VAN ROSMALEN G. M. Antisolvent Crystallization of Anhydrous Sodium Carbonate at Atmospheric Conditions. **AIChE Journal**, v. 47, n. 3, p. 602-608, 2001.

OOSTERHOF, H.; WITKAMP, G.J.; VAN ROSMALEN G. M. Evaporative crystallization of anhydrous sodium carbonate at atmospheric conditions. **AIChE Journal**, v. 47, n. 10, p. 2220-2225, 2001.

OOSTERHOF, H.; WITKAMP, G.J.; VAN ROSMALEN G. M. Some antisolvents for crystallization of sodium carbonate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 155, n. 2, p. 219-227, 1999.

PANT, D. *et al.* **Advances in Carbon Capture and Utilization**, 1st ed. Singapura: Springer Nature Singapore Private Limited, 2021.

PERSISTENCE MARKET RESEARCH. Soda Ash Market. 2019. Disponível em: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/soda-ash-market.asp>. Acesso em: 1 jun. 2022.

POLARIS MARKET RESEARCH. Soda Ash Market Share, Size, Trends, Industry Analysis Report. Disponível em: <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/global-soda-ash-market>. Acesso em: 3 jun. 2022.

REICHLER, D. E. Anthropogenic alterations to the global carbon cycle and climate change. Em: **The Global Carbon Cycle and Climate Change**. Elsevier Inc., 2020, p. 209-251.

ROCHA H. R. ciclo do carbono. Em: **As relações entre a vegetação e o meio físico no Cerrado Pé-de-Gigante**. Embrapa, 2005. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1024705/1/2005CL003.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2022.

ROMÁN, M. Carbon capture and storage in developing countries: A comparison of Brazil, South Africa and India. **Global Environmental Change**, v. 21, n. 2, p. 391-401, 2011.

SALMÓN, I. R.; CAMBIER, N.; LUIS P. CO₂ capture by alkaline solution for carbonate production: A comparison between a packed column and a membrane contactor. **Applied Sciences** (Switzerland), v. 8, n. 6, jun. 2018.

SALMÓN, I. R.; JANSSENS, R.; LUIS P. Mass and heat transfer study in osmotic membrane distillation-crystallization for CO₂ valorization as sodium carbonate. **Separation and Purification Technology**, v. 176, p. 173-183, jan. 2017.

SHIM, J. G. *et al.* Experimental study on capture of carbon dioxide and production of sodium bicarbonate from sodium hydroxide. **Environmental Engineering Research**, v. 21, n. 3, p. 297-303, 2016.

SHOCKWAVE CO₂. Carbon Capture Utilization or Sequestration. Disponível em: <https://www.shockwaveco2.com/technologies/ccus/>. Acesso em: 3 set. 2022.

SIGMA ALDRICH. Sodium carbonate (17). Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/sodiumcarbonate10599497198>. Acesso em: 1 ago. 2022.

SINGH, H. *et al.* Capturing carbon dioxide from air by using Sodium hydroxide (CO₂ Trapper). **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 5, n. 4, p. 870-876, 2018.

STOLAROFF, J. K.; KEITH, D.W.; LOWRY, G.V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 2728-2735, 2008.

STYRING, P.; JANSEN D. **Carbon Capture and Utilization in the green economy**. 1st ed. Sheffield, United Kingdom: Centre for Low Carbon Futures, 2011.

TACFERT. The major raw materials used and the quantum of Turicorin Alkali Chemicals and Fertilizers Limited. 2021. Disponível em: <https://www.tacfert.in/about-us/raw-materials/>. Acesso em: 19 ago. 2022.

TATA CHEMICALS EUROPE. Carbon Capture & Utilisation. 2022. Disponível em: <https://www.tatachemicalseurope.com/about-us/carbon-capture-utilisation>. Acesso em: 20 ago. 2022.

TRADING ECONOMICS. Soda ash market. Disponível em: <https://tradingeconomics.com/commodity/soda-ash>. Acesso em: 2 jun. 2022.

UNFCCC. The Paris Agreement. **United Nations Framework Convention on Climate Change** (UNFCCC). Disponível em: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Acesso em: 28 mai. 2022.

USIQUÍMICA. Barrilha e seu uso em processos industriais e domésticos. 2021. Disponível em: <https://usiquimica.com.br/blog/barrilha-e-seu-uso-em-processos-industriais-e-domesticos/>. Acesso em: 2 jun. 2022.

VALER, M. M. M. **Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology**, 1st ed. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing Limited, 2010.

WATSON, A.J; SCHUSTER, U; SHUTLER, J.D. et al. Revised estimates of ocean-atmosphere CO₂ flux are consistent with ocean carbon inventory. **Nat Commun** 11, 4422 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18203-3>

YE, W. *et al.* Membrane crystallization of sodium carbonate for carbon dioxide recovery: Effect of impurities on the crystal morphology. **Crystal Growth and Design**, v. 13, n. 6, p. 2362-2372, 2013.

YOO, M.; HAN, S. J.; WEE, J. H. Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 512-519, 2013.

YUSUF, A. *et al.* CO₂ utilization from power plant: A comparative techno-economic assessment of soda ash production and scrubbing by monoethanolamine. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, n. 117760, jul. 2019.

ZHONG, W.; HAIGH, J. D. The greenhouse effect and carbon dioxide. **Weather**, v. 68, n. 4, p. 100-105, abr. 2013

ZUKOWSKI, D. Carbon Capture Breakthrough in India Converts CO₂ Into Baking Powder. **EcoWatch**, 3 jan. 2017. Disponível em: <https://www.ecowatch.com/carbon-capture-india-baking-soda-2177070984.html>. Acesso em: 4 ago. 2022.